

541
Ф-505

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КИНЕТИКА

*Методические указания
и контрольные задания для студентов очной формы обучения
специальностей 110200, 110300, 330200, 090300, 210200*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2003

Министерство образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В.Плеханова
(технический университет)

Кафедра общей и физической химии

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КИНЕТИКА

*Методические указания
и контрольные задания для студентов очной формы обучения
специальностей 110200, 110300, 330200, 090300, 210200*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2003

УДК 541.1.076 (075.83)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КИНЕТИКА: Методические указания и контрольные задания / Санкт-Петербургский горный ин-т. Сост.: И.А.Лиодов, М.М.Ульянова. СПб, 2003. 40 с.

Методические указания содержат краткий теоретический материал, примеры решения типовых задач и задачи по различным разделам химической кинетики.

Методические указания и контрольные задания предназначены для студентов очной формы обучения специальностей 110200 «Металлургия цветных металлов», 110300 «Теплофизика, автоматизация и экология промышленных печей», 330200 «Инженерная защита окружающей среды», 090300 «Обогащение полезных ископаемых», 210200 «Автоматизация технологических процессов и производств (в металлургии)».

Табл.4. Библиогр.: 3 назв.

Научный редактор проф. *Д.Э.Чиркст*

© Санкт-Петербургский горный институт им. Г.В.Плеханова, 2003 г.

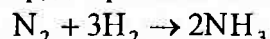
ВВЕДЕНИЕ

Кинетикой химических реакций называется учение о скоростях и механизме реакций. В кинетике рассматриваются факторы, определяющие скорости реакций, а также промежуточные состояния, при помощи которых достигается конечный результат. Знание кинетических характеристик реакций и процессов необходимо для расчетов аппаратуры химической, металлургической и других отраслей промышленности.

Химическая кинетика имеет большое научное значение, т.к. она дает наиболее общие методы выяснения механизма реакций, т.е. того, как отдельные столкновения и элементарные акты, включающие образование молекул, атомов, радикалов и ионов, совершаясь одновременно или последовательно, образуют в своей совокупности необходимый процесс.

1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Скоростью ν химической реакции называется изменение концентрации участвующих в ней веществ, в единицу времени. Например, для реакции синтеза аммиака



величина скорости имеет отрицательный или положительный знак в зависимости от того, исчезает или образуется вещество в ходе данной реакции.

$$\nu = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{dn_{\text{H}_2}}{3dt} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{2dt}, \text{ моль/с,} \quad (1)$$

где n - количество моль вещества, t - время, с.

Отсюда
$$\nu = \frac{dn_i}{v_i dt}, \text{ моль/с} \quad (2)$$

Для реакций, протекающих в объеме V

$$\nu = \frac{dn_i}{v_i V dt}, \text{ моль/с л,} \quad (3)$$

где v_i - стехиометрические коэффициенты; $v_i > 0$ для исходных веществ; $v_i < 0$ для продуктов реакции.

Для гетерогенных реакций, протекающих на поверхности S :

$$v = \frac{dn_i}{v_i S dt}, \text{ моль/с м}^2 \quad (4)$$

Таким образом, по скорости изменения концентрации только одного из реагирующих веществ можно определить скорость изменения концентрации остальных реагентов.

Скорость химической реакции зависит от температуры, концентрации реагирующих веществ, от давления, степени дисперсности, от присутствия в системе катализатора. Порядком реакции называется сумма показателей степеней, с которыми входят концентрации в опытное кинетическое уравнение. Общий порядок реакции $\nu A + \nu B \rightarrow$ Продукты равен:

$$n_{\text{общ}} = n_A + n_B \quad (5)$$

при этом значения n_A и n_B равны стехиометрическим коэффициентам в самой медленной, лимитирующей стадии реакции.

Гульдбергом и Вааге (1864-1867) был сформулирован закон формальной кинетики (закон действующих масс), по которому скорость одностадийной реакции $\nu A + \nu B \rightarrow$ Продукты определяется выражением

$$v = k C^{\nu_A} A C^{\nu_B} B, \quad (6)$$

где k - константа скорости одностадийной реакции. Физический смысл константы: она равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. k зависит от температуры и не зависит от концентрации и времени.

Часто реакции, подчиняющиеся простым кинетическим уравнениям, бывают нулевого, первого, второго и третьего порядков. В действительности, реакции третьего порядка встречаются весьма редко, а более высоких порядков – вообще не наблюдаются. На основании вида стехиометрического уравнения реакции еще нельзя сделать заключения о действительном механизме реакции.

Каким путем можно установить порядок реакции? Наиболее общим методом для этого является установление зависимости концентрации от времени при постоянной температуре. В реакции нулевого порядка скорость не зависит от концентрации, т.е. постоянна:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k. \quad (7)$$

Примером таких реакций могут служить реакции, идущие на поверхности катализатора, реакции, медленно протекающие в концентрированных растворах.

Для реакций первого порядка, например, процессов разложения, кристаллизации, растворения, адсорбции, реакций радиоактивного распада $A \rightarrow \text{Продукты}$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc. \quad (8)$$

Чтобы получить зависимость концентрации от времени, следует проинтегрировать это уравнение, разделив переменные в пределах от $c = c_0$ при $t = t_0$ и до текущих значений c и t :

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt. \quad (9)$$

Отсюда

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (10)$$

или

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (11)$$

График зависимости $\ln c$ от t представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $(-k)$. Из уравнения (11) следует, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность время^{-1} .

Для характеристики реакций часто используют период полупревращения $t_{1/2}$, т.е. время, в течение которого реагирует

половина исходного вещества. Очевидно, для реакций первого порядка:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (12)$$

Для двух промежуточных значений c_1 при t_1 и c_2 при t_2

$$k = \frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (13)$$

Если обозначить через c_0 начальную концентрацию реагирующего вещества, через x - его количество, прореагировавшее за время t в единице объема, то

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}. \quad (14)$$

Для реакций второго порядка, если реагенты имеют одинаковые концентрации, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (15)$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt. \quad (16)$$

Отсюда следует, что для реакции второго порядка наблюдается линейная зависимость в координатах $1/c - t$. При этом время полупревращения зависит от начальной концентрации:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (17)$$

Пусть в реакции второго порядка



принимают участие два вещества, начальные концентрации которых различны и равны a и b . Если к моменту времени t в единице объема прореагируют количества этих веществ, равные x , то скорость реакции выражается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x). \quad (18)$$

Интегрирование уравнения (18) в пределах от $x=0$ до x при $t=t$ дает

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (19)$$

размерность: (концентрация)⁻¹ · (время)⁻¹.

Для элементарной реакции третьего порядка $3A \rightarrow$ Продукты или $A + B + C \rightarrow$ Продукты, если начальные концентрации реагентов одинаковы, дифференциальные формы кинетического уравнения имеют вид

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3, \quad (20)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x), \quad (21)$$

а интегральные формы кинетического уравнения будут

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right), \quad (22)$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(c_0 - x)^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (23)$$

Как видно, константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность (время)⁻¹ · (концентрация)⁻². Линейная зависимость наблюдается в координатах $1/c^2 - t$.

Соответственно, выражение для периода полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (24)$$

Вообще для реакций n порядка

$$t_{1/2} = \frac{const}{c^{n-1}}. \quad (25)$$

Подобные соотношения иногда используют для определения порядка реакции.

1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

1.1.1. Метод подстановки

Этот метод заключается в подстановке экспериментальных данных по зависимости $c = f(t)$ в соответствующее кинетическое уравнение (11, 13, 19, 23). В ходе реакции должно сохраняться (в пределах допустимых ошибок) постоянство константы для любых двух экспериментальных точек. Если постоянство константы не наблюдается при использовании любых из указанных выше уравнений, это означает, что реакция имеет не одну, а несколько лимитирующих стадий. Наложение последних друг на друга может привести к дробному порядку реакции.

1.1.2. Графический метод

Порядок реакции можно установить, если графически определить, какая функция от концентрации линейно зависит от времени (см. ур. (11), (16), (22)) с наименьшим среднеарифметическим отклонением.

При большом разбросе точек на всех графиках $c=f(t)$, $1/c=f(t)$, $1/c^2=f(t)$ предпочтение отдается тому из них, где, во-первых, наблюдается равномерный разброс точек по обе стороны от прямой, а, во-вторых, дисперсия σ^2 минимальна.

1.1.3. Метод периода полупревращения

В общем виде при одинаковых начальных концентрация период полупревращения равен:

$$t_{1/2} = \left(\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} \right) \cdot \frac{1}{c_0^{n-1}}. \quad (26)$$

Это уравнение можно использовать для реакций n -го порядка при любом значении n , кроме $n=1$.

$$\lg t_{1/2} = \lg k - (n-1) \lg c_0. \quad (27)$$

Отсюда видно, что тангенс угла наклона прямой, выражающей зависимость $\lg t_{1/2}$ от $\lg c_0$, равен $-(n-1)$. Если известны только две точки зависимости, то

$$n = \frac{\lg \frac{t_{1/2}'}{t_{1/2}''}}{\lg \frac{c_0'}{c_0''}} + 1. \quad (28)$$

Этим методом можно определить также и дробный порядок реакции при наличии нескольких лимитирующих стадий.

1.1.4. Метод Вант-Гоффа

Для медленно текущих реакций в первые моменты времени, когда $t \rightarrow 0$, можно считать, что

$$v = k \cdot c_0^n. \quad (29)$$

Тогда для двух опытов с разными начальными концентрациями имеем:

$$v_1 = k \cdot (c_{0,1})^n; \quad (30)$$

$$v_2 = k \cdot (c_{0,2})^n; \quad (31)$$

откуда после логарифмирования получаем

$$n = \frac{\lg(v_1/v_2)}{\lg(c_{0,1}/c_{0,2})}. \quad (32)$$

1.1.5. Метод избытка

Для реакций, скорость которых зависит от концентрации нескольких компонентов, вычисляют частный порядок по данному компоненту, считая, что концентрация остальных веществ в ходе реакции, взятых в избытке, постоянна.

Если реакцию $A + B \rightarrow \text{Продукты}$ проводить сначала в условиях, когда концентрация исходного вещества В по сравнению с А избыточна, т. е. $c_B \gg c_A$, ее можно ввести в постоянный коэффициент. Тогда кинетическое уравнение для скорости реакции будет

$$v = k' c_A^m, \quad (33)$$

где

$$k' = kc_B^{n_B} \quad (34)$$

Затем проводят реакцию при избытке вещества А по сравнению с В. Аналогично определяют частный порядок реакции по веществу В n_B . Сумма таких частных порядков $n_A + n_B$ дает полный порядок реакции n .

1.2. ЗАДАЧИ

1.1. При термическом разложении N_2O , происходящем по реакции $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$, при двух различных начальных концентрациях $(C_0)_1 = 0,0225$ моль/л и $(C_0)_2 = 0,0162$ моль/л получена следующая зависимость концентрации от времени $(C_t)_i$:

t, с	3	5	10	15	20	25	30
$(C_t)_1$, моль/л	0,0158	0,0132	0,0093	0,0072	0,0059	0,0050	0,0043
$(C_t)_2$, моль/л	0,0124	0,0107	0,0080	0,0064	0,0053	0,0046	0,0040

Определить порядок реакции всеми методами. *Ответ:* $n = 2$

1.2. При температуре $310^\circ C$ гидрид мышьяка (газ) разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода по реакции $AsH_{3(r)} \rightarrow As_{(r)} + 1,5H_{2(r)}$. В течение реакции давление в системе меняется следующим образом:

t, ч	0	5,5	6,5	8,0
p, мм рт.ст.	733,30	805,78	818,11	835,34

Определить константу скорости реакции. *Ответ:* $k = 4 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$

1.3. При смешении эквимолекулярных количеств CO и Cl_2 происходит реакция $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$, и давление в сосуде изменяется следующим образом:

t, мин	0	5	10	15	20
p, мм рт.ст.	724	675	622	584	551

Найти константу скорости реакции и определить ее порядок.

Ответ: $k = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1} \cdot (\text{мм рт. ст.})^{-1}$; $n = 2$

1.4. При $pH \sim 5$ и $t = 25^\circ C$ пероксид водорода реагирует с гидросульфат-ионом по уравнению $H_2O_2 + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + S_4O_6^{2-}$ и скорость этой реакции не зависит от величины pH. Учитывая стехиометрические соотношения компонентов, найти порядок и

константу скорости химической реакции, если $C_0(\text{H}_2\text{O}_2)=0,0368$ моль/л; $C_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})=0,0204$ моль/л, а концентрация тиосульфат-иона во времени изменялась следующим образом:

t , мин	16	36	43	52
$C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot 10^{-3}$, моль/л	10,3	5,18	4,16	3,13

Ответ: $n = 2$, $k = 0,0299$ л/(моль · с)

1.5. Разложение N_2O_5 происходит по реакции первого порядка $2\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. При $t=40^\circ\text{C}$ установлено, что объем выделяющегося кислорода изменяется во времени следующим образом ($P=1$ атм.):

t , мин	0	20	40	60	80	100	∞
$V(\text{O}_2)$, см ³	0	11,4	19,9	23,9	27,2	29,5	34,75

Найти константу скорости реакции и период полупревращения.

Ответ: $k = 3,2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹; $t_{1/2} = 36$ мин

1.6. Определить порядок реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ по следующим данным:

T , К	Общее давление p_0 , мм рт.ст.	$t_{1/2}$, с
1008	4,0	196
	8,0	135
946	4,5	1330
	8,0	1038

Ответ: $n=1,5$

1.7. Некоторое вещество А смешали в равных количествах с веществами В и С. По истечении 1000 с половина вещества А прореагировала. Сколько останется вещества А по истечении 2000 с, если соответствующая реакция: а) нулевого, б) первого, в) второго, г) третьего порядка. Ответ: а) 100 %; б) 25 %; в) 33,3 %; г) 38 %

1.8. Окисление FeCl_2 бертолетовой солью в солянокислой среде протекает как реакция третьего порядка $6\text{FeCl}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. При $t=25^\circ\text{C}$ константа скорости этой реакции $k=1$ моль²/(л²·мин). Определить, какова будет концентрация FeCl_2 через 1,5 ч от начала реакции, если исходные концентрации всех веществ одинаковы и равны 0,2 моль/л. Ответ: 0,07 моль/л

1.9. Реакция второго порядка, для которой $C_A=C_B$, за 10 мин протекает на 25%. Определить, сколько времени потребуется, чтобы при той же температуре реакция прошла на 50%. *Ответ:* 30 мин

1.10. Взаимодействие персульфата калия с иодидом калия протекает по уравнению реакции $K_2S_2O_8+2KI\rightarrow 2K_2SO_4+I_2$. Для изучения скорости этой реакции выделяющийся йод титруют раствором тиосульфата натрия: $I_2+2Na_2S_2O_3\rightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$. На 25 мл пробы за разные промежутки времени пошли следующие количества 0,1 н раствора тиосульфата натрия:

t , мин	9	20	75	∞
$V(Na_2S_2O_3)$, мл	4,52	7,80	14,19	20,05

Определить порядок и константу скорости реакции. *Ответ:* $n = 2$; $k=0,4$ л (мин · моль)⁻¹

1.11. При восстановлении оксида железа (II) водородом при заданной температуре по реакции $FeO+H_2\rightarrow H_2O+Fe$ давление водорода во времени менялось следующим образом:

t , мин	0	10	20	30	40
$p(H_2)$, атм.	1,20	1,13	1,10	1,09	1,08

Определить порядок реакции по водороду и константу скорости реакции. *Ответ:* $n = 1$; $k = 0,004$ (мин)⁻¹

1.12. Смешали эквимолекулярные количества вещества А и В, в результате чего произошла реакция $A+B\rightarrow D$. Через 1 ч оказалось, что прореагировало 75 % вещества А. Сколько вещества А останется в растворе через 2 ч, если: а) реакция имеет первый порядок по А и нулевой по В; б) первый порядок по обоим веществам? *Ответ:* а) 6,31 %; б) 14,3 %

1.13. Было найдено, что в некоторой реакции при изменении начальной концентрации с 0,502 до 1,007 моль/л период полупревращения уменьшается с 51 до 26 с. Каков порядок этой реакции и чему равна ее константа скорости? *Ответ:* $k = 0,0383$ л/(моль·с); $n = 2$,

1.14. Восстановление оксида цинка оксидом углерода (II) протекает по реакции $ZnO+CO\rightarrow CO_2+Zn$. Во времени концентрация CO меняется следующим образом:

t , мин	0	5	10	15	35
$w(CO)$, %	100	87	80	75	73

Определить константу скорости реакции и порядок по CO. *Ответ:* $k = 1,34 \text{ мин}^{-1}$; $n = 2$

1.15. Газообразный гептен способен полимеризоваться. В двух опытах падение давления газообразного гептена во времени (полимер - не газообразное вещество) составило соответственно:

Номер опыта	t , мин	$p(\text{C}_5\text{H}_{10})$, мм рт.ст.
1	0	720
	3	693
2	0	300
	4,8	283

Определить константу скорости и порядок реакции. *Ответ:* $n = 1$, $k = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$

1.16. Металлическая медь растворяется в персульфате аммония по следующему уравнению реакции: $\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Во времени концентрация сульфата меди увеличивалась следующим образом:

t , мин	5	10	15	25
$C(\text{CuSO}_4)$, моль/л	0,0100	0,0200	0,0298	0,0480

Определить константу скорости реакции, если реакция протекает по первому порядку, а исходная концентрация персульфата аммония равна 0,219 моль/л. *Ответ:* $k = 9,68 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$

1.17. Газообразный водород при температуре 310°C реагирует в закрытом сосуде с расплавленной серой с образованием сероводорода. Образующийся сероводород поглощается раствором щелочи. Определить константу скорости, если известно изменение во времени давления водорода:

t , ч	0	24	36	72
$p(\text{H}_2)$, атм.	0,956	0,651	0,541	0,295

Ответ: $k = 16,05 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$

1.18. Найдено, что для реакции $2\text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$ объем выделившегося азота во времени изменяется следующим образом:

t , ч	4	6	22	∞
$V(\text{N}_2)$, мл	10	13	26	28,5

Определить порядок реакции и константу ее скорости. *Ответ:* $n = 1$; $k = 0,11 \text{ ч}^{-1}$

1.19. Персульфат калия и иодид калия реагируют друг с другом по реакции $K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow I_2 + 2K_2SO_4$. Выделяющийся йод оттитровывается 0,1 н раствором тиосульфата натрия $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$. Расход тиосульфата натрия на оттитровывание каждых 25 мл раствора при температуре 298 К во времени меняется следующим образом:

t , мин	9	16	32	∞
$V(Na_2S_2O_3)$, мл	4,52	6,85	10,20	20,05

Определить порядок реакции и константу ее скорости. *Ответ:* $n = 2$, $k = 0,4$ л (г-экв · мин)⁻¹

1.20. Окислительный обжиг сфалерита основан на реакции $ZnS + 1,5O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$. При температуре 750°C парциальное давление кислорода в реакционной смеси меняется следующим образом:

t , мин	0	2	3	4
$p(O_2)$, атм.	1,15	0,87	0,76	0,70

Определить константу скорости реакции при этой температуре и порядок реакции. *Ответ:* $k = 0,133$ мин⁻¹; $n = 1$

1.21. В основе процесса восстановления глета угарным газом лежит реакция $PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$. Угарный газ взят в большом избытке и за процессом следят по количеству образующегося углекислого газа:

t , мин	0	2	3	4
$V(CO_2)$, мл	0,37	0,48	0,56	0,62

На основании этих данных определить константу скорости реакции и ее порядок. *Ответ:* $n = 2$; $k = 0,295$ (мин · мл)⁻¹

1.22. При исследовании термического распада арсина, протекающего при температуре 350°C, по реакции $2AsH_3(g) \rightarrow 2As(s) + 3H_2(g)$, обнаружена следующая зависимость изменения общего давления в системе во времени:

t , ч	0	4,33	16,0	25,5	37,66	44,75
$P_{общ}$, мм рт.ст.	392	403	436,5	453,5	480,5	488,5

Определить порядок реакции и константу скорости. *Ответ:* $n = 1$; $k = 1,52 \cdot 10^{-2}$ ч⁻¹

1.23. Исследовали кинетику разложения аммиака на вольфрамовой нити. При температуре 1100°C было найдено, что время, необходимое для разложения половины всего количества аммиака, зависит от начального давления аммиака следующим образом (N_2 и H_2 вначале отсутствуют):

P , мм рт.ст.	265	130	58
$t_{1/2}$, мин	7,6	3,7	1,7

Определить порядок реакции и константу скорости. *Ответ:* $n = 0$; $k = 17,3 \text{ мин}^{-1} \cdot (\text{мм рт. ст.})$

1.24. Окислительный обжиг галенита протекает по реакции $PbS + 1,5O_2 \rightarrow PbO + SO_2$. При температуре около 800°C парциальное давление кислорода меняется следующим образом:

t , мин	0	2	3	4
$p(O_2)$, мм рт. ст.	437	330,6	288,8	266

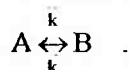
Определить порядок и константу скорости реакции. *Ответ:* $n = 1$; $k = 0,134 \text{ мин}^{-1}$

2. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Большинство реакций являются сложными и состоят из нескольких элементарных стадий. При рассмотрении кинетики сложных реакций делается допущение о независимом протекании элементарных стадий, т. е. что величина константы элементарной химической реакции не зависит от того, протекают ли в данной системе одновременно другие элементарные реакции. Как показывают расчетные и опытные данные, указанное допущение оправдывается в подавляющем числе реакций, с которыми приходится встречаться на практике.

2.1. Двусторонние (обратимые) реакции

Двусторонние реакции первого порядка состоят из прямой и обратной элементарных реакций первого порядка:



Если начальные концентрации компонентов a и b , то уравнение скорости имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \bar{k}(a-x) - \bar{k}(b+x). \quad (35)$$

После интегрирования получаем

$$\bar{k} + \bar{k} = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}, \quad (36)$$

где

$$A = \frac{\bar{k}a - \bar{k}b}{\bar{k} + \bar{k}}. \quad (37)$$

Так как при равновесии $\vec{v} = \vec{0}$, то

$$K_p = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{b+x_\infty}{a-x_\infty}, \quad (38)$$

где x_∞ - максимальное изменение концентрации обоих веществ, которое находят из опыта через достаточно большой промежуток времени после начала реакции, когда система достигает равновесного состояния.

Если в начальный момент времени $t=0$ вещество В отсутствует, то

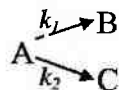
$$A = \frac{\bar{k} \cdot a}{\bar{k} + \bar{k}}, \quad (39)$$

$$K_p = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{x_\infty}{a-x_\infty}. \quad (40)$$

Совместное решение системы из трех уравнений (36), (37) и (38) или (36), (39) и (40) позволяет порознь определить \bar{k} и \bar{k} .

2.2. Параллельные реакции первого порядка

Параллельные реакции протекают в нескольких направлениях. Для двух односторонних реакций 1-го порядка



Скорость первой и второй реакций не зависят друг от друга:

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x); \quad (41)$$

$$v_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x), \quad (42)$$

где x_1 и x_2 - количество вещества, прореагировавшее за время t по первой и второй реакциям в единице объема соответственно.

Общее количество вещества А, исчезнувшее к моменту времени t в единице объема, равно сумме убыли этого вещества в параллельных реакциях:

$$x = x_1 + x_2; \quad dx = dx_1 + dx_2. \quad (43)$$

Общая скорость параллельной реакции равна сумме скоростей отдельных параллельных реакций

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = k(a - x), \quad (44)$$

$$\text{т.е.} \quad k = k_1 + k_2. \quad (45)$$

В результате деления уравнения (41) на (42), получаем

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}. \quad (46)$$

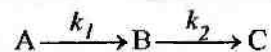
Интегрируя, получаем

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}, \quad (47)$$

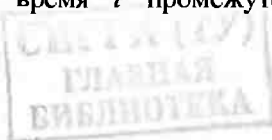
т. е. концентрация продуктов реакции в любой момент времени пропорциональна соответствующим константам скорости.

2.3. Последовательные реакции первого порядка

Рассмотрим реакцию, состоящую из двух последовательных стадий первого порядка:



Обозначим через a начальную концентрацию вещества А; через x - его концентрацию, прореагировавшую за время t ; через y - концентрацию прореагировавшего за время t промежуточного



вещества В, т.е. концентрацию образовавшегося вещества С. Тогда в момент времени t концентрации исходного, промежуточного вещества и продукта будут соответственно равны:

$$c_A = a - x; c_B = x - y; c_C = y.$$

Скорость первой реакции:

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \text{ и } x = a(1 - e^{-k_1 t}). \quad (48)$$

Скорость образования продукта реакции:

$$v_2 = \frac{dy}{dt} = k_2(x - y) \quad (49)$$

Подставляя в уравнение (49) значение x из уравнения (48), получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{dy}{dt} + k_2 \cdot y = k_2 \cdot a(1 - e^{-k_1 t}).$$

Решение этого дифференциального уравнения дает:

$$y = c_c = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right); \quad (50)$$

$$x - y = c_B = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right). \quad (51)$$

Как следует из уравнения (51), при $t = 0$ $c_B = 0$ и при $t = \infty$ $c_B = 0$, т.е. на кинетической кривой $[B] = f(t)$ для промежуточного вещества В должен быть максимум. Координаты этого максимума (t_{\max}, c_B^{\max}) легко определяются из условия $(dc_B/dt)_{\max} = 0$.

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \gamma}{(\gamma - 1)k_1}, \quad (52)$$

где $\gamma = k_2/k_1$.

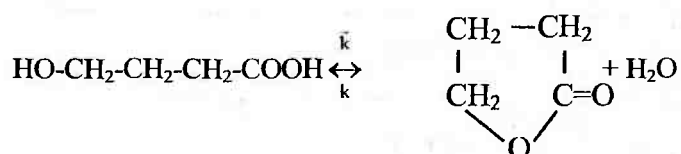
Времени t_{\max} отвечает максимальная концентрация промежуточного вещества В:

$$c_B^{\max} = \frac{a}{\gamma - 1} \left(\gamma^{\frac{1}{\gamma - 1}} - \gamma^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \right). \quad (53)$$

При $k_1 \ll k_2$, $\gamma \rightarrow \infty$, т.е. медленной первой стадии, $c_B^{\max} = a/\gamma$;
 при $k_1 \gg k_2$, $\gamma \rightarrow 0$, т.е. медленной второй стадии, $c_B^{\max} = a$; при
 $k_1 = k_2$ $c_B^{\max} = a/e$.

2.4. Пример

Реакция образования лактона γ -оксимасляной кислоты является обратимой реакцией первого порядка



В таблице приведены данные по кинетике превращения γ -оксимасляной кислоты в лактон при 25°C и начальной концентрации кислоты 0,1823 моль/л.

t , мин	0	21	50	65	80
концентрация лактона x , моль/л	-	0,0241	0,0499	0,0610	0,0708
t , мин		100	160	47ч	60ч
концентрация лактона x , моль/л		0,0811	0,0900	0,1328	0,1328

Рассчитать константы скорости прямой и обратной реакций.

Решение. Из таблицы видно, что через 47 часов было достигнуто равновесие при равновесной концентрации лактона $\bar{x} = 0,1328$ моль/л. Следовательно, равновесная концентрация кислоты $0,1823 - 0,1328 = 0,0495$ моль/л; константа равновесия

$$K_{\text{равн}} = \frac{0,1328}{0,0495} = 2,68.$$

По уравнению (36) вычисляем $\bar{k} + \bar{k}$ для различных промежутков времени.

t , мин	$\bar{k} + \bar{k}$ (мин ⁻¹)
21	$\frac{1}{21} \ln \frac{0,1328}{0,1087} = 0,00953$
50	$\frac{1}{50} \ln \frac{0,1328}{0,0828} = 0,00940$
65	$\frac{1}{65} \ln \frac{0,1328}{0,0829} = 0,00943$
80	$\frac{1}{80} \ln \frac{0,1328}{0,0718} = 0,00950$
100	$\frac{1}{100} \ln \frac{0,1328}{0,517} = 0,00945$
160	$\frac{1}{160} \ln \frac{0,1328}{0,0293} = 0,00943$

$$(\bar{k} + \bar{k})_{\text{ср}} = 0,00945 \text{ мин}^{-1}$$

Зная $K_{\text{равн}}$ и сумму констант скоростей, рассчитаем константы скорости прямой и обратной реакций:

$$\bar{k} = K_{\text{равн}} \bar{k} = 2,68 \bar{k}; \quad 3,68 \bar{k} = 0,00945$$

$$\bar{k} = 0,00254 \text{ мин}^{-1}, \quad \bar{k} = 0,00685 \text{ мин}^{-1}.$$

2.5. Задачи на сложные реакции

2.1. Превращение роданида аммония NH_4CNS в тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ - обратимая мономолекулярная реакция. Рассчитайте константу скорости прямой и обратной реакций при 425 К, используя следующие данные:

t , мин	0	5	12	19	28	38
степень превращения, % (NH_4CNS)	2,0	3,8	6,2	6,1	8,2	10,4
t , мин	48	60	78	80	∞	
степень превращения, % (NH_4CNS)	12,3	13,5	14,5	21,2	21,2	

Ответ: $\bar{k} = 0,00314 \text{ мин}^{-1}$; $\bar{k} = 0,0104 \text{ мин}^{-1}$; $K=0,302$

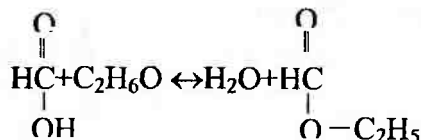
2.2. При смешении раствор содержал 73,2 % этилового спирта, 0,677 моль/л НСООН и 0,0261 % НСІ (вода не учитывается). Для исследования кинетики реакции образования этилформиата при 298 К отбирали в различное время пробы объемом 5 мл и оттитровывали Ва(ОН)₂. Результаты титрования приведены в таблице:

<i>t</i> , мин	0	50	100	160	290	∞
<i>V</i> , мл	43,52	40,40	37,75	35,10	31,09	24,28

Вычислить константы образования \bar{k} и разложения \bar{k} этилформиата в этом растворе и константу равновесия обратимой реакции K , если концентрации воды, этанола и НСІ постоянны.

Ответ: $K=0,792$; $\bar{k} = 0,001705 \text{ мин}^{-1}$; $\bar{k} = 0,002151 \text{ мин}^{-1}$

2.3. Образование этилового эфира муравьиной кислоты при 303 К протекает по уравнению реакции первого порядка



Были получены следующие результаты:

<i>t</i> , мин	0	1700	10000	14000	20000	40000
<i>V</i> кислоты, см ³	29,44	28,59	24,77	23,05	21,28	16,80

Концентрацию кислоты определяли титрованием. Константа обратной реакции $\bar{k} = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. Концентрация продукта прямой реакции в начальный момент равна 0. Определить константу прямой реакции. Ответ: $\bar{k} = 1,495 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$

2.4. Для реакции между метилиодидом и раствором диметилпаратолуидина в нитробензоле получены следующие данные:

<i>t</i> , мин	10,2	26,5	36,0	78,0
<i>x/c</i> ₀	0,175	0,343	0,402	0,523

Константа равновесия реакции равна 69,8. Начальные концентрации обоих реагентов равны 0,05 моль/л, продукт в процессе реакции

отводится. Определите кинетическое уравнение, описывающее кинетическую кривую, и рассчитайте константу скорости реакции.

Ответ: $n = 2$; $k = 0,412 \text{ л(моль} \cdot \text{мин)}^{-1}$

2.5. Реакция термического крекинга нефти относится к консеквативной реакции, причем бензин является промежуточным продуктом, распадающимся на газообразные вещества. Определите максимальную концентрацию бензина и время ее достижения при крекинге 1 т нефти, если при 673 К константа образования бензина $k_1 = 0,283 \text{ ч}^{-1}$, а константа распада бензина $k_2 = 0,102 \text{ ч}^{-1}$. Ответ: $[B_{\text{max}}] = 595 \text{ кг}$, $t_{\text{max}} = 5,67 \text{ ч}$.

2.6. Покажите, что для реакций $A \xrightarrow{k_1} B$; $A \xrightarrow{k_2} C$ время, за которое образуется половина вещества В (по сравнению с его количеством при $t \rightarrow \infty$), и время, за которое образуется половина количества С, одинаковы, хотя константы k_1 и k_2 имеют разные значения.

Ответ: $t_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_2} \left[\ln \frac{a}{2} - \ln \left(\frac{a}{2} - \frac{x_1}{2} \cdot \frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) \right]$;

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$$

2.7. Определить периоды полураспада $RaB(Pb^{210})$ и $RaC(Bi^{210})$, связанные генетическим рядом $RaB \xrightarrow{(t_{1/2})_1} RaC \xrightarrow{(t_{1/2})_2} RaC'$, если существует зависимость изменения концентрации радиоактивных ядер RaB от времени:

Число ядер $N(RaB)$	100	70	50	34	17	5	4	2,5
t , мин	0	10	20	40	50	80	90	100

и время, при котором концентрации накопленных RaC , RaC' будут максимальны, $t_{\text{max}} = 35$ мин. (Опыт проводили с чистыми ядрами RaB). Ответ: $k_{\text{эф}} = 0,035 \text{ мин}^{-1}$ (через 35 мин $C_{RaC'} = C_{RaB \text{исх}}$)

2.8. Для реакции $2A + B \rightarrow D$, протекающий по схеме $2A + B \rightarrow C$; $C + A \rightarrow D$, рассчитайте стационарную концентрацию вещества С. Совпадет ли эта концентрация с максимальной концентрацией вещества С? Рассчитайте массу вещества В, расходуемого в момент, когда концентрация вещества С достигнет

95 % от стационарной, если $[A]_0 = [B]_0$, $t=0$ и $k_2 = 25k_1$. Сколько вещества D образуется к этому времени? Определите время, за которое будет получено 95 % вещества C от стационарного, если

$[A]_0 = 0,02$ моль/л и $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/с. *Ответ:* $[C]_{\text{стац}} = \frac{[A][B]}{25}$;

$t_{\text{max}} = 7,45$ мин; $[C]_{\text{стац}} = [C]_{\text{max}}$; $\frac{v_C}{v_D} = \frac{k_1[A][B]}{k_2[C]} - 1 = \infty - 1$, при

$t \rightarrow 0$;

$[A] = [A_0]$; $[B] = [B_0]$; $[C] \rightarrow 0$ последовательные;

$$[A] = \frac{[A_0] - [B_0] - [B]}{3}$$

2.9. Составьте кинетические уравнения, если реакция

протекает по следующему механизму: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$; $B + C \xrightarrow{k_3} D$.

Покажите, что при невысоких давлениях реакция может протекать по первому порядку, а при низких давлениях - по второму порядку.

Ответ: $v = k_3 k_1 \frac{[A][C]}{k_2 + k_3 [C]}$;

2.10. В герметический сосуд вместимостью 1 см^3 заключен 1 г радия. Каково будет давление радона при 0°C при наступлении векового равновесия, если $k_1 = 1,37 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. *Ответ:* $P = 66,73 \text{ Па}$

2.11. Радон распадается, превращаясь в RaA, который испытывает α -распад. Рассчитайте время t_{max} , по истечении которого накопится максимальное количество RaA, если в начале был чистый радон. Рассчитайте максимальное количество RaA (в граммах), если начальное количество радона занимает при нормальных условиях объем $0,65 \text{ см}^3$ и $t_{1/2} = 3,82$ дня и $t_{1/2} = 3,05$ мин. Определите число атомов радона и RaA через 5 ч. *Ответ:* $k_2 = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$;

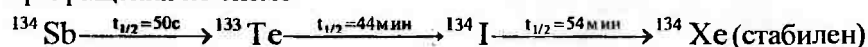
$$t_{\max} = 1979,51 \text{ с}; \quad k_1 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}; \quad [\text{RaA}]_{\max} = 7,22 \cdot 10^{-11} \text{ г};$$

$$[\text{Rn}]_{t=5} = 3,41 \cdot 10^{14}; \quad [\text{RaA}] = 1,93 \cdot 10^{11} \text{ атомов.}$$

2.12. Радиоизотоп ^{118}Cd испытывает превращения по схеме
 $^{118}\text{Cd} \xrightarrow{t_{1/2}=30 \text{ мин}} ^{118}\text{In} \xrightarrow{t_{1/2}=4,5 \text{ мин}} ^{118}\text{Sn}$ (стабилен)

Считая, что в начальный момент времени препарат содержал 0,1 г только первого радиоизотопа, определите: а) массу стабильного изотопа через 1 ч; б) во сколько раз уменьшится активность данного препарата через 1 ч. *Ответ:* $m(\text{Sn}^{118}) = 0,07 \text{ г}$

2.13. Изотоп ^{134}Sb испытывает β -радиоактивные превращения по схеме



Определить относительное число ядер ^{134}Te и ^{134}I через 1 ч, полагая, что в начальный момент препарат содержит только первый изотоп. *Ответ:* $N_{\text{Te}} / N_{\text{Sb}} = 0,396$; $N_{\text{I}} / N_{\text{Sb}} = 0,6$

2.14. Определить константы скоростей прямой и обратной реакций $\text{транс-СНCl=CHCl} \leftrightarrow \text{цис-СНCl=CHCl}$ при 573 К на основании данных о концентрации транс-СНCl=CHCl к моменту времени t :

$t, \text{ с}$	0	600	1080	∞
$c, \%$	95	82,88	75,24	41,89

Ответ: $\bar{k} = 2,41 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $\bar{k} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

2.15. Для обратимой реакции $\text{A} \xrightleftharpoons[k]{\bar{k}} \text{B}$ начальные концентрации веществ А и В: $[\text{A}]_0 = 1,33 \cdot 10^4 \text{ Па}$ и $[\text{B}]_0 = 0$. Через 10 мин после начала реакции $[\text{A}]_0 = 5,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$ и $[\text{B}]_0 = 8,0 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Определите $[\text{A}]$ через 20 и 40 мин после начала реакции, если $\bar{k} / \bar{k} = 3$. *Ответ:* $\bar{k} = 0,12 \text{ мин}^{-1}$; $\bar{k} = 0,04 \text{ мин}^{-1}$

2.16. В системе идут две параллельные реакции по уравнениям: $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\bar{k}_1} \text{C}$; $\text{B} \xrightarrow{\bar{k}_2} \text{D}$. Исходные концентрации веществ А и В равны $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 1,33 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Ниже приведена зависимость давления от времени:

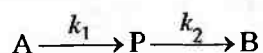
$t, \text{с}$	0	20	40	60	90	120
$\Delta P, \text{Па}$	0	213	427	640	960	1226

В момент времени, когда $\Delta P = 5,2 \cdot 10^3 \text{ Па}$, реакция была приостановлена. При этом $[B] = 3,7 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Определите k_1 и k_2 .

Ответ: $k_1 = 6,25 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$; $k_2 = 16,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

2.6. Многовариантная задача

Последовательная реакция первого порядка протекает по схеме:



При 298 К удельная скорость реакции $A \rightarrow P$ равна k_1 , а реакции $P \rightarrow B$ k_2 . Начальная концентрация исходного вещества $[A]_0$.

Вычислить:

1. Коэффициенты максимума кривой $[P] = f(t)$ (максимальную концентрацию промежуточного продукта P и время ее достижения);
2. Время достижения τ_1 концентрации исходного вещества $[A]_1$;
3. Концентрации $[P]$ и $[B]$ в момент времени t_1 ;
4. Время, за которое концентрация промежуточного вещества станет равной $[P]_1$;
5. Координаты точек перегиба кривой $[B] = f(t)$;
6. Точку пересечения кривых $[A] = f(t)$ и $[P] = f(t)$;
7. На основании полученных данных построить график $[P] = f(t)$.

Таблица 1

№ варианта	$[A]_0$, моль/л	$[A]_1$, моль/л	$[P]_1$, моль/л	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹
1	1	0,001	0,01	0,1	0,05
2	1	0,02	0,01	0,1	0,05
3	1	0,0015	0,01	0,1	0,05
4	1	0,002	0,01	0,1	0,05
5	1,5	0,001	0,01	0,1	0,05
6	2	0,001	0,02	0,1	0,05
7	2	0,001	0,015	0,1	0,05
8	2	0,001	0,012	0,1	0,05
9	1,5	0,015	0,02	0,1	0,05
10	1,5	0,015	0,01	0,1	0,05
11	1,5	0,015	0,015	0,1	0,05
12	1,5	0,015	0,012	0,1	0,05
13	1	0,001	0,01	0,12	0,07
14	1	0,001	0,02	0,12	0,07
15	1	0,001	0,015	0,12	0,07
16	1	0,001	0,10	0,1	0,07
17	2	0,002	0,02	0,12	0,05
18	2	0,002	0,02	0,12	0,05
19	1	0,001	0,01	0,12	0,12

3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Зависимость скорости гомогенной реакции от температуры приближенно выражается правилом Я. Вант-Гоффа, согласно которому при увеличении температуры на 10° скорость химических реакций возрастает в 2-4 раза.

Правилу Я. Вант-Гоффа можно придать математическое выражение:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (54)$$

где k_1 и k_2 - константы скорости при температурах T_2 и T_1 соответственно; γ - температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), который обычно изменяется в пределах $2 \div 4$.

Более точно и теоретически обоснованно зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением С. Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (55)$$

где E_A - энергия активации, A - постоянная (предэкспоненциальный множитель). В логарифмической форме уравнение имеет вид:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}. \quad (56)$$

На графике в координатах $\ln k - 1/T$ опытные точки располагаются на прямой линии с угловым коэффициентом, равным $-E_A/R$. Отсюда можно рассчитать E_A .

Энергию активации можно определить, зная константы скорости лишь при двух температурах, по уравнению

$$E_A = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (57)$$

Сравнивая уравнения (54) и (57), получаем связь между энергией активации E_A и температурным коэффициентом γ :

$$E_A = \frac{RT_2T_1}{10} \cdot \ln \gamma. \quad (58)$$

3.1. Примеры решения задач

Пример 1. В присутствии ионов CN^- бензальдегид превращается в бензоил. Определите энергию активации этого превращения, если известны следующие данные:

T, K	313,2	323,1	333,2
$k, \text{мин}^{-1}$	0,026	0,048	0,089

Решение. Находим энергию активации по уравнению (57)

Для 313,2 и 323,1 К.

$$E_A = \frac{8,31 \cdot 313,2 \cdot 323,1}{9,9} \cdot \ln \frac{0,089}{0,026} = 58,8 \text{ кДж/моль}$$

Для 333,2 и 323,1 К

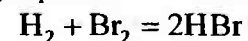
$$E_A = \frac{8,31 \cdot 333,2 \cdot 323,1}{10,1} \cdot \ln \frac{0,089}{0,048} = 54,6 \text{ кДж/моль}$$

Для 313,2 и 333,2 К

$$E_A = \frac{8,31 \cdot 313,2 \cdot 333,2}{20} \cdot \ln \frac{0,089}{0,026} = 60,0 \text{ кДж/моль}$$

$$E_A^{\text{ср}} = \frac{58,8 + 54,6 + 60,0}{3} = 57,8 \text{ кДж/моль}$$

Пример 2. По значениям констант скоростей реакции при двух температурах определите энергию активации, константу скорости при температуре T_3 , температурный коэффициент скорости и количество вещества, израсходованное за время t , если начальные концентрации равны C_0 . Учтите, что порядок реакции и молекулярность совпадают.



$$T_1 = 574,5 \text{ К}$$

$$k_1 = 0,0856 \text{ л/(моль·мин)}$$

$$T_2 = 497,2 \text{ К}$$

$$k_2 = 0,00036 \text{ л/(моль·мин)}$$

$$T_3 = 483,2 \text{ К}$$

$$t = 60 \text{ мин}$$

$$c_0 = 0,09 \text{ моль/л}$$

Решение. По уравнению (57) рассчитаем энергию активации данной реакции:

$$E_A = \frac{8,31 \cdot 497,2 \cdot 574,5}{497,2 - 574,5} \cdot \ln \frac{0,00036}{0,0856} = 168,01 \text{ кДж/моль}$$

Считая, что в небольшом температурном интервале E_A постоянна, определим k_3 , используя рассчитанную величину E_A :

$$\ln \frac{k_3}{k_2} = \frac{E_A(T_3 - T_2)}{RT_3 T_2} ;$$

$$\ln \frac{k_3}{0,00036} = \frac{168010 \cdot (483,2 - 497,2)}{8,31 \cdot 483,2 \cdot 497,2},$$

откуда $k_3 = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$

Температурный коэффициент определим по уравнению (54)

$$\frac{0,00036}{0,0856} = \gamma^{(497,2 - 574,5)/10}$$

$$\gamma = 2,03 .$$

Поскольку изучаемая реакция второго порядка, запишем выражение для константы скорости через степень превращения:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{c_0(c_0 - x)},$$

откуда $x = \frac{k_{T_3} t c_0^2}{1 + k_{T_3} t c_0}$.

$$x = \frac{1,11 \cdot 10^{-4} \cdot 60 \cdot 0,09^2}{1 + 1,11 \cdot 10^{-4} \cdot 60 \cdot 0,09} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таблица 2

№	Реакция	T ₁ , К	K ₁ , л/(моль·мин)	T ₂ , К	K ₂ , л/(моль·мин)	T ₃ , К	τ, мин	C ₀ , моль/л
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,0
2	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
4	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	456,9	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
5	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	628,4	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
6	$2NO \rightarrow N_2 + O_2$	1525,	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
7	$2NO_2 \rightarrow 2N_2 + O_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
8	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$	298,2	0,00203	288,2	$0,475 \cdot 10^{-3}$	338,2	32	0,93
9	$PH_3 \rightarrow P(r) + 3/2H_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
10	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$	552,2	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593,2	$0,132 \cdot 10^{-2}$	688,2	35	2,5
11.	$KClO_2 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$ $KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67
12	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
13.	$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$	655,0	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745,0	$67,6 \cdot 10^{-2}$	698,2	104,5	0,8
14	$C_2H_5ONa + CH_3I$ $\rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
15.	$CH_2OHCH_2Cl + KOH \rightarrow$ $CH_2(OH)_2CH_2 + KCl$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
16	$CH_3COOH + H_2O \rightarrow$ $HCl + CH_2OHCOOH$	353,2	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403,2	0,00237	423,2	26	0,50

Таблица 2 (продолжение)

№	Реакция	T ₁ , К	K ₁ , л/(моль·мин)	T ₂ , К	K ₂ , л/(моль·ми)	T ₃ , К	τ, мин	C ₀ , моль/л
17.	$CH_3CO_2C_2H_5 + NaOH \rightarrow$ $C_2H_5OH + CH_3CO_2Na$	2,307	282,6	318,1	21,65	343,2	15	0,95
18	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O$ $\rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$	$0,653 \cdot 10^{-3}$	298,2	308,2	$1,663 \cdot 10^{-3}$	313,2	25	1,60
19.	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O$ $\rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$	$16,09 \cdot 10^{-3}$	298,2	308,2	$37,84 \cdot 10^{-3}$	323,2	80	2,96
20	$CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O \rightarrow$ $CH_3CO_2H + C_2H_5OH$	$2,056 \cdot 10^{-5}$	273,2	313,2	$109,4 \cdot 10^{-5}$	298,2	67	3,55

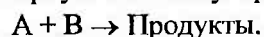
3.2. Ответы на многовариантные задачи.

№ варианта	E_A , кДж/моль	k_3 , л/(моль мин)	γ	C_{X_3} , моль/л
1	166,672	0,0488	2,001	0,00465
2	167,87	0,0188	1,65	1,695
3	214,267	0,1148	1,69	1,556
4	88,213	0.1209	1,39	1,976
5	192,603	39,79	1,603	1,868
6	219,168	13638,6	1,148	2,83
7	265,714	53,138	1,32	1,7497
8	103,8	0,287	4,274	0,832
9	326,764	0,0788	1,567	0,7359
10	204,366	0,402	2,117	2,431
11	64,265	1238,09	2,445	1,67
12	98,153	0,00235	3,697	1,718
13	218,6	0,0635	1,714	0,673
14	95,570	0,295	4,003	0,626
15	83,765	1,256	2,910	0,918
16	110,421	0,011	2,545	0,064
17	47,148	79,724	1,88	0,949
18	71,441	0.00259	2,547	0,150
19	65,355	0,123	2,352	2,862
20	70,694	0,000289	2,701	0,221

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

4.1. Теория активных столкновений

Теория активных столкновений ТАС (С. Аррепиус) основана на том, что химическое взаимодействие осуществляется только при столкновении активных частиц, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированы в пространстве друг относительно друга функциональными группами. Чтобы произошла реакция, частицы в момент столкновения должны обладать некоторым минимальным избытком энергии активации. При подсчете числа столкновений нужно учитывать эффективный диаметр молекул σ . Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию:



При столкновении неодинаковых молекул константа скорости рассчитывается по уравнению:

$$k_{1,2} = \pi \sigma^2 \bar{v}_{1,2} N_A e^{-E_A/RT}, \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}, \quad (59)$$

где $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, м; N_A - число Авогадро; \bar{v} - средняя скорость движения частиц относительно друг друга, м/с.

$$\bar{v}_{1,2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \cdot 10^3, \quad (60)$$

где M_1 и M_2 - соответственно молекулярные массы 1^й и 2^й молекул, г/моль.

При столкновении одинаковых частиц выражение скорости можно получить из уравнения (60). Учитывая, что $M_1 = M_2$, относительная скорость молекул одного вида равна:

$$\bar{v}_{1,1} = 4 \cdot \sqrt{\frac{RT \cdot 10^3}{\pi M}}. \quad (61)$$

Во избежании двойного счета числа столкновений их число из уравнения (59) следует разделить на два:

$$k_{1,1} = \frac{1}{2} \pi \sigma^2 \bar{v}_{1,1} N_A e^{-E_A/RT}, \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}. \quad (62)$$

Несовпадение экспериментальных и теоретических значений констант скорости обычно объясняют тем, что часть столкновений молекул, имеющих необходимую энергию активации, не приводит к успеху в виду столкновений молекул с неактивными частицами. Доля столкновений, приводящая к конечному результату, учитывается так называемым стерическим фактором p , т.е.

$$k_{\text{эксп}} = p k_{\text{теор}}. \quad (63)$$

Стерический фактор в большинстве случаев характеризует вероятность определенного геометрического расположения частиц при столкновении.

4.2. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Теория активированного комплекса (ТАК) или переходного состояния основана на том, что элементарный акт взаимодействия молекул состоит в постепенной перестройке химических связей, при которой начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний.

Согласно ТАК константу скорости определяем по уравнению

$$k = \chi \frac{K_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT}, \text{ с}^{-1} \quad (64)$$

χ - трансмиссионный коэффициент, обычно принимаемый равным единице; $K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - постоянная Планка; ΔS^\ddagger - энтропия, ΔH^\ddagger - энтальпия активации, которая связана с энергией активации соотношением:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT. \quad (65)$$

Предэкспоненциальный множитель в уравнении (55)

$$A = \frac{K_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R}. \quad (66)$$

Пример. Разложение иодида водорода является бимолекулярной реакцией, энергия активации которой 184,8 кДж/моль. Реакция протекает при 566,2 К. Диаметр молекулы иодида водорода HI, вычисленный по вязкости, равен $3,5 \cdot 10^{-10}$ м. Определить константу скорости при 566,2 К.

Решение.

Среднюю скорость реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ определим по уравнению (61)

$$\bar{v} = 4 \sqrt{\frac{8,31 \cdot 566,2 \cdot 10^3}{3,14 \cdot 128}} = 433 \text{ м/с}$$

Тогда

$$k = \frac{1}{2} 3,14 (3,5 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 433 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} e^{-\frac{184800}{8,31 \cdot 566,2}} =$$
$$= 4,45 \cdot 10^{-10}, \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

4.3. Многовариантные задачи на ТАС

Химическая реакция протекает на условиях, указанных в таблице (3). Определить с помощью теории столкновения ту кинетическую характеристику реакции, которая отсутствует в соответствующем варианте.

Таблица 3

№	Реакция	T, K	$k, \text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$	$E_A,$ кДж/моль	ρ	$\sigma_{\text{ср}}, \text{м}$	Ответ
1.	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	327	$1,81 \cdot 10^{-3}$	111,2	0,019	?	$3,12 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
2.	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	700	?	165,44	0,47	$2 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^5$ $\text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$
3.	$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$ (в этиловом спирте)	291	$4,96 \cdot 10^{-7}$?	0,8	$2,64 \cdot 10^{-10}$ $2,74 \cdot 10^{-10}$	61 кДж
4.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	787	$1,77 \cdot 10^{-5}$?	0,05	$2 \cdot 10^{-10}$ $2 \cdot 10^{-10}$	177,6 кДж
5.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I} + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7\text{NHI}$	333	$2,75 \cdot 10^{-6}$	90,953	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_1 = \sigma_2$	$7,84 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
6.	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	1440,2	?	100,32	1	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$4,39 \cdot 10^{-8}$ $\text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$

Таблица 3 (продолжение)

№	Реакция	T, K	$k, \text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$	$E_A,$ кДж/моль	ρ	$\sigma_{\text{ср}}, \text{м}$	Ответ
7.	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	627	$1,81 \cdot 10^{-3}$	7	0,019	$3,55 \cdot 10^{-10}$	109,5 кДж
8.	$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	384	?	91,86	1	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$ $\text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$
9.	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	716	?	186,43	1	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$1,38 \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$
10.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	277,5	$2,19 \cdot 10^{-16}$ $\text{м молекул}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$?	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-10}$	109,46 кДж/моль
11.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \rightarrow$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ в ацетоне	333	?	50,32	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$\sigma_1 = \sigma_2 = 5 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{-11}$ $\text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$

4.4. Многовариантные задачи на ТАК

Для реакции (табл. 4) известны константы скорости при различных температурах. Рассчитайте:

- энергию активации;
- энтальпию активации;
- предэкспоненциальный множитель;
- энтропию активации;
- температурный коэффициент скорости реакции.

Таблица 4

№	Реакция	T, K	k, c ⁻¹
1	$N_2O \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$	273,1	$7,87 \cdot 10^{-7}$
		288,1	$1,05 \cdot 10^{-5}$
		298,1	$3,38 \cdot 10^{-5}$
		308,1	$1,35 \cdot 10^{-4}$
		313,1	$2,47 \cdot 10^{-4}$
		318,1	$4,98 \cdot 10^{-4}$
2	$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	750	$4,54 \cdot 10^{-3}$
		760	$7,19 \cdot 10^{-3}$
		770	$1,13 \cdot 10^{-2}$
		780	$1,74 \cdot 10^{-2}$
		790	$2,67 \cdot 10^{-2}$
		800	$4,14 \cdot 10^{-2}$
3	$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	298,2	$3,46 \cdot 10^{-5}$
		308,2	$1,46 \cdot 10^{-4}$
		318,2	$4,98 \cdot 10^{-4}$
		328,2	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		338,2	$4,87 \cdot 10^{-3}$
4	$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	300	$3,29 \cdot 10^5$
		310	$6,65 \cdot 10^6$
		320	$1,26 \cdot 10^7$
		330	$2,40 \cdot 10^7$
		340	$4,30 \cdot 10^{7e}$
		350	$7,45 \cdot 10^7$
5	Гидролиз (CH ₂) ₆ CCl ₂ в 80% этаноле	273	$1,06 \cdot 10^{-5}$
		298	$3,19 \cdot 10^{-4}$
		308	$9,86 \cdot 10^{-4}$
		318	$2,92 \cdot 10^{-3}$

№	Реакция	T, K	k, c ⁻¹
6	Разложение ацетодикарбоксильной кислоты в водном растворе	273,2	2,46 · 10 ⁻⁵
		293,2	47,5 · 10 ⁻⁵
		333,2	5480 · 10 ⁻⁵
7	цикло-(CH ₃ CHO) ₃ → 3CH ₃ CHO	500	5,175 · 10 ⁻⁵
		510	1,238 · 10 ⁻⁴
		520	2,345 · 10 ⁻⁴
		530	6,455 · 10 ⁻⁴
		540	1,404 · 10 ⁻³
		550	2,994 · 10 ⁻³

Ответы на многовариантную задачу 4.3.

№ варианта	E _а , кДж/моль	A, c ⁻¹	ΔS [‡] , Дж/(моль·К)	γ
1	103,0	3,9 · 10 ¹³	7,06 (T=298)	3,22
2	228,3	3,69 · 10 ¹³	-1,09 (T=750)	1,55
3	103,6	4,96 · 10 ¹³	9,03 (T=298,2)	3,47
4	54,9	1,21 · 10 ¹⁶	-128,38 (T=300)	1,87
5	89,7	1,33 · 10 ¹²	-21,09 (T=298)	3,89
6	97,36	1,07 · 10 ¹⁴	15,52 (T=293,2)	4,39
7	187,6	2,10 · 10 ¹⁵	35,87 (T=500)	2,27

5. РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, М., Высшая школа, 1988
2. Краснов К.С., Физическая химия, М., Высшая школа, 1982
3. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М., Высшая школа, 1991

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА	3
1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ.....	8
1.1.1. Метод подстановки.....	8
1.1.2. Графический метод.....	8
1.1.3. Метод периода полупревращения.....	8
1.1.4. Метод Вант-Гоффа.....	9
1.1.5. Метод избытка.....	9
1.2. ЗАДАЧИ.....	10
2. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ	15
2.1. Двусторонние (обратимые) реакции.....	15
2.2. Параллельные реакции первого порядка.....	16
2.3. Последовательные реакции первого порядка.....	17
2.4. Пример.....	19
2.5. Задачи на сложные реакции.....	20
2.6. Многовариантная задача.....	25
3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ	26
3.1. Примеры решения задач.....	27
3.2. Ответы на многовариантные задачи.....	32
4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	33
4.1. Теория активных столкновений.....	33
4.2. Теория активированного комплекса.....	34
4.4. Многовариантные задачи на ТАК.....	38
5. РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	39

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КИНЕТИКА**

*Методические указания и контрольные задания
для студентов очной формы обучения
специальностей 110200, 110300, 330200, 090300, 210200*

Составители: И.А. Дибров, М.М. Ульянова

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.02

Подписано к печати 27.06.03. Формат 60х84/16.
Бум. для копировальной техники. Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 2,3.
Усл. кр.-отт. 2,3. Уч.-изд. л. 2. Тираж 300 экз. Заказ 328. С 126.

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В.Плеханова
РИЦ Санкт-Петербургского государственного горного института
Адрес института и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2