

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 13.01.2022 13:33:28

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

1

**А. М. Иванов
С. Д. Пожидаева**

**ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИЧЕСКУЮ КИНЕТИКУ
СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Учебное пособие

Курск 2018

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

А. М. Иванов, С. Д. Пожидаева

**ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИЧЕСКУЮ КИНЕТИКУ
СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Учебное пособие

Утверждено Учебно-методическим советом Юго-Западного
государственного университета

Курск 2018

УДК 66(075.8)541.124/128 (071.8)

ББК Г 54 я 7

И 20

Рецензенты:

Доктор фармацевтических наук, завкафедрой общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет», профессор Е. В. Будко

Доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры физики и нанотехнологий Курского государственного университета И. А.Ключиков

И 20 **Иванов А.М.**

Введение в практическую кинетику сложных химических реакций: учеб. пособие / А. М. Иванов, С. Д. Пожидаева ; Юго-Зап.гос.ун-т. - Курск, 2018. – 158 с. Библиогр.: с. ISBN 978 -

Учебное пособие соответствует Государственному образовательному стандарту направления 18.03.01, 18.04.01- «Химическая технология». Приведено описание наиболее устойчивых приемов изучения кинетики, примеры обработки результатов экспериментов и полученных характеристик, кинетических уравнений, методов обработки кинетических кривых, примеры использования этих приемов.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология», а также аспирантов по направлению 04.06.01 «Химические науки», профиль 02.00.04 «Физическая химия»

УДК66(075.8)541.124/128 (071.8)

ББК Г 542 я 7

ISBN

© «Юго-Западный государственный университет», 2018

Иванов А.М., Пожидаева С.Д.,
2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ВВЕДЕНИЕ	10
Глава 1. НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ	13
1.1. Почему большинство химических реакций являются многостадийными и в этом плане сложными?	13
1.2. Место протекания химической реакции или стадии сложного процесса	16
1.3 Учет фазового состояния системы	17
1.4. Понятие о замкнутых и открытых системах	18
1.5. Скорость химической реакции	18
1.6. Наиболее простые варианты записи скорости процесса	21
1.7. Кинетические кривые и уравнения кинетических кривых. Кинетические уравнения. Общий вид	21
1.8. Составление кинетических уравнений для элементарных химических реакций. Молекулярность реакции	24
1.9. Сложные реакции, описываемые одним кинетическим уравнением	25
1.10. Порядок реакции и его смысл	26
1.11. Константа скорости реакции	29
1.12. Глубина протекания химического превращения и ее использование в записи кинетических уравнений	31
1.13 Конверсия и селективность по продукту	33
Задания к практической и самостоятельной работе по разделу	34
Перечень вопросов для предварительного ознакомления	35
Примеры задач с решениями	36
Задания для работы под контролем преподавателя	37
Задания для индивидуальной самостоятельной работы	39
Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ И ИХ АНАМОРФОЗ ИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ	44
2.1. Реакции нулевого порядка	44
2.2. Необратимые реакции первого порядка	45
2.3. Необратимые реакции второго порядка	49
Реакция типа $A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$ при $[A_1]_0 \neq [A_2]_0$	49

Реакция типа $A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$ при $[A_1]_0 = [A_2]_0$	50
Реакции типа $2A \rightarrow D_1 + \dots$ и $aA \rightarrow D_1 + \dots$	51
2.4. Реакции третьего порядка	52
2.5. Один из распространенных и используемых на практике вариантов реакций n-го порядка	52
Задания к практической и самостоятельной работе по разделу	54
Перечень вопросов для предварительного ознакомления	55
Примеры задач с решениями	56
Задания для работы под контролем преподавателя	57
Задания для индивидуальной самостоятельной работы	61
Глава 3. НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИЙ ПРОСТЫХ ТИПОВ	66
3.1. Методы определения порядка реакции с одним исходным реагентом	66
3.1.1. Дифференциальный метод определения	66
3.1.2. Дифференциальный метод определения концентрационного (истинного) порядка	67
3.1.3. Интегральный метод обработки данных	69
3.1.4. Нахождение общего порядка реакции, исходя из сравнения времени достижения определенных наперед заданных степеней превращения	69
3.1.5. Нахождение общего порядка реакции, исходя из сопоставления времени достижения определенной степени превращения реагента при различных начальных концентрациях его	70
3.2. Определение порядка реакций, в которых принимают участие несколько реагентов	71
3.2.1. Сведение реакции с несколькими исходными веществами к реакции с формально одним исходным реагентом	71
3.2.2. Одна из разновидностей дифференциального метода определения частных порядков	73
3.2.3. Определение порядка реакции, исходя из связи времени достижения определенной степени превращения и начальной концентрации исходных веществ	74
3.2.4. Определение порядка реакции методом трансформационных коэффициентов	76
3.3. Некоторые рекомендации по практическому использованию методов определения порядка реакции	79

Задания к практической и самостоятельной работе по разделу	80
Перечень вопросов для предварительного ознакомления	81
Примеры задач с решениями	81
Задания для работы под контролем преподавателя	84
Задания для индивидуальной самостоятельной работы	87
5. Задания к практической и самостоятельной работе по разделу «Наиболее распространенные методы определения порядка реакций простых типов»	91
Перечень вопросов для предварительного ознакомления	91
Задания для работы под контролем преподавателя	92
Задания для индивидуальной самостоятельной работы	94
Глава 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОПИСАНИЯ	97
МНОГОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИЙ ПРОСТЕЙШЕГО ТИПА	
4.1. Обратимые реакции первого порядка	97
4.2. Последовательные реакции первого порядка	99
4.2.1 Последовательные реакции первого порядка в безразмерных переменных	102
4.2.2 Изотопный кинетический метод раздельного определения скоростей образования и расходования промежуточного продукта	103
3. Простейшие параллельные реакции	105
3.1 Параллельные реакции, одна из которых является реакцией первого порядка	107
3.2 Определение констант скоростей параллельных реакций	108
3.3 Определение относительных констант скоростей параллельных реакций как метод сравнения реакционной способности ряда соединений	109
Задания к практической и самостоятельной работе	112
Перечень вопросов для предварительного ознакомления	112
Задания для работы под контролем преподавателя	113
Задания для индивидуальной самостоятельной работы	114
Глава 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ	118
ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	
5.1. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и ее физический смысл	118
5.2. Некоторые методы экспериментального определения энергии активации	121

5.2.1. Температурный ход константы скорости подчиняется уравнению Аррениуса	121
5.2.2. Сложные реакции, не подчиняющиеся уравнению Аррениуса	122
5.2.3. Определение энергии активации по температурному ходу скорости реакции	123
Задания к практической и самостоятельной работе по разделу	126
Перечень вопросов для предварительного ознакомления	126
Примеры задач с решениями	126
Задания для работы под контролем преподавателя	128
Задания для индивидуальной самостоятельной работы	130
ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ	133
3.1. Нахождение кинетического уравнения и его параметров для реакций простых типов с несколькими исходными реагентами при условии их сведения к системам с одним исходным реагентом	133
3.1.1 Перечень вопросов для предварительного ознакомления	133
3.1.2 Варианты заданий по теме «Нахождение кинетического уравнения и его параметров для реакций простых типов с несколькими исходными реагентами при условии их сведения к системам с одним исходным реагентом»	134
3.2. Нахождение кинетического уравнения и его параметров для реакций с несколькими исходными реагентами при соизмеримых начальных концентрациях их	145
3.2.1 Перечень вопросов для предварительного ознакомления	146
3.2.2 Варианты заданий по теме	147
3.2.3 Образец оформления контрольной работы	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	158

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие предназначено для ознакомления с наиболее распространенными и простыми методами и приемами практической кинетики химических реакций разной степени сложности, овладения ими и последующего использования в своей практической деятельности, начиная от целенаправленной лабораторной работы, далее работой по УИРС и НИРС, и заканчивая деятельностью по месту своей работы на конкретном производстве, индивидуальной НИР и т. д. В нем достаточное внимание уделено вопросам выбора того или иного варианта и приема, границам такого выбора в конкретно складывающейся ситуации, и, что самое важное, что такой выбор должен делать сам студент, т. е. исполнитель, а не кто-то иной вместо него. Это приходит не сразу, такому умению нужно учить, причем даваться каждому индивидууму оно будет в разной степени и с разной скоростью. Приобретенное же умение во многом характеризует качество работника как специалиста, его производительность труда, умение использовать литературу и прочие виды информации, способность продумывать и выполнять порученную работу с минимальными затратами времени и труда или, по крайней мере, стремиться к этому.

Химическая кинетика как наука или важная составляющая теоретических основ химической технологии характеризуется высокой степенью обобщения лежащих в ее основе понятий и закономерностей, но вместе с тем каждое кинетическое уравнение, каждая характеристика индивидуальны. Индивидуальны и уравнения кинетических кривых и другие интегральные закономерности, что создает существенные трудности в овладении кинетическим подходом решения конкретного вопроса. Преодолеть их поможет прикладная кинетика.

Учебное пособие предназначено для освоения и закрепления приемов и навыков практической кинетики реакций простых типов, достигаемое в процессе решения задач и самостоятельной работы для бакалавров и магистров направления «Химическая технология» (18.03.01 и 18.04.01).

Помимо формулировок и разъяснения понятий и определений основных законов пособие содержит описание, примеры использования наиболее распространенных методов и приемов, а

также наборы модельных и конкретных задач для самостоятельного решения.

Каждый раздел содержит перечень вопросов для предварительного ознакомления, примеры задач с решениями, задачи для самостоятельного решения и задания для контрольных работ.

Усвоение материала данного предмета следует сочетать не только с углубленным изучением базовой и смежных дисциплин, но и с систематическим практическим использованием полученных знаний и практических навыков в рамках УИРС, НИРС, курсовых и квалификационных работах и в совместных с преподавателями НИР, а также при работе с печатными источниками. При таком подходе это становится обычным делом, что раскрывает важную, а иногда и определяющую роль полученных навыков в рациональной оптимизации планирования эксперимента.

ВВЕДЕНИЕ

Цель практической кинетики – поставить соответствующий решению задачи эксперимент, должным образом его обработать и найти искомую характеристику. При этом следует иметь в виду, что эксперимент опытный работник всегда будет ставить под определенный метод обработки его результатов, но никак не наоборот: сначала проведу эксперимент, а затем буду думать, как его обработать. Во-первых, первый подход значительно экономит время и затрачиваемые усилия на обработку. Во-вторых, при втором варианте совсем не факт, что поставленный эксперимент может при обработке дать искомую характеристику. Более того, из такого спонтанно поставленного эксперимента можно получить вообще необработываемые или же крайне ненадежные результаты. Следовательно, вначале нужно хорошо владеть обработкой модельных вариантов эксперимента, должным образом освоить методы и приемы такой обработки, и лишь после этого осваивать приемы конструирования для постановки эксперимента для получения той или иной характеристики.

Ассортимент получаемых опытным путем характеристик, уравнений и закономерностей довольно широкий и вытекает из рассматриваемых и решаемых в химической кинетике задач. Последними чаще всего являются:

- изучение скорости химического взаимодействия и закономерностей ее изменения во времени;
- характеристика влияния внешних и внутренних факторов воздействия на скорость или баланс скоростей;
- выявление и использование путей управления скоростями протекания химических реакций и оптимизации баланса скоростей;
- использование методов и приемов кинетических исследований для решения других, в том числе и практических вопросов;
- нахождение численных значений кинетических характеристик процесса.

Химическая кинетика относительно молодая, но быстро развивающаяся наука и учебная дисциплина. Она возникла как раздел физической химии, но, по существу, сразу после своего возникновения превратилась в фактически самостоятельную дисциплину.

Химическая кинетика важна как для научных исследований,

так и для промышленного производства. На ее базе развился и превратился в один из самых информативных современных приемов исследования широко распространенный в настоящее время кинетический метод. С другой стороны, химическая кинетика составляет важную часть теоретических основ химической технологии, а именно ту часть, которая известна под названием макрокинетики. Основной задачей последней является изучение скорости химического процесса и его математического описания с учетом всех «нехимических» стадий, к числу которых относятся массообменные, механические и гидромеханические, и на такой основе управление процессом, оптимизацией режима его протекания.

Иногда химическую кинетику пытаются сопоставлять с химической термодинамикой и, более того, ставить вопрос, «что важнее?». Такой подход, мягко говоря, просто некорректен. Это две самостоятельные области со своей базой, приемами и подходами, решающие весьма разные и, безусловно, важные и полезные задачи. Между ними есть, естественно, и пограничная область, в которой имеет место взаимодополнение и взаимоиспользование, но никак не подмена и тем более противопоставление.

Степень использования методов и приемов химической кинетики существенно зависит от имеющихся знаний от той или иной химической реакции, от их глубины и комплексности. С этой точки зрения решаемые в химической кинетике задачи выглядят следующим образом:

1. Известны механизм и кинетические закономерности реакции, а также условия, в которых эта реакция может быть осуществлена. Требуется определить конечный результат. Это так называемая «прямая» задача, наиболее простая и привычная. С ней приходится сталкиваться при решении прикладных, причем не только лабораторных, но и технологических задач.

2. Известны поведение системы с протекающей в ней химической реакцией, ее свойства и конечный результат. Необходимо найти начальные условия. Это, по существу, «обратная» задача. Она необходима при решении вопросов диагностики и также часто встречается на практике. Разновидностью ее является случай, когда известны конечные результаты, внешние условия и общий вид закона поведения системы. Необходимо определить численные зна-

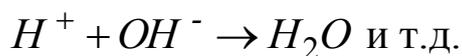
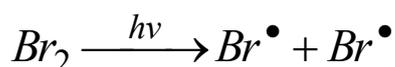
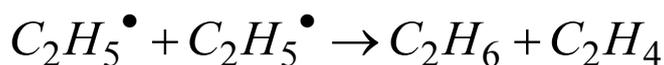
чения постоянных (коэффициентов) в этом законе.

3. Известны внешние условия и конечный результат поведения системы. Нужно определить закон поведения системы и значения отдельных числовых параметров системы. Такая задача индукции является наиболее трудной из всех остальных, поскольку в ней требуется изучение механизма химической реакции.

Глава 1. НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ

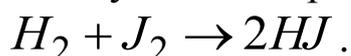
1.1. Причины многостадийности химических реакций

В настоящее время известно довольно мало химических реакций, которые протекают через один акт химического взаимодействия, т. е. путем непосредственного взаимодействия записанных в стехиометрическом уравнении частиц как реагентов, приводящего к прямому переходу исходных веществ в продукты реакции. Такие реакции называются *элементарными*. Это обычно реакции с участием ионов, радикалов, каталитических комплексов, богатых энергией молекул. Примерами таких реакций могут служить



Для всех элементарных реакций их механизм фактически представлен стехиометрическим уравнением.

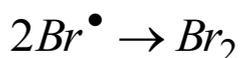
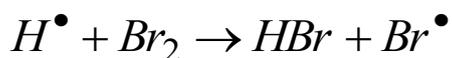
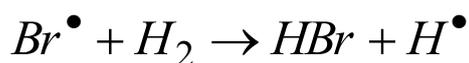
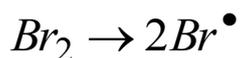
К числу элементарных реакций иногда относят и реакцию



А сделать так в отношении аналогичных реакций



уже нельзя. В настоящее время выяснено, что это цепные многостадийные реакции, последовательность стадий в которых на примере получения бромистого водорода можно записать следующим образом:



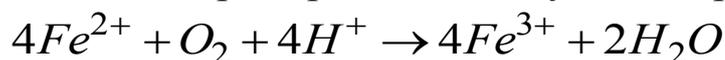
(атомы брома и водорода являются радикалами, но фиксировать такие радикалы точками совсем не обязательно).

Выполненные исследования показали, что в данном случае сложный многостадийный путь является с *энергетической* точки зрения более выгодным, чем непосредственное взаимодействие между молекулами брома и водорода. Аналогичная картина и в случае взаимодействия хлора с водородом.

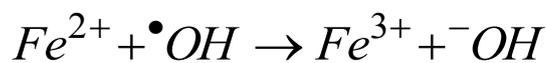
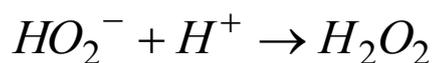
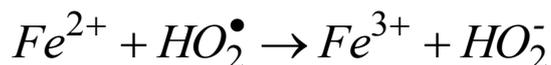
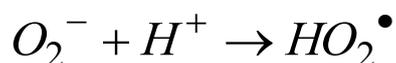
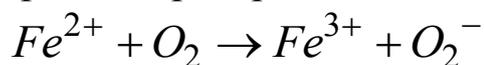
Из курса физической химии известно, что для совершения акта химического взаимодействия реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом, причем должным образом. По своей природе столкновение – процесс *вероятностный*. Вероятность столкновения двух частиц существенно отлична от нуля, трех – гораздо ближе к нулю, четырех и более – практически равна нулю. С этой точки зрения, если число частиц реагентов в стехиометрическом уравнении четыре и более, такая реакция ни при каких условиях не может быть элементарной.

Положение усугубляется еще и тем, что одноименно заряженные частицы отталкиваются друг от друга (их столкновение затруднено), а разноименно заряженные, наоборот, притягиваются друг к другу. Это так называемый *электростатический фактор*, требующий обязательного учета при рассмотрении вопроса, может ли та или иная реакция быть элементарной или же нет.

В качестве примера сказанному можно рассмотреть реакцию



Одновременное столкновение девяти частиц, из которых восемь заряжены одноименно, практически невероятно, что подтверждено на опыте. В настоящее время установлены следующие стадии, через которые развивается данная реакция:



Этот сложный многостадийный путь оказался неизмеримо более выгодным, так как ни в одной из семи стадий не требуется столкновения (встречи) более чем двух частиц и ни в одном из этапов не требуется соударений одноименно заряженных частиц.

Для отдельных реакций существенным препятствием может стать так называемый *стерический фактор*. Речь идет о тех случаях, когда исходные реагенты, даже если их и немного, т.е. не более трех, имеют большие размеры и сложную пространственную конфигурацию с расположением реакционного центра(ов) в глубине ее. В итоге возникают препятствия доступа к такому реакционному центру, выражающиеся в том, что проникающая частица должна иметь не только соответствующие размеры, но и конфигурацию.

Таким образом, *энергетический, вероятностный, электростатический и стерический факторы* индивидуально или совместно друг с другом предопределяют сложный многостадийный характер протекания большинства химических реакций. Для них *механизм процесса* – это совокупность стадий, через которые последовательно протекает сложный химический процесс.

Если говорить, что механизм процесса известен, то нужно быть надежно убежденным в том, что известны все промежуточные стадии и что каждая из этих стадий представлена элементарной реакцией. Когда такого убеждения нет, следует говорить не о механизме, а о *схеме механизма* некоторой степени приближения.

В тех случаях, когда ряд промежуточных стадий в схеме механизма представлен неэлементарными (т.е. сложными) реакциями, правильнее говорить о *химизме процесса*, а когда вполне ясно, что многие из важных промежуточных стадий в схеме вообще отсутствуют, можно намечать и обсуждать *маршрут* протекания процесса.

Что же касается истинного механизма любой химической реакции, то это как «абсолютная истина», к которой следует стремиться и в принципе можно сколь угодно близко приблизиться, но так и не достигнуть.

В стехиометрическом уравнении слева записываются исходные вещества, а справа – конечные продукты реакции. При записи же схемы механизма в виде последовательности ряда стадий появляются вещества, которые образуются в одних стадиях и расходуются

ются в других. Так, в примере окисления ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} молекулярным кислородом к таким веществам относятся HO_2^\bullet , O_2^- , HO_2^- , H_2O_2 , ^-OH , $^\bullet OH$.

Вещества (частицы), которые образуются в одних стадиях сложного многостадийного процесса и расходуются в других стадиях этого же процесса, получили название *промежуточных продуктов*.

Следует отметить, что промежуточные продукты характерны только для сложных химических превращений. В элементарных реакциях промежуточных продуктов нет и быть не может.

1.2. Место протекания химической реакции или стадии сложного процесса

Местом протекания химической реакции (стадии) может быть:

- объем той или иной фазы системы;
- поверхности раздела тех или иных фаз системы.

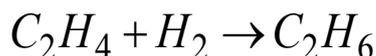
Это определяется, с одной стороны, природой той или иной сложной химической реакции, а с другой – выбранными условиями проведения такой реакции.

В химической кинетике как науке и дисциплине реакции, протекающие в объеме фазы, получили название *гомогенные*, а на поверхности раздела фаз – *гетерогенные*. Такая классификация существенно отличается от принятых в термодинамике, на что следует обратить должное внимание.

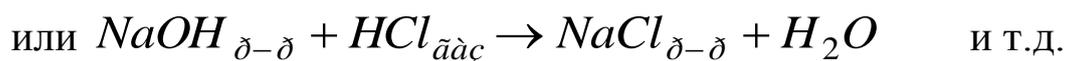
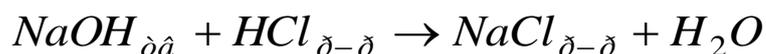
Сложная химическая реакция, в которой одни стадии являются гомогенными, а другие гетерогенными, называется гомогенно-гетерогенной.

Примером гомогенной химической реакции может служить любая реакция, протекающая в растворе, например нейтрализация кислоты щелочью. Реакции, которые протекают на твердом катализаторе или в эмульсии, являются типичными примерами гетерогенных реакций.

Встречаются и такие случаи, когда исходные вещества могут находиться в одной фазе, а процесс протекает гетерогенно. Именно так протекает реакция гидрирования этилена:



на поверхности никелевого катализатора, хотя и этилен, и водород находятся в газовой фазе над поверхностью катализатора. И наоборот возможны случаи, когда реагирующие вещества находятся в разных фазах, а реакции между ними протекает гомогенно. Например:



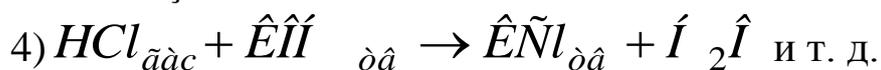
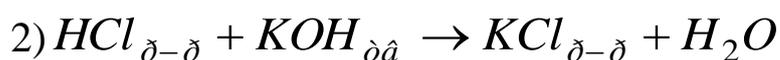
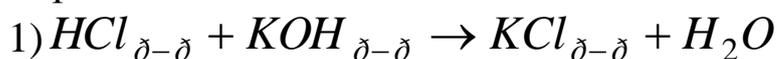
1.3. Учет фазового состояния системы

По аналогии делению химических реакций на гомогенные и гетерогенные с учетом фазового состояния компонентов системы их подразделяют на *гомофазные* и *гетерофазные*.

Гомофазным процессом называют такой процесс, когда все компоненты реакционной смеси, т. е. исходные реагенты, растворитель (инертные компоненты), промежуточные и конечные продукты, находятся в одной фазе.

Гетерофазным называют процесс, в котором компоненты реакционной смеси (*катализатор в число компонентов не входит!*) образуют более чем одну фазу.

Понятие гомо- и гетерофазности совершенно независимы от понятий гомо- и гетерогенности. Более того, гетерогенность и гетерофазность системы во многих случаях преднамеренно выбираются в качестве определенного направления и пути управления при решении тех или иных прикладных задач. Например, реакцию нейтрализации кислоты щелочью приходится проводить в следующих вариантах:



Учитывая классификацию по пп. 2 и 3, первый вариант можно назвать как гомогенный гомофазный, второй и третий – гомогенный гетерофазный, а четвертый – гетерогенный гетерофазный. С другой стороны, рассмотренную в 1.2 реакцию гидрирования эти-

лена на никелевом катализаторе следует считать как гетерогенный гомофазный процесс.

Естественно, скоростные и прочие кинетические характеристики каждого из указанных вариантов, а именно гомогенного гомофазного, гомогенного гетерофазного, гетерогенного гетерофазного и гетерогенного гомофазного, будут существенно различны, даже если в основе каждого из них лежит одно и то же стехиометрическое уравнение реакции.

1.4. Понятие о замкнутых и открытых системах

Часто химическую реакцию проводят так: вначале вводят в систему все компоненты и далее следят за тем, какие они претерпевают химические превращения во времени. Естественно, создается определенный температурный режим. Далее процесс прекращают, и только после этого из системы может что-либо отбираться или что-либо вводиться в нее. Иными словами, по ходу протекания химических взаимодействий в системе какой-либо материальный обмен ее с окружающей средой полностью отсутствует. Такие системы получили название *замкнутые*.

Противоположностью замкнутым являются *открытые* системы, т. е. такие, через границы которых происходит (непрерывно или эпизодически либо по программе) материальный обмен с окружающей средой. Например, реакцию нейтрализации, проводимую после однократного смешения растворов щелочи и кислоты, следует отнести к замкнутой системе. Та же реакция в режиме титрования может служить примером открытой системы.

К открытым системам следует отнести и все живые организмы, у которых непрерывный материальный обмен с окружающей средой (обмен веществ) является необходимым средством их существования.

Между чисто замкнутыми и открытыми системами имеет место большое число промежуточных вариантов с разной степенью приближения к крайним позициям.

1.5. Скорость химической реакции

Скорость процесса является одной из важнейших его характеристик. Определение скорости зависит от места протекания химического взаимодействия (объем фазы или поверхность раздела

фаз). Для гомогенных реакций под скоростью понимают количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции в единицу времени в единице объема.

Такое определение не может быть однозначным, так как в реакции обычно принимают участие несколько исходных веществ и промежуточных продуктов и образуется, как правило, несколько конечных продуктов! Поэтому правильнее говорить не о скорости химической реакции вообще, а о скорости расходования какого-либо исходного вещества и скорости образования конечного продукта, или же о скорости накопления конечного продукта реакции или промежуточного продукта.

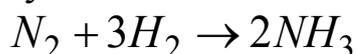
Несколько более подробно следует сказать о скорости накопления промежуточного продукта. Это изменение количества этого вещества в единицу времени в единице объема за счет всех стадий, приводящих как к образованию, так и к расходованию промежуточного продукта:

$$W_{i\hat{a}e} = W_{i\hat{a}\delta} - W_{\delta\hat{a}\tilde{n}}.$$

В свою очередь, скорость образования промежуточного продукта $W_{i\hat{a}\delta}$ — это увеличение количества промежуточного продукта в единицу времени в единице объема за счет всех стадий процесса, приводящих к образованию этого вещества. При математической записи данных берется со знаком «+». А скорость расходования промежуточного продукта $W_{\delta\hat{a}\tilde{n}}$ — это уменьшение количества промежуточного продукта в единицу времени в единице объема за счет всех стадий процесса, приводящих к расходованию этого вещества. При математической записи эта величина берется со знаком «-».

В тех случаях, когда нет полной ясности, идет ли речь о конечном или промежуточном продукте, правильнее говорить о накоплении этого продукта, а не о его образовании.

С учетом сказанного выше для реакции



следует записать (W — скорость)

$$W_{N_2} = -\frac{1}{V_\tau} \frac{dn_{N_2}}{d\tau}; \quad W_{H_2} = -\frac{1}{V_\tau} \frac{dn_{H_2}}{d\tau}; \quad W_{NH_3} = \frac{1}{V_\tau} \frac{dn_{NH_3}}{d\tau}$$

или в общем виде

$$W_i = \pm \frac{1}{V_\tau} \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (1.1)$$

где V_τ – объем реакционной смеси в момент времени τ ; n_i – число молей i -го компонента; «–» относится к скоростям расходования реагентов, а «+» – к скоростям образования (накопления) продуктов.

Указанный способ выражения скоростей имеет тот недостаток, что скорость по каждому компоненту системы в одной и той же реакции будет разная. Так, для синтеза аммиака

$$3W_{N_2} = W_{H_2} = 1,5W_{NH_3}.$$

Это неудобство можно преодолеть, отнеся скорость для данного компонента к стехиометрическому коэффициенту при данном компоненте:

$$W_{N_2} = \frac{1}{3}W_{H_2} = \frac{1}{2}W_{NH_3}.$$

В этом случае формула (1.1) принимает вид

$$W = \pm \frac{1}{a_i V_\tau} \frac{dn_i}{d\tau},$$

где a_i – стехиометрический коэффициент при соответствующем компоненте.

В случае гетерогенной реакции под скоростью понимают количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате ее в единицу времени на единице поверхности контакта фаз (как места протекания реакции)

$$W_i = \pm \frac{1}{F_i} \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (1.2)$$

где F_i – поверхность контакта фаз.

Есть и другие специфические подходы. Так, например, в гетерогенных реакциях, протекающих в кинетической области, вместо объемных концентраций следует пользоваться поверхностными концентрациями. Более подробно эти вопросы рассматриваются в специальной литературе.

1.6. Наиболее простые варианты записи скорости процесса

Изучение любой дисциплины следует начинать с наиболее простого варианта. Для химической кинетики таким является тот, в котором нет необходимости учитывать массообменные, тепловые и гидромеханические нехимические стадии. Выбирая такой вариант из рассмотренных выше, можно констатировать, что им является гомогенная гомофазная реакция, проводимая в изотермических условиях при постоянном объеме реакционной смеси.

Действительно, если $V_\tau = \text{const}$, его можно внести под знак дифференциала в выражение (1.1):

$$W_i = \pm d \left(\frac{n_i}{V_\tau} \right) / d\tau = \pm dC_i / d\tau, \quad (1.3)$$

где C_i – концентрация i -го компонента системы.

Представляет интерес и выражение скорости через степень превращения того или иного реагента α_i :

$$\alpha_i = \frac{n_{i(0)} - n_{i(\tau)}}{n_{i(0)}}, \quad (1.4)$$

где $n_{i(0)}$ - начальное содержание i -го реагента в молях. Тогда ($V_\tau = \text{const}$):

$$W_i = -\frac{1}{V_\tau} \frac{dn_i}{d\tau} = -\frac{dC_i}{d\tau} = -\frac{d[C_{i(0)}(1-\alpha_i)]}{d\tau} = C_{i(0)} \frac{d\alpha_i}{d\tau}. \quad (1.5)$$

1.7. Кинетические кривые и уравнения кинетических кривых.

Кинетические уравнения. Общий вид

Определение скорости химической реакции по некоторому компоненту может быть легко выполнено, если известна зависимость типа

$$C_i = f_i(\tau). \quad (1.6)$$

Зависимости типа (6) получили название *уравнений кинетических кривых* расходования исходных реагентов или накопления промежуточных и конечных продуктов реакции.

Обычно в химической кинетике функции $C_i = f_i(\tau)$ находят экспериментально. Это является одной из основных целей проводимого кинетического эксперимента. Зная кинетическую кривую, изображенную графически, и используя метод графического дифференцирования, можно определить скорость расходования или накопления того или иного компонента в любой момент времени по ходу протекающего процесса.

Характер кинетической кривой во многом определяется тем, какому компоненту (реагенту, промежуточному или конечному продукту) она принадлежит, какова природа химической реакции и насколько сложен ее механизм. Несмотря на это можно утверждать, что:

- в случае расходования реагентов концентрации их во времени всегда убывают; закон убывания может быть простым и сколь угодно сложным, оставаться на протяжении всего процесса или соблюдаться на определенном этапе, а далее меняться и т. д. (рис. 1.1);
- в случае накопления конечного продукта концентрация его во времени все время возрастает, причем это возрастание может быть как простым, так и сколь угодно сложным (рис. 1.2);
- в случае, если промежуточный продукт в выбранных условиях способен расходоваться по многим направлениям, на кинетической кривой его накопления могут присутствовать несколько максимумов и минимумов.

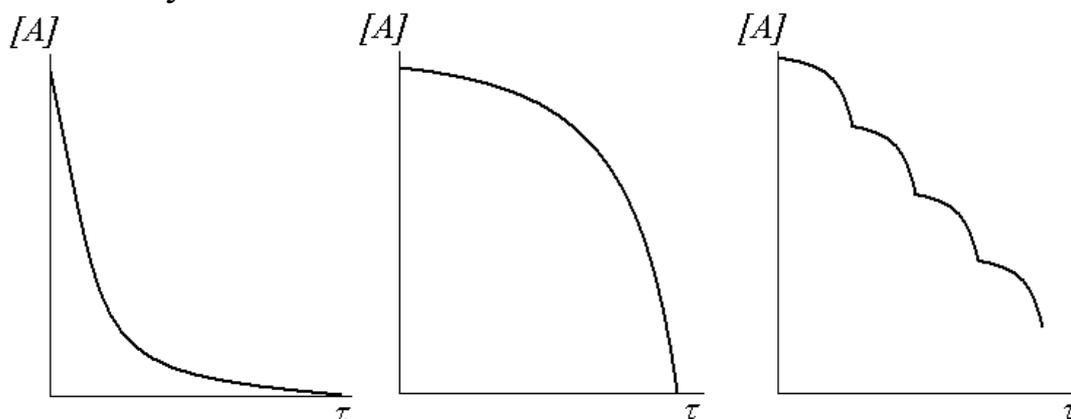


Рис. 1.1. Типы кинетических кривых расходования исходных реагентов, встречающихся на практике

Кроме рассмотренного выше, вид (характер) кинетической кривой может дать и иную ценную предварительную информацию о химическом процессе, в котором эта кривая была получена. Более предметно об этом пойдет разговор при рассмотрении кинетических закономерностей отдельных типов химических реакций.

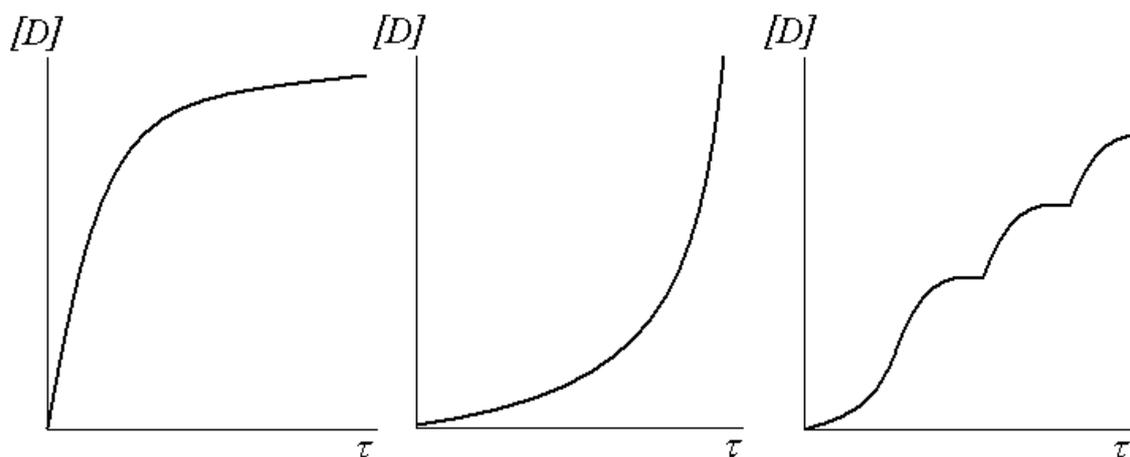


Рис. 1.2. Типы кинетических кривых накопления продуктов, встречающихся на практике

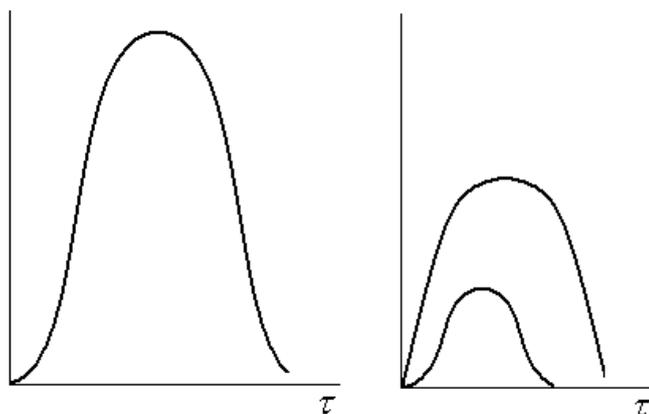


Рис. 1.3. Типы кинетических кривых накопления промежуточных продуктов, встречающихся на практике

Функции зависимости скорости W_i от концентраций компонентов системы C_i

$$W_i = \varphi(C_i) \quad (1.7)$$

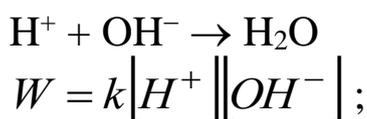
получили название *кинетических уравнений*. Легко показать, что кинетическое уравнение является дифференциальной формой уравнения соответствующей кинетической кривой и наоборот.

В химической кинетике кинетические уравнения занимают

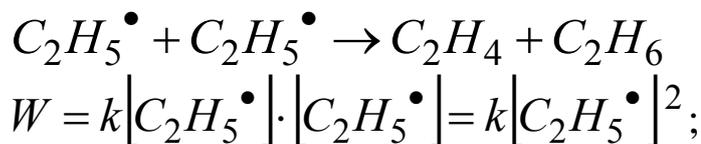
особое, главенствующее положение. Их надо уметь составлять и затем переводить в уравнения кинетических кривых. И наоборот, их нужно уметь находить из соответствующих кинетических кривых, получаемых в качестве целевого результата постановки кинетического эксперимента. Остановимся на некоторых вопросах более подробно.

1.8. Составление кинетических уравнений для элементарных химических реакций. Молекулярность реакции

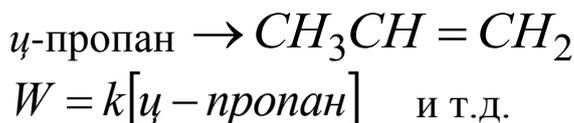
Для элементарных химических реакций составление кинетических уравнений производится в соответствии с законом действующих масс. Скорость элементарной химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Например, для реакции



для реакции

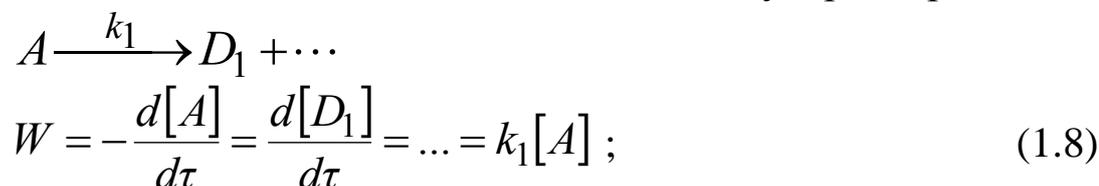


для реакции

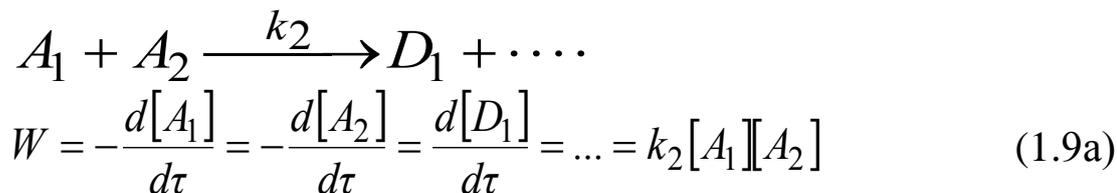


Элементарные химические реакции подразделяют по молекулярности на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Под *молекулярностью* понимают число частиц, участвующих в акте химического взаимодействия. В настоящее время принято считать, что это число не может быть более трех. И это вполне понятно, поскольку, как отмечалось выше, вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц чрезвычайно мала (стремятся к нулю).

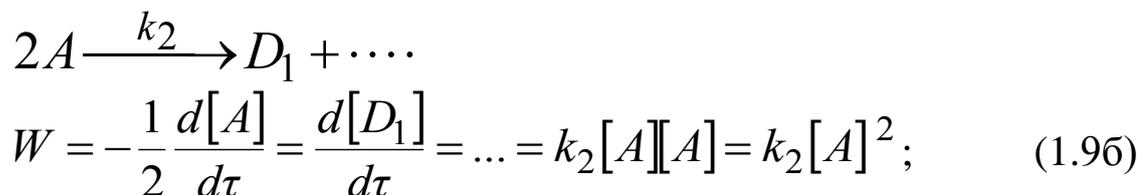
В общем виде можно записать мономолекулярные реакции:



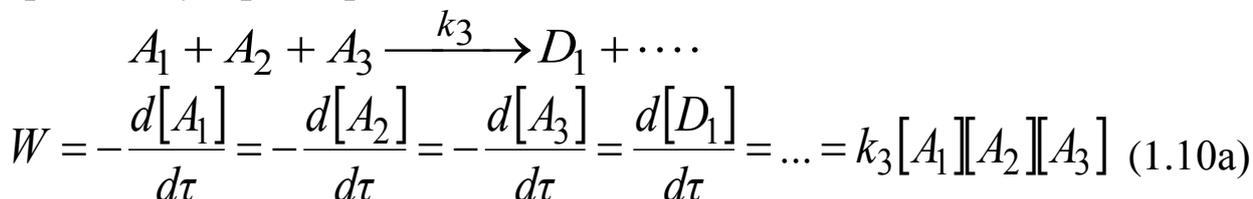
бимолекулярные реакции:



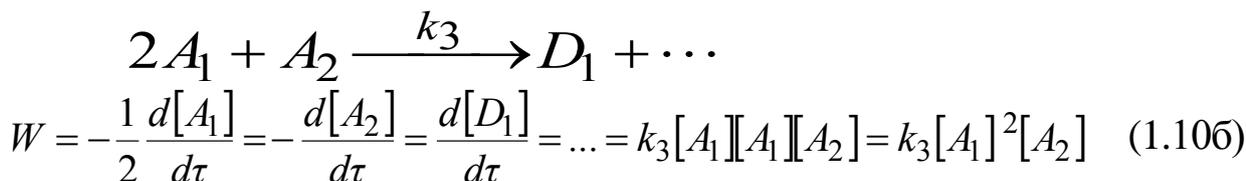
или



тримолекулярные реакции:



или

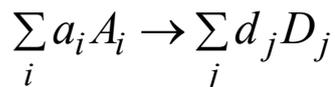


или $(A_1 + 2A_2 \rightarrow D_1 + \dots; A + A + A \rightarrow D_1 + \dots)$.

Если уверенности, что рассматриваемая реакция элементарная, нет, то запись кинетического уравнения для реакций простых типов можно сделать только на основе экспериментально найденных частных порядков, выраженных в явном или неявном (через общий порядок, размерность константы скорости и т. д.) виде.

1.9. Сложные реакции, описываемые одним кинетическим уравнением

Для неэлементарных реакций типа



использовать закон действующих масс для составления кинетических уравнений нельзя. В этих случаях кинетические уравнения находят экспериментально либо путем математических преобразований кинетического описания для сложных многостадийных реакций, о чем будет речь ниже.

Вместе с тем часто такие системы вполне хорошо следуют кинетическому уравнению типа

$$W_i = -\frac{1}{a_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{d_j} \frac{d[D_j]}{dt} = k \prod_{i=1}^P [A_i]^{n_i}, \quad (1.11)$$

причем в отдельных случаях n_i совпадают по величине с соответствующими стехиометрическими коэффициентами, а число концентраций в произведении отвечает числу реагентов в записи стехиометрического уравнения. Если же при этом показатели степени n_i равны 1 или 2, а $\sum n_i$ равна 1, 2 или 3, то имеет место практически полное совпадение с одним из уравнений типа (1.8-1.10). Но это лишь простое совпадение и не более. И делать какие-либо заключения из таких совпадений не стоит, тем более без должной дополнительной проверки другими методами и приемами.

1.10. Порядок реакции и его смысл

Показатели степени n_i , в которых концентрации реагентов (в общем случае любых компонентов системы) входят в кинетическое уравнение того или иного компонента реакционной смеси, называют *порядком реакции* по данному реагенту (компоненту).

Так, например, порядок реакции по компоненту A_1 в уравнении (1.10б) равен 2, а по компоненту A_2 – 1. Порядок реакции по компоненту $[A_i]$ в уравнении (1.11) будет n_i .

Указанные выше порядки реакции часто называют частными порядками по отдельным компонентам. Кроме частных порядков, различают общий порядок, который равен алгебраической сумме всех частных порядков:

$$n_{\Sigma} = \sum_{i=1}^P n_i. \quad (1.12)$$

Общий порядок используют в кинетике для соответствующей классификации химических реакций (первого, второго и так далее порядка).

Ни частные, ни общий порядки не имеют никакого отношения к понятию молекулярность элементарных химических реакций. Любые совпадения численных величин порядка и молекулярности не более чем случай, и никогда нельзя поддаваться соблазну отступать от указанного положения.

Концепция порядка реакции в основе своей чисто математическая. Она никоим образом не в состоянии отразить истинный механизм сложного химического процесса на уровне частиц, участвующих в акте химического взаимодействия. В пользу этого можно привести следующие примеры.

Предположим, что один из реагентов элементарной реакции присутствует в таком избытке, что концентрация его по ходу процесса практически не меняется. Более того, если этот реагент одновременно выступает и как растворитель, его концентрация может сохраняться постоянной и в разных опытах. В этом случае при кинетических исследованиях не обнаруживается никакой зависимости скорости реакции от концентрации этого реагента и, следовательно, нельзя сделать никакого вывода относительно участия этого вещества в рассматриваемой реакции. Такой случай часто наблюдается в реакциях, протекающих в растворах, когда сам растворитель выступает в качестве реагента. Например, в реакциях гидролиза различных соединений в водных средах таким реагентом является вода. При этом один кинетический результат в таких случаях не дает основания считать, что растворитель не принимает никакого участия в реакции.

Примером данного типа в сложных реакциях является участие в них катализатора. По ходу реакции концентрация катализатора остается постоянной, и кинетический анализ не дает возможности судить о его участии в реакции.

Как структура, имеющая чисто математическую концепцию, порядок реакции может принимать любое численное значение, быть отрицательным, равным нулю. Например, для реакции термического превращения пара-водорода в орто-водород порядок реакции оказывается равным $3/2$:

$$W = k[n - H_2]^{3/2} \quad \text{и т. д.}$$

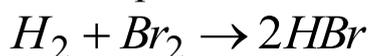
И только для элементарных реакций как частные, так и общий порядки являются целым числом, причем

$$n \leq \sum a_i, \quad (1.13)$$

что зависит от величины избытка одного из реагентов и некоторых других условий проведения таких реакций.

Из сказанного выше напрашивается вывод, что даже в случае

элементарных реакций нельзя бездумно выводить порядок реакции, исходя из имеющегося в распоряжении стехиометрического уравнения, а для сложных это делать вообще не стоит. Тем более что для некоторых реакций вообще нельзя утверждать, что она имеет какой-то определенный порядок. Так, например, скорость накопления бромистого водорода по реакции



следует кинетическому уравнению

$$\frac{d[HBr]}{d\tau} = \frac{k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k' \cdot [HBr]}{k'' \cdot [Br_2]}}$$

из которого просто невозможно вычислить общий порядок.

Наконец, порядок реакции по ходу процесса может изменяться (увеличиваться или уменьшаться), что также является непосредственным следствием сложного механизма протекания рассматриваемой реакции. Для учета этого обстоятельства предложено различать концентрационный (истинный) и временной порядок реакции.

Концентрационный (истинный) порядок отвечает кинетическому уравнению, полученному для начального момента времени, когда в реакционной смеси присутствуют только исходные вещества и практически отсутствуют продукты (промежуточные и конечные), а следовательно, и их влияние на рассматриваемый процесс. Методы определения такого порядка будут рассмотрены в соответствующем разделе.

Временной порядок измеряют в различные моменты времени одного и того же опыта (приемы будут рассмотрены ниже). Возможные зависимости временного порядка во времени протекания процесса приведены на рис.14.

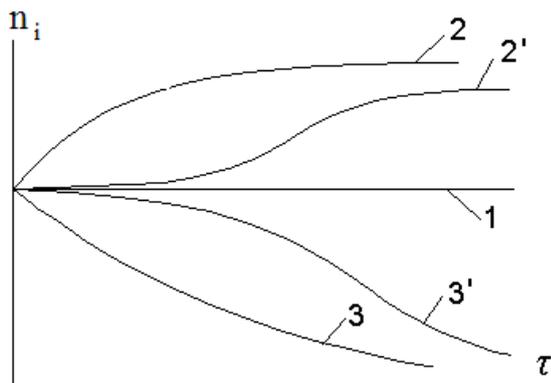


Рис. 1.4. Примеры зависимости временного порядка от времени по ходу процесса, т.е. $n = f(\tau)$

Здесь возможны три варианта. В первом случае рассматриваемая зависимость отсутствует $n \neq f(\tau)$; $n = \text{const}$. Это свидетельствует о том, что продукты реакции индифферентны в отношении протекающей реакции, т. е. не ускоряют и не ингибируют ее (см. рис.1.4 прямая 1).

Во втором случае имеет место рост временного порядка реакции в отношении концентрационного. Это означает, что скорость реакции по ходу процесса падает быстрее, чем следовало бы ожидать на основании концентрационного порядка. Это ненормально сильное падение скорости реакции можно отнести за счет того, что некоторые промежуточные продукты ингибируют реакцию, т. е. за счет самоингибирования. Последнее может начаться сразу или спустя некоторое время (кривые со штрихом). Принципиального значения это уже не имеет.

Наоборот, если временной порядок меньше концентрационного, то снижение скорости реакции во времени меньше ожидаемого, а это означает, что в рассматриваемой системе имеет место автокатализ (кривые 3 и 3' рис.1.4).

1.11. Константа скорости реакции

Множитель k в кинетических уравнениях типа (1.8 – 1.11), показывающий, с какой скоростью протекает химическая реакция при концентрациях реагирующих веществ, равных единице, называется константой скорости химического взаимодействия.

В отличие от безразмерного порядка реакции константа скорости – величина размерная, при этом размерность константы скорости полностью определяется порядком реакции.

Действительно, размерность скорости W не зависит от порядка реакции и получается делением размерности концентрации на

размерность времени, т.е. $|C| \cdot |\tau^{-1}|$,

Например, [моль/(л·с)] и т.д.

Тогда для константы скорости размерность можно будет определить следующим образом (табл. 1.1)

При переходе от одной единицы измерения концентраций к другой константа скорости первого порядка не изменяется. Но она возрастает пропорционально увеличению единиц измерения времени, например, при переходе от секунд к минутам - в 60 раз, а от секунд к часам - в 3600 раз.

Таблица 1.1.

Размерность константы скорости

Порядок	Уравнение	Размерность
Нулевой	$W = k : C \cdot \tau^{-1} $	[моль/(л·с)] (совпадает с размерностью скорости)
Первый	$\frac{W}{C} = k : C \cdot \tau^{-1} / C = \tau^{-1} $	с ⁻¹
Второй	$\frac{W}{C^2} = k : C \cdot \tau^{-1} / C ^2 = C ^{-1} \tau^{-1} $	[л / (моль · с)]
N-ный	$\frac{W}{C^n} = k : \tau^{-1} / C ^{n-1}$	[л ⁽ⁿ⁻¹⁾ / (моль ⁽ⁿ⁻¹⁾ · с)]

Аналогично при изменении масштаба времени возрастают и константы скорости иных порядков. Последние меняют свою величину с изменением единиц измерения концентраций. Так, при переходе от концентраций в (молекул/см³) к (моль/л) константа скорости второго порядка возрастает в $6,02 \cdot 10^{20}$ раз, а константа скорости третьего порядка - в $3,6 \cdot 10^{41}$ раз.

Различают константу скорости элементарной реакции и константу скорости сложной реакции (эффективная константа скорости). Константа скорости элементарной реакции является истинной. Она играет очень большую роль в теоретической химической кинетике, так как в ее численной величине закодировано влияние природы и активности частиц, участвующих в акте химического взаимодействия.

Эффективная константа скорости может быть представлена комплексом констант элементарных стадий сложного процесса, например $k_1 \cdot k_2 / k_4 \cdot k_5 = k_{эф}$, и т. д. К ней следует также отнести произведение константы скорости элементарной реакции на концентрацию реагента в большом избытке, возведенную в степень, равную соответствующему частному порядку. Например:

$$W = k \cdot [A_1] \cdot [A_2] = k' \cdot [A_2] \text{ при условии } [A_1] \gg [A_2],$$

где k – константа скорости элементарной реакции; $k' = k \cdot [A_1]$ – эффективная константа скорости.

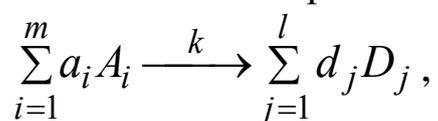
В эффективной константе скорости информации о природе и кативности частиц нет. Её не удастся извлечь даже после качественной и количественной расшифровки структуры ее, которая часто в общем виде может быть представлена как

$$k_{эф} = \frac{C_{io}^{n_i} \prod_i k_i^{b_i}}{\prod_j k_j^{b_j}},$$

где k_i и k_j – константы скорости элементарных или сложных промежуточных реакций-стадий; C_{io} – концентрация одного из реагентов (в большом избытке или поддерживаемая на постоянном уровне); n_i – частный порядок по этому компоненту; b_i и b_j – показатели степени, в которых константы скорости промежуточных стадий входят в структуру эффективной константы скорости процесса в целом. Однако, хотя эффективная константа скорости и не дает информации о влиянии природы и активности частиц в акте химического взаимодействия, знание ее численной величины будет полезно, в частности, для решения первой и второй задач химической кинетики.

1.12. Глубина протекания химического превращения и ее использование в записи кинетических уравнений

Ранее уже отмечалось, что для реакции, протекающей в соответствии со стехиометрическим уравнением



можно записать соотношение

$$W = -\frac{1}{a_i} \cdot \frac{d[A_i]}{d\tau} = \frac{1}{d_j} \cdot \frac{d[D_j]}{d\tau},$$

связывающее между собой концентрации исходных веществ и продуктов реакции:

$$-\frac{1}{a_i} \cdot d[A_i] = \frac{1}{d_j} \cdot d[D_j] \quad (1.14)$$

Для практических целей уравнением (1.11) пользоваться в большинстве случаев оказывается не только неудобно, но и просто невозможно. Во-первых, следует иметь в виду зависимость (1.14). Во-вторых, для желаемого момента времени, а в общем случае для любого момента времени, численные значения концентраций всех компонентов, входящих в уравнение (1.11) экспериментально определить весьма затруднительно, поэтому пользуются балансовыми пересчетами на базе стехиометрического уравнения. Интегрировав уравнение (1.14), при условии, что начальные концентрации исходного вещества и продукта равны соответственно $[A_i]_0$ и $[D_j]_0$, получаем

$$\frac{[A_i]_0 - [A_i]}{a_i} = \frac{[D_j] - [D_j]_0}{d_j} = x. \quad (1.15)$$

По ходу реакции величина x растет и характеризует *глубину протекания* процесса. В начальный момент времени глубина протекания равна нулю и растет по мере накопления продуктов реакции. Поэтому ее можно использовать в записи кинетических уравнений.

Действительно, из (1.15) можно найти

$$[A_i] = [A_i]_0 - a_i x \quad (1.16)$$

$$\text{и } [D_j] = [D_j]_0 + d_j x, \quad (1.17)$$

а дифференцирование уравнений (1.16) и (1.17) дает

$$\begin{aligned} \frac{d[A_i]}{d\tau} &= -a_i \frac{dx}{d\tau}, \\ \text{и } \frac{d[D_j]}{d\tau} &= d_j \frac{dx}{d\tau}, \\ \text{или } -\frac{1}{a_i} \cdot \frac{d[A_i]}{d\tau} &= \frac{1}{d_j} \cdot \frac{d[D_j]}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = W \end{aligned} \quad (1.18)$$

Допустим, что кинетическое уравнение записанной выше реакции имеет вид

$$W = k \cdot \prod_{i=1} [A_i]^{n_i},$$

с учетом (1.16) и (1.18) его следует переписать как

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot \prod_{i=1} ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i}. \quad (1.19)$$

Вид кинетического уравнения (1.19) имеет ряд преимуществ в работе. Прежде всего, это связано с тем, что скорости расходования исходных веществ и накопления продуктов трансформированы в одну скорость $dx/d\tau$, что само по себе удобно. Ушел и стехиометрический коэффициент из выражения для скорости. С другой стороны, стехиометрический коэффициент появился в записи текущей концентрации реагента в соответствии с уравнением (1.16).

В итоге целая серия кинетических уравнений для каждого компонента реакционной смеси заменяется одним единственным кинетическим уравнением, что и представляет наиболее важное удобство в практическом использовании.

1.13. Конверсия и селективность по продукту

Конверсия (степень превращения) – доля исходного реагента, прореагировавшего на рассматриваемый момент времени

$$\alpha_{A_i} = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{[A_i]_0} = 1 - \frac{[A_i]}{[A_i]_0}. \quad (1.20)$$

Исходный реагент может превращаться в несколько продуктов. В таком случае вводят понятие степени превращения исходного реагента в конкретный продукт, которая определяется как отношение количества реагента, превратившегося в конкретный продукт D_j , к начальному содержанию реагента в реакционной смеси

$$\alpha_{A_i \rightarrow D_j} = \nu_{ij} \frac{[D_j]}{[A_i]_0}. \quad (1.21)$$

$\nu_{ij} = a_i / d_j$, т.е. определяется соотношением стехиометрических коэффициентов. При этом имеет место равенство

$$\alpha_{A_i} = \sum_{j=1}^P \alpha_{A_i \rightarrow D_j} \quad (1.22)$$

где p – число продуктов, образующихся из данного исходного реагента A_i .

Выраженная через степень превращения скорость реакции описывается уравнением

$$W = -\frac{1}{a_i} \cdot \frac{d[A_i]}{d\tau} = \frac{[A_i]_0}{a_i} \cdot \frac{d\alpha_{A_i}}{d\tau} \quad (1.23)$$

Селективность по продукту представляет собой отношение количества превратившегося в данный продукт исходного реагента к общему количеству прореагировавшего реагента на рассматриваемый момент времени

$$S_{A_i \rightarrow D_j} = \frac{\alpha_{A_i \rightarrow D_j}}{\alpha_{A_i}} \quad (1.24)$$

Задания к практической и самостоятельной работе по разделу

Практическая химическая кинетика реакций простых типов всегда начинается в записи соответствующего кинетического уравнения. Это первый и самый ответственный момент, поскольку допущенная здесь ошибка неизбежно приводит к ошибочным результатам и выводам.

Цель – овладеть основными приемами составления или записи кинетических уравнений для односторонних реакций простых типов и учета стехиометрических коэффициентов в таких уравнениях.

Решаемые задачи:

- безошибочное определение характера и количества информации, необходимой для записи кинетического уравнения;
- автоматически записывать кинетические уравнения химической реакции, исходя из заданной информации;
- решать разнообразные задачи на базе кинетических уравнений.

Перечень вопросов для предварительного ознакомления

1. Что такое механизм химической реакции?
2. Что общего и каковы различия между понятиями механизма, химизма и маршрута химической реакции?
3. Каков смысл стехиометрического уравнения химической реакции.
4. Что представляют балансные уравнения химических реакций.
5. Какие реакции называют элементарными, какие сложными?
6. Какие реакции относят к реакциям простых типов?
7. Назовите основные факторы, обуславливающие многостадийное протекание химической реакции. Перечислите основные характеристики факторов.
8. Что такое открытые и замкнутые системы, их основные характеристики.
9. Какие химические реакции называются гомогенными, какие гетерогенными?
10. Какие химические реакции называются гомофазными, какие гетерофазными?
11. Запишите выражение для скорости гомогенной химической реакции, протекающей в замкнутой системе.
12. Напишите основной закон химической кинетики и укажите область его применимости.
13. Что такое молекулярность химической реакции?
14. Как элементарные химические реакции классифицируют по их молекулярности?
15. Что такое порядок химической реакции и какой смысл этого кинетического параметра?
16. Есть ли непосредственная функциональная зависимость между понятиями молекулярность и порядок химической реакции?
17. Почему молекулярность не зависит от условий протекания? Справедливо ли это утверждение относительно порядка реакции?
18. Какие вы знаете наиболее распространенные случаи, когда порядок реакции меняется в зависимости от условий проведения?
19. Назовите общее и различия в понятиях концентрационного и временного порядков реакции.
20. Назовите общее и различия в понятиях частный и общий

порядок реакции.

21. Укажите диапазон численных значений порядков реакции и сопоставьте его с диапазоном численных значений молекулярности химических реакций.

22. Почему понятие молекулярности применимо только к элементарным реакциям, в то время как порядок применим и к элементарным, и к сложным?

23. Что такое константа скорости химической реакции?

24. Как размерность скорости зависит от величины порядка реакции?

25. Что представляет собой кинетическое уравнение? Какова роль стехиометрических коэффициентов в кинетических уравнениях для реакций простых типов?

26. Какой основной принцип составления кинетических уравнений для элементарных химических реакций? Какова роль закона действия масс в этом аспекте?

27. Каким путем можно охарактеризовать глубину протекания химической реакции? Какова связь этой характеристики с концентрациями реагентов и продуктов реакции?

28. Опишите функции стехиометрических коэффициентов в кинетических уравнениях.

29. Что такое конверсия (степень превращения) исходного реагента?

30. Как можно выразить степень превращения через безразмерную концентрацию? Запишите выражение для скорости как функция степени превращения.

31. Что из себя представляет величина степени превращения реагента в конкретный продукт.

32. Что такое селективность процесса по конкретному продукту.

Примеры задач с решениями

1. Запишите кинетическое уравнение для элементарной химической реакции в соответствии с законом действующих масс



Решение.

Для элементарной химической реакции кинетическое уравне-

ние в соответствии с законом действующих масс имеет вид

$$W = k \cdot \prod_{i=1} [A_i]^{n_i},$$

с учетом (1.16) и (1.18) его следует переписать как

$$W = \frac{dx}{dt} = k \cdot ([C_2H_6]_0 - x) = k[C_2H_6].$$

2. Диспропорционирование оксиалкильных радикалов $CH_3C^{\bullet}HOH$ приводит к образованию этилового спирта и уксусного альдегида:



Реакция элементарная. В определенных условиях $k = 10^9$ (л/моль·с). При какой концентрации радикалов скорость реакции окажется равной: а) 0,01 моль/(л·с); б) 0,32 моль/(л·ч)? Какова скорость реакции в моль/(л·мин) и моль/(л·ч) будет при концентрации радикалов 10^{-4} моль/л? Сколько образуется уксусного альдегида, если прореагировало 0,08 молей исходного реагента?

Решение.

Для элементарной химической реакции кинетическое уравнение в соответствии с законом действующих масс имеет вид

$$W = k \cdot \prod_{i=1} [A_i]^{n_i},$$

$$W = k [CH_3C^{\bullet}HOH]^2 = 10^9 [CH_3C^{\bullet}HOH]^2 \quad \text{моль/(л·с)}.$$

Следовательно, для ответа на первый вопрос имеем

$$[CH_3C^{\bullet}HOH] = (0,01/10^9)^{0,5} = 3,16 \cdot 10^{-6} \quad \text{моль/л}$$

$$[CH_3C^{\bullet}HOH] = (0,32/3600 \cdot 10^9)^{0,5} = 2,98 \cdot 10^{-7} \quad \text{моль/л}.$$

В соответствии с записанным кинетическим уравнением скорость реакции при концентрации радикалов 10^{-4} моль/л будет

$$W = k [CH_3C^{\bullet}HOH]^2 = 10^9 [10^{-4}]^2 = 10 \quad \text{моль/(л·с)}, \text{ или } 36000 \text{ моль/(л·ч)}.$$

Учитывая стехиометрические коэффициенты, получаем, что из 0,08 молей исходного реагента образуется 0,04 моля уксусного альдегида.

Задания для работы под контролем преподавателя

1. Реакция $C_6H_5C(O)O^{\bullet} \rightarrow C_6H_5^{\bullet} + CO_2$ элементарная. Запишите кинетическое уравнение в соответствии с законом действующих масс для расходования исходного реагента и накопления диоксида углерода.

2. Реакция $1,5A_1 + 2A_2 \rightarrow D_1$ первого порядка по A_1 и полуторного по A_2 . В начальный момент времени исходные концентрации реагентов равны. Запишите кинетическое уравнение в соответствии с законом действующих масс и рассчитайте скорости расходования реагентов в момент времени, когда $[A_2] = 0,5 [A_1]$, если известно, что $k = 0,1 \text{ л}^{1,5}/(\text{моль}^{1,5}\cdot\text{с})$.

3. Какая реакция протекает быстрее, если известно, что стехиометрические коэффициенты при реагентах и продуктах в обеих реакциях одинаковые, а $k_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а $k_2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$? Изменится ли результат, если стехиометрические коэффициенты при реагентах и продуктах будут разными? Ответ поясните.

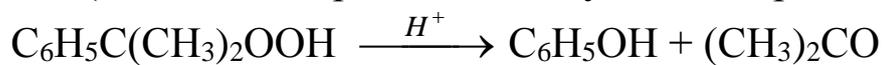
4. Какая реакция протекает быстрее, если известно, что $k_1 = 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$, а $k_2 = 10^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ л}^5/\text{моль}\cdot\text{с}$? Ответ поясните.

5. Две реакции



элементарные и протекают с одинаковой скоростью при концентрациях реагентов $[A_1] = 1 \text{ моль/л}$, $[A_2] = 4 \text{ моль/л}$, $[B] = 0,5 \text{ моль/л}$. Определите численное значение k_2 , если $k_1 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Какова размерность k_2 ?

5. Кисотно-каталитическое разложение гидроперекиси кумола $C_6H_5C(CH_3)_2OON$ протекает следующим образом



А. Определить селективность процесса по продуктам, если из 1,2 молей прореагировавшей гидроперекиси кумола накопилось 1,1 молей фенола и 0,95 молей ацетона.

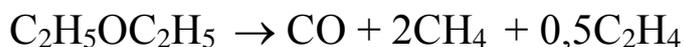
Б. Сколько фенола и ацетона получится из 5 молей гидроперекиси кумола, если избирательности процесса разложения по указанным продуктам одинаковые и равны 93% каждая?

В. Какова степень превращения гидроперекиси кумола, если из 10 молей ее к рассматриваемому моменту времени накопилось 8,7 молей фенола при селективности по фенолу 0,92; 9,1 молей ацетона при селективности по ацетону 0,95; по 5,3 молей фенола и

ацетона при одинаковой селективности по продуктам, равной 0,86; 6,2 моля фенола и 6,5 молей ацетона при селективности по фенолу 0,77, а по ацетону 0,815?

Г. Принимая во внимание первые порядки рассматриваемой реакции по гидроперекиси и кислотному катализатору, запишите кинетическое уравнение и найдите численное значение скорости реакции в смеси, содержащей в 350 мл 52 г гидроперекиси кумола и 0,3 г 100%-ной серной кислоты. В выбранных условиях $k = 30$ л/моль·мин.

6. В выбранных условиях суммарная реакция термического разложения диэтилового эфира описывается стехиометрическим уравнением



а ее кинетика следует закономерностям необратимой реакции 1,5-ного порядка. Зная, что в начальный момент времени газовая смесь находится под давлением 600 мм рт. ст. и состоит из 30% об. диэтилового эфира, 10% об. метана, остальное – инертные примеси, определить скорость расщепления реагента для следующих моментов:

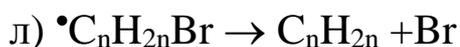
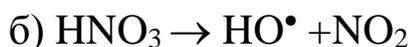
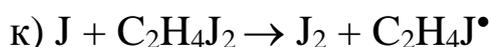
- а) общее давление в системе достигнет 850 мм рт. ст.;
- б) в начальный момент времени;
- в) парциальное давление метана достигнет 420 мм рт. ст.;
- г) парциальное давление CO достигнет 120 мм рт. ст.;
- д) парциальное давление этилена достигнет 90 мм рт. ст.

Для расчета принять, что $k = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ л}/((\text{мм рт. ст.})^{0,5} \cdot \text{мин})$.

7. Скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(см³·с) при концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и другого $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте константу скорости в см³/(моль·сек), л/моль·сек и л/(моль·мин).

Задания для индивидуальной самостоятельной работы

1. Запишите кинетические уравнения для элементарных химических реакций в соответствии с законом действующих масс.



- в) $C_2H_5^\bullet + H_2 \rightarrow H + C_2H_6$ м) $Cl + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Cl^\bullet$
 г) $Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$ н) $C_2H_4J^\bullet \rightarrow J + C_2H_4$
 д) $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^\bullet$ о) $C_2H_5Cl^\bullet + Cl_2 \rightarrow C_2H_6 + Cl$
 е) $C_2H_5^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow C_3H_8$ п) $C_2H_5^\bullet + C_2H_5^\bullet \rightarrow C_4H_{10}$
 ж) $C_nH_{2n+1}Br \rightarrow C_nH_{2n+1}^\bullet + Br$ р) $C_2H_5^\bullet + C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$
 з) $H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$ с) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
 и) $C_2H_5^\bullet + H \rightarrow C_2H_6$ т) $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$

2. Запишите кинетические уравнения для химических превращений, имитирующих кинетику реакций простых типов, исходя из заданных стехиометрического уравнения и частных порядков реакций. Частные порядки заданы в явном виде.

- а) $A_1 + 0,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1; n_2 = 2$;
 б) $2A_1 + 1,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,5; n_2 = 1$;
 в) $0,5A_1 + 2A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,75; n_2 = 1$;
 г) $A_1 + 3A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -2; n_2 = 1,5$;
 д) $1,5A_1 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,5$;
 е) $A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,5; n_2 = 1,5$;
 ж) $2A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1; n_2 = 1$;
 з) $2,5A_1 + 0,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1,5; n_2 = 1,5$;
 и) $0,5A_1 + A_2 + 0,5A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1; n_2 = 0,5; n_3 = -0,5$;
 к) $2A_1 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1,5$;
 л) $2,5A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -0,5; n_2 = -1$;
 м) $A_1 + 0,75A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1; n_2 = 1$;
 н) $0,5A_1 + 1,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1,5; n_2 = 0,5$;
 о) $A_1 + 0,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1,5; n_2 = 2$.

3. Запишите кинетические уравнения для химических превращений, имитирующих кинетику реакций простых типов, исходя

из заданных стехиометрического уравнения и частных порядков реакций. Задан общий порядок и все, кроме одного, частные порядки.

- а) $1,5A_1 + 0,5A_2 + A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1; n_2 = 2; n_\Sigma = 2$;
 б) $0,5A_1 + 0,5A_2 + 0,5A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,5; n_2 = 0,5; n_\Sigma = 1$;
 в) $A_1 + 0,8A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,5; n_\Sigma = -0,5$;
 г) $A_1 + 0,5A_2 \rightarrow 1,5D_1 + 2D_2$; $n_1 = 1; n_2 = 2; n_\Sigma = 0$;
 д) $2,5A_1 + 0,8A_2 + 0,5A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1; n_3 = 0,5; n_\Sigma = -2$;
 е) $A_1 + A_2 + 2,5A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 2; n_3 = -0,5; n_\Sigma = 0$;
 ж) $2,5A_1 \rightarrow D_1 + 2D_2$; $n_1 = 0,5; n_\Sigma = 0,5$;
 з) $2A_1 + 2A_2 + 1,5A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1; n_2 = -2; n_\Sigma = 0$;
 и) $1,5A_1 + 3A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1,5; n_\Sigma = 0$;
 к) $A_1 + A_2 \rightarrow 0,5D_1 + D_2$; $n_1 = -0,5; n_\Sigma = 1,5$;
 и) $A_1 + 2,5A_2 + 0,5A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1,5; n_2 = -2; n_\Sigma = -0,5$;
 к) $1,5A_1 + 1,5A_2 + A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 0,5; n_3 = 0,5; n_\Sigma = 0,5$;
 л) $0,5A_1 + A_2 + 0,75A_3 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1; n_3 = 2,5; n_\Sigma = 0$;
 м) $3A_1 + 1,5A_2 \rightarrow D_1 + 2D_2$; $n_2 = 0,5; n_\Sigma = -1,5$;
 н) $0,75A_1 + 0,5A_2 \rightarrow 1,5D_1 + D_2$; $n_1 = 0,5; n_2 = 0,5; n_\Sigma = -1,5$;
 о) $0,5A_1 \rightarrow D_1 + D_2 + \dots$; $n_1 = -1; n_\Sigma = 0$;

4. Запишите кинетические уравнения для химических превращений, имитирующих кинетику реакций простых типов, исходя из заданных стехиометрического уравнения и частных порядков реакций. Частные порядки заданы в явном виде, общий порядок определить из размерности константы скорости.

- а) $0,8A_1 + 2A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,5$; k ($\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$);
 б) $1,5A_1 + 0,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 0,5$; k ($\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$);
 в) $3A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1$; k ($\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$);
 г) $A_1 + 2A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 3$; k ($\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$);
 д) $0,7A_1 + 3A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 0,5$; k (мин^{-1});
 е) $2A_1 + 2A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1,5$; k ($\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{ч})$);
 ж) $A_1 + 1,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1$; k ($\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$);
 з) $0,3A_1 + 1,2A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 3$; k (с^{-1});

- и) $4A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 1$; k (л/(моль·с));
- к) $0,5A_1 + 2,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 2$; k (л^{1,5}/(моль^{1,5}·мин));
- л) $A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 0,5$; k (л/(моль·с));
- м) $2A_1 + 3A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = 0,5$; k (мин⁻¹);
- н) $0,3A_1 + 1,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_1 = -1$; k (моль/(л·мин));
- о) $A_1 + 2,5A_2 \rightarrow D_1 + \dots$; $n_2 = 0,5$; k (л^{1,5}/(моль^{1,5}·ч)).

5. Для приведенных ниже стехиометрических и кинетических уравнений ряда химических превращений (табл. 1.2) укажите, когда анализ сведений позволяет утверждать, что:

- а) записанная реакция имеет сложный механизм;
 б) записанная реакция имеет элементарный механизм.

Ответ поясните.

Таблица 1.2.

Стехиометрические и кинетические уравнения ряда химических превращений

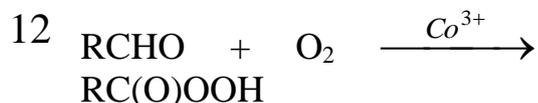
- | | | |
|---|--|--|
| 1 | $RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl$ | $W = k \cdot [RH]^{0.5} [Cl_2]^{1.5}$ |
| 2 | $CH_2 = CH_2 + H_2O + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2OH + HCl$ | $W = k \cdot [CH_2 = CH_2] \cdot [Cl_2]$ |
| 3 | $CH_2 = CHR + HCl \xrightarrow{MeCl_n} CH_3C(H)RCl$ | $W = k \cdot [RCH_2 = CH_2] \cdot [HCl] \cdot [MeCl_n]$ |
| 4 | $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{MeCl_n} C_6H_5Cl + HCl$ | $W = k \cdot [C_6H_6] \cdot [Cl_2] \cdot [MeCl_n]$ |
| 5 | $RCH_2Cl + OH^- \rightarrow RCH_2ClOH + Cl^-$ | $W = k \cdot [RCH_2Cl]$ |
| 6 | $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ | $W = \frac{a[H_2] \cdot [O_2]}{b[H_2] + c - d[H_2] \cdot [O_2]}$ |
| 7 | $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_4H_{10}$ | $W = k \cdot [C_2H_5 \cdot]^2$ |
| 8 | $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ | $W = k \cdot [C_2H_5 \cdot]^2$ |
| 9 | $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ | $W = k \cdot [NO]^2 [Cl_2]$ |



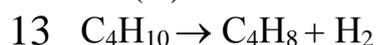
$$W = \frac{k[H_2] \cdot [Br_2]^{0.5}}{1 + k[HBr] \cdot [Br_2]}$$



$$W = k \cdot [H_2] \cdot [J_2]$$



$$W = k \cdot [RCHO]^{0.5} [Co^{3+}]^{0.5}$$



$$W = k \frac{P_{C_4H_{10}} - P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} / K}{P_{C_4H_8}}$$



$$W = k \cdot [HJ]^2$$

6. Рассчитать недостающие параметры по данным, представленным в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Исходные данные для расчета

№ задания	Уравнение	Константа	Концентрации	W
1	$CH_3COOC_2H_5 + KOH \rightarrow CH_3COOK + C_2H_5OH$	7 л/(моль·мин)	200 мл 25 %-ного KOH (удельный вес 1,05 г/см ³) и 10 мл этилацетата (удельный вес 0,901 г/см ³)	?
2	$A + B \rightarrow C + D$	80 л/(моль·мин)	150 мл смеси, где содержится 15 г А (М = 75) и 11 г В (М = 110)	?
3	$2A + B \rightarrow C + D$?	125 мл раствора, где содержится 15 г А (М = 300) и 75 мл раствора, где содержится 25 г В (М = 125)	0,047 моль/(л·мин)
4	$A + B \rightarrow C + D$	10^{-3} л/(моль·мин)	[А] = 2,5 моль/л n _А = 1 n _В = 1 [В] = ? моль/л	0,4 моль/(л·мин)
5	$A + B \rightarrow C$	0,5 мин ⁻¹	[А] = 0,1 моль/л; [В] = 1,6 моль/л	?
6	$A \rightarrow C + D$	0,5 мин ⁻¹	[А] = 0,05 моль/л	?
7	$2A + B \rightarrow C + D$	0,025 л ² /(моль ² ·мин)	[А] = 0,01 моль/л; [В] = 0,04 моль/л	?
8	$A + 2B \rightarrow C + D$	0,05 л ² /(моль ² ·мин)	[А] = 0,12 моль/л; [В] = 0,04 моль/л	?

9	$2A + B \rightarrow C$	0,015 л ² /(моль ² ·мин)	[A] = 0,02 моль/л; [B] = 0,01 моль/л	?
10	$2A + B \rightarrow 2C$	0,04 л ² /(моль ² ·мин)	[A] = 0,2 моль/л; [B] = 0,2 моль/л	?

Знаком «?» отмечен параметр, величину которого требуется определить

Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ И ИХ АНАМОРФОЗ ИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

К реакциям простых типов относят все реакции, которые следуют кинетическому уравнению типа

$$\frac{dx}{d\tau} = k \prod_{i=1}^m ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i} . \quad (2.1)$$

Такие реакции подразделяют по величине общего порядка $n = \sum_i n_i$ на необратимые реакции нулевого, первого, второго, третьего, в общем случае - n -го порядка. Рассмотрим работу с такими уравнениями более подробно.

2.1. Реакции нулевого порядка

Обычно это весьма сложные химические превращения, для которых нельзя найти общие причины их следования кинетическому уравнению типа ($n = 0$; $n_i = 0$):

$$\frac{dx}{d\tau} = k . \quad (2.2)$$

Это простейшее дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, интегрирование которого при начальных условиях $\tau = 0$; $x = 0$ приводит к

$$x = k\tau . \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) является одной из возможных анаморфоз кинетических кривых расходования реагентов и накопления продуктов для реакции нулевого порядка (рис. 2.1).

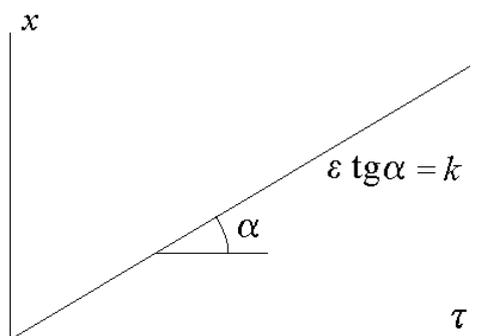


Рис.2.1. Кинетическая кривая $x = f(\tau)$ и одновременно ее анаморфоза в соответствии с уравнением (2.3)

Наклон ее к оси абсцисс позволяет определить численное зна-

чение константы скорости k . Уравнения же кинетических кривых расходования реагентов получаются путем подстановки (2.3) в уравнения (1.16) и (1.17):

$$[A_i] = [A_i]_0 - a_i x; \quad (1.16)$$

$$[D_j] = [D_j]_0 + d_j x. \quad (1.17)$$

2.2. Необратимые реакции первого порядка

Химические реакции этого типа являются одними из самых распространенных на практике. Кроме мономолекулярных реакций, в жидкой и газовой фазах в соответствующих условиях проведения кинетике необратимых реакций следуют:

1. Реакции, скорость которых пропорциональна концентрации какого-либо вещества и, кроме того, является функцией концентрации катализатора. Тогда

$$W = -\frac{d[A]}{d\tau} = k[A] \cdot f([kat]).$$

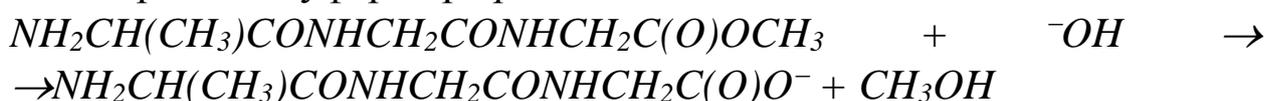
Поскольку катализатор не расходуется, то $[kat]_{\tau} = const$ и $f([kat]) = const$ и, следовательно,

$$W = k' \cdot [A],$$

где $k' = k \cdot f([kat])$.

Такого рода ситуации довольно часто встречаются в кислотно-основном катализе.

2. Реакция первого порядка по какому-либо веществу, а концентрация второго реагента поддерживается постоянной по ходу процесса. Примером может служить гидролиз аланилглицинглицина в боратном буфере при $pH = 9,24$:



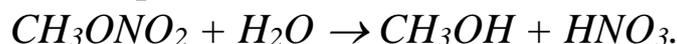
В буферном растворе pH остается все время постоянным, следовательно, и $[OH^-] = const$. Тогда (\mathcal{E} - эфир)

$$-\frac{d[\mathcal{E}]}{d\tau} = k[\mathcal{E}] \cdot [OH^-] = k'[\mathcal{E}],$$

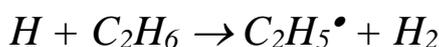
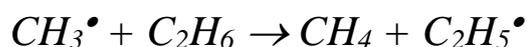
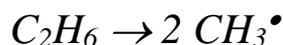
где $k' = k[OH^-]$.

3. Реакция первого порядка по какому-либо компоненту, а остальные компоненты взяты в таком избытке, что изменением их

концентраций в ходе химического превращения можно пренебречь. Обычно такие ситуации встречаются, когда одним из реагентов является растворитель, например при гидролизе сложных эфиров и нитратов в воде:



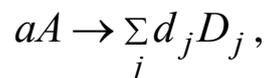
4. Сложная многостадийная реакция, удовлетворительно следующая кинетическому уравнению для необратимых реакций первого порядка. Например, реакция разложения этана в соответствии со схемой механизма:



Экспериментально найдено, что

$$W = \frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = k_{эф} \cdot [C_2H_6]$$

Стехиометрическое уравнение для наиболее распространенных и простых реакций первого порядка в общем случае будет записано как



а кинетическое уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot ([A]_0 - ax). \quad (2.4)$$

Это простейшее дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными

$$\frac{dx}{[A]_0 - ax} = kd\tau,$$

интегрирование которого при $\tau = 0; x = 0$ дает

$$-\frac{1}{a} \cdot \ln([A]_0 - ax) = k\tau + C; \quad C = -\frac{1}{a} \cdot \ln[A]_0 \quad \text{и}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - ax} = ak\tau. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) можно рассматривать как уравнение одной из

возможных анаморфоз кинетических кривых, позволяющее определить численное значение константы скорости реакции (рис.2.2).

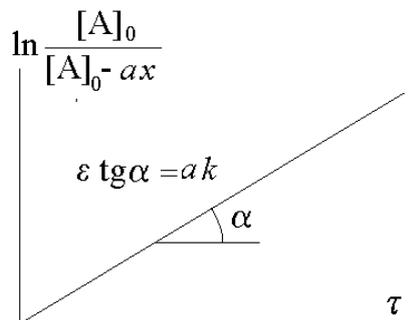


Рис.2.2 Анаморфоза кинетической кривой расходования реагента в соответствии с уравнением (2.5)

Из него же нетрудно найти x :

$$x = \frac{[A]_0}{a} (1 - e^{-ak\tau}), \quad (2.6)$$

или

$$x = x_\infty (1 - e^{-ak\tau}) \quad (\tau \rightarrow \infty; x \rightarrow \frac{[A]_0}{a} = x_\infty). \quad (2.7)$$

Подстановкой (2.6) в уравнения (1.16) и (1.17) можно получить и уравнения кинетических кривых расходования исходного реагента (рис.2.3)

$$[A] = [A]_0 e^{-ak\tau} \quad (2.8)$$

и накопления продуктов превращения.

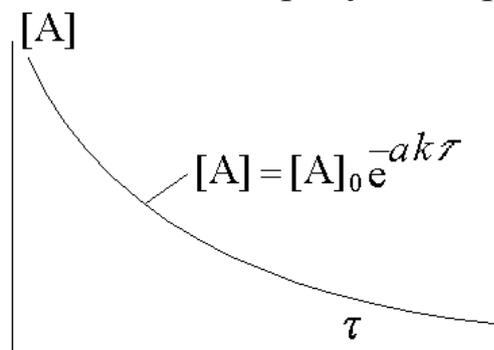


Рис.2.3. Кинетическая кривая расходования исходного реагента в реакции первого порядка

Очень часто кинетику необратимых реакций первого порядка удобно представить в так называемых безразмерных переменных. В качестве безразмерных концентраций удобно выбрать степень превращения α реагента (рис.2.4):

$$\frac{[A]_0 - ax}{[A]_0} = 1 - \alpha, \quad \text{и} \quad \frac{ax}{[A]_0} = \alpha; \quad dx = \frac{[A]_0}{a} d\alpha,$$

в качестве безразмерного времени величину $\tau_a = ak\tau$; $d\tau = \frac{d\tau_0}{ak}$.

Тогда

$$\frac{[A]_0 d\alpha}{\frac{a}{d\tau_0/ak}} = k[A]_0(1-\alpha), \text{ или } \frac{d\alpha}{d\tau_0} = 1-\alpha. \quad (2.9)$$

Интегрирование уравнения (2.9) при условии $\tau_0 = 0; \alpha = 0$ приводит к

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \tau_0 \quad (2.10)$$

$$\text{и } \alpha = 1 - e^{-\tau_0}. \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) является анаморфозой кинетической кривой $\alpha = f(\tau_0)$ (рис. 2.4б).



Рис. 2.4. Изменение степени превращения реагента в безразмерном времени для реакций 1-го порядка (а) и ее анаморфоза (б)

Для практических целей удобно пользоваться уравнением анаморфозы, где безразмерное время заменено на размерное (рис. 2.5):

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = ak\tau, \quad (2.12)$$

оно получается из уравнения (2.10) подстановкой $\tau_0 = ak\tau$.

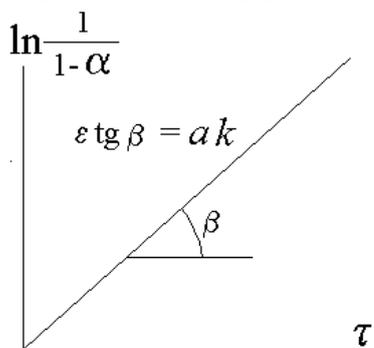


Рис. 2.5. Анаморфоза кинетической кривой рис. 2.4 с использованием размерного времени τ

Наклон такой анаморфозы к оси абсцисс позволяет опреде-

лить величину константы скорости рассматриваемой реакции первого порядка (a – стехиометрический коэффициент, который обычно известен).

2.3. Необратимые реакции второго порядка

Среди довольно большого числа реакций, следующих кинетическому уравнению типа

$$\frac{dx}{d\tau} = k \prod_{i=1}^m ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i},$$

где $\sum_i n_i = 2$, наиболее распространенными являются три варианта, которые рассмотрены ниже.

Реакция типа $A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$ при $[A_1]_0 \neq [A_2]_0$

Такому варианту соответствует кинетическое уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x). \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) с разделяющимися переменными

$$\frac{dx}{([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)} = kd\tau, \quad (2.14)$$

интегрирование которого предполагает разложение левой части на простые дроби. Выполним эту операцию:

$$\begin{aligned} \frac{1}{([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)} &= \frac{m}{[A_1]_0 - x} + \frac{n}{[A_2]_0 - x}; \\ m[A_2]_0 - mx + n[A_1]_0 - nx &= 1; \quad -mx - nx = 0; \quad m = -n; \\ -n[A_2]_0 + n[A_1]_0 &= 1; \quad n = \frac{1}{[A_1]_0 - [A_2]_0}; \quad m = -\frac{1}{[A_1]_0 - [A_2]_0}. \end{aligned}$$

С учетом этого уравнение (2.14) представляется в виде

$$\frac{1}{[A_1]_0 - [A_2]_0} \cdot \left(-\frac{dx}{[A_1]_0 - x} + \frac{dx}{[A_2]_0 - x} \right) = kd\tau, \quad (2.15)$$

или после интегрирования

$$\frac{1}{[A_1]_0 - [A_2]_0} \cdot \ln \frac{[A_1]_0 - x}{[A_2]_0 - x} = k\tau + C.$$

$$\text{При } \tau = 0; x = 0 \quad C = \frac{1}{[A_1]_0 - [A_2]_0} \cdot \ln \frac{[A_1]_0}{[A_2]_0}.$$

В итоге

$$\frac{1}{[A_1]_0 - [A_2]_0} \ln \frac{[A_2]_0 \cdot ([A_1]_0 - x)}{[A_1]_0 \cdot ([A_2]_0 - x)} = k\tau. \quad (2.16)$$

Уравнение (2.16) представляет собой одну из анаморфоз рассматриваемой реакции, из наклона которой к оси времени (абсцисс) можно определить величину константы скорости (рис.2.6).

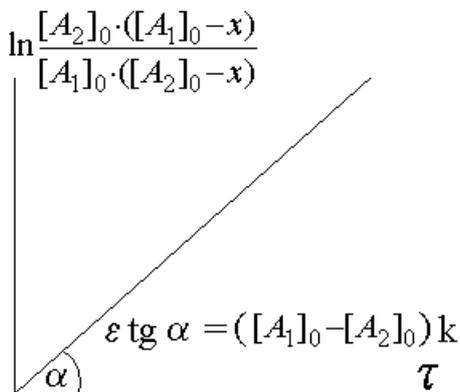


Рис.2.6. Анаморфоза кинетической кривой расходования реагентов реакции второго порядка в соответствии с уравнением (2.16)

Решая уравнение (2.16) относительно величины x , получаем

$$x = \frac{[A_1]_0 [A_2]_0 \cdot (1 - e^{([A_1]_0 - [A_2]_0) k \tau})}{[A_2]_0 - [A_1]_0 \cdot e^{([A_1]_0 - [A_2]_0) k \tau}}. \quad (2.17)$$

Подставляя (2.17) в уравнения (1.16) и (1.17), получаем кинетические кривые расходования исходных реагентов A_i и накопления продуктов D_j .

Реакция типа $A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$ при $[A_1]_0 = [A_2]_0$

В таком случае кинетическое уравнение запишется следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = k([A] - x)^2. \quad (2.18)$$

Это обычное дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)^2} = k d\tau,$$

интегрирование которого приводит к

$$\frac{1}{[A]_0 - x} = k\tau + C,$$

или после нахождения C ($\tau = 0; x = 0; C = 1/[A]_0$)

$$\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} = k\tau. \quad (2.19)$$

Уравнение (2.19) можно рассматривать в качестве одного из вариантов уравнения анаморфоз для рассматриваемого случая (рис. 2.7). Наклон такой анаморфозы к оси абсцисс (времени) позволяет определить численное значение величины константы скорости реакции.

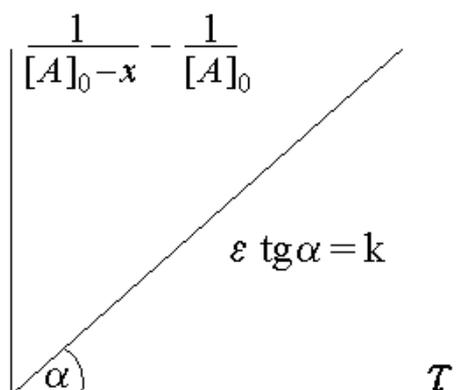


Рис. 2.7. Анаморфоза в соответствии с уравнением (2.19) для реакции второго порядка при равенстве исходных концентраций реагентов

Реакции типа $2A \rightarrow D_1 + \dots$ и $aA \rightarrow D_1 + \dots$

Отвечающее таким условиям кинетическое уравнение следует записать как

$$\frac{dx}{d\tau} = k([A]_0 - 2x)^2. \quad (2.20)$$

Интегрирование его при условии $\tau = 0; x = 0$ приводит к уравнению анаморфозы типа уравнения (2.19):

$$\frac{1}{[A]_0 - 2x} - \frac{1}{[A]_0} = 2k\tau, \quad (2.21)$$

отличающееся наличием коэффициента 2 перед x в разности $[A]_0 - 2x$ и τ .

Если стехиометрический коэффициент будет a , то уравнение (2.21) запишется в виде

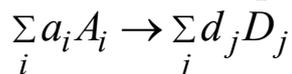
$$\frac{1}{[A]_0 - ax} - \frac{1}{[A]_0} = ak\tau, \quad (2.21)$$

$$\text{откуда } x = \frac{k[A]_0^2 \tau}{1 + ak[A]_0 \tau}.$$

Зная выражения для x и используя (1.16) и (1.17), можно найти уравнения кинетических кривых всех типов системы.

2.4. Реакции третьего порядка

Для стехиометрического уравнения типа



наиболее распространенными кинетическими уравнениями третьего порядка являются

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot ([A_1]_0 - x) \cdot ([A_2]_0 - x) \cdot ([A_3]_0 - x) \quad (2.22)$$

(все стехиометрические коэффициенты при реагентах равны 1) или

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot ([A_1]_0 - a_1 x) \cdot ([A_2]_0 - a_2 x) \cdot ([A_3]_0 - a_3 x), \quad (2.23)$$

при разных стехиометрических коэффициентах (стехиометрическое уравнение типа $2A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + \dots$)

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot ([A_1]_0 - 2x)^2 ([A_2]_0 - x) \quad (2.24)$$

для варианта типа $3A \rightarrow D_1 + \dots$),

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot ([A]_0 - 3x)^3 \quad (2.25)$$

и вариант уравнения (2.22) при условии $[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A_3]_0 = [A]_0$

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot ([A]_0 - x)^3 \quad (2.26)$$

Вместе с тем все они распространены гораздо реже в сравнении с рассмотренными выше вариантами реакций первого и второго порядков, а интегрирование уравнений (2.22–2.25) ничем принципиально не отличается, что дает возможность его не проводить. Что же касается уравнения (2.26), то оно относится к частному случаю рассматриваемых в п. 2.5 реакций n -го порядка.

2.5. Один из распространенных и используемых на практике вариантов реакций n -го порядка

Этот вариант следует кинетическому уравнению

$$\frac{dx}{d\tau} = k([A]_0 - x)^n, \quad (2.27)$$

где n – любое число, кроме 1.

Такой вариант имеет место при условии, что все стехиометрические коэффициенты при реагентах $a_i = 1$ и начальные концентрации всех реагентов равны между собой, т. е.

$$[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A_i]_0 = [A]_0.$$

Интегрирование уравнения (2.27) при условии $\tau = 0; x = 0$ приводит к виду

$$\frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)k\tau, \quad (2.28)$$

который можно рассматривать в качестве одного из вариантов уравнения анаморфоз для рассматриваемого случая (рис.2.8).

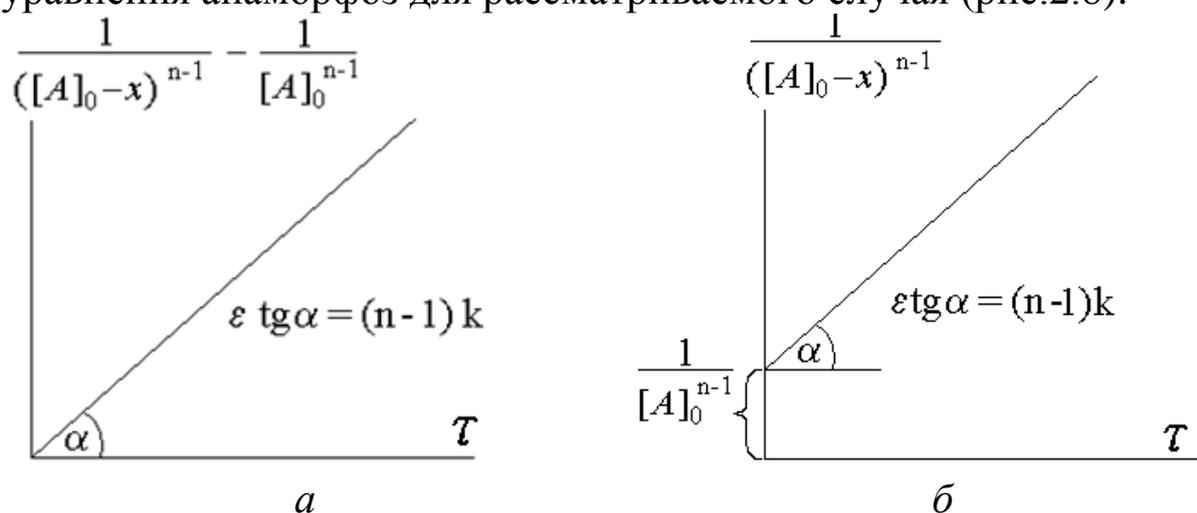


Рис. 2.8. Анаморфоза для реакции n -го порядка, проходящая через начало координат (а) и отсекающая отрезок на оси ординат

Используя безразмерные переменные

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{x}{[A]_0} \quad \text{и}$$

$$\tau_{\delta} = k \cdot [A]_0^{n-1} \tau,$$

уравнения (2.27) и (2.28) примут вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau_{\delta}} = (1 - \alpha)^n \quad (2.29)$$

$$\text{и} \quad \frac{1}{(1 - \alpha)^{n-1}} - 1 = (n-1)\tau_{\delta}. \quad (2.30)$$

Константа скорости в данном случае определяется из наклона прямой в координатах $\alpha = f(\tau_0)$.

Задания к практической и самостоятельной работе по разделу

Цель: из заданного в явном или неявном виде кинетического уравнения получить уравнения кинетических кривых расходования исходных реагентов и накопления продуктов превращения, а также найти анаморфозы указанных кинетических кривых.

Решаемые задачи:

- по представленному в условии задачи заданию составить соответствующее кинетическое уравнение;
- проинтегрировать кинетическое уравнение и найти уравнения кинетических кривых расходования исходных реагентов и накопления продуктов превращения;
- найти уравнения анаморфоз кинетических кривых;
- проводить решения разнообразных задач на базе уравнений кинетических кривых и их анаморфоз.

Перечень вопросов для предварительного ознакомления

1. Что такое кинетическая кривая?
2. Что такое анаморфоза кинетической кривой?
3. Как получить кинетическую кривую на практике?
4. Как получить уравнение кинетической кривой из кинетического уравнения?
5. Выразить связь между уравнениями кинетических кривых отдельных компонентов реакционных смесей выбранных химических превращений.
6. Сколько кинетических кривых можно получить для заданного химического превращения?
7. Как построить анаморфозу кинетической кривой?
8. Запишите уравнения кинетических кривых для необратимой реакции первого порядка.
9. Что из себя представляет кинетическая кривая изменения степени превращения во времени (размерном и безразмерном) для реакции первого порядка?
10. Запишите уравнения кинетических кривых для необрати-

мой реакции второго порядка с одним исходным реагентом.

11. Запишите уравнения кинетических кривых для необратимой реакции второго порядка с двумя исходными реагентами: а) начальные концентрации реагентов одинаковые; б) начальные концентрации реагентов различные.

12. Запишите уравнения кинетических кривых для необратимой реакции третьего порядка.

13. Запишите уравнения кинетических кривых для необратимой реакции « n -ного» порядка.

14. Какую роль играют стехиометрические коэффициенты в уравнениях кинетических кривых и их анаморфоз.

Примеры задач с решениями

1. Найти уравнения кинетических кривых расходования исходного вещества и накопления продуктов реакции



если она следует кинетике необратимых реакций первого порядка.

Решение.

Из условия задачи следует, что кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot ([A]_0 - x),$$

интегрирование которого при $\tau = 0; x = 0$ дает

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - ax} = k\tau, \text{ или}$$

в разрешенном относительно x виде

$$x = [A]_0(1 - e^{-k\tau}).$$

Уравнения кинетических кривых имеют вид:

$$[A] = [A]_0 e^{-ak\tau}$$

$$[B] = [B]_0 + x = [B]_0 + [A]_0(1 - e^{-k\tau})$$

$$[C] = [C]_0 + 2x = [C]_0 + 2[A]_0(1 - e^{-k\tau}).$$

2. Реакция разложения некоторого газа подчиняется закону порядка $3/2$; в начале опыта концентрация реагента была $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Если 55% его прореагирует за 50 мин, то какова будет кон-

станта скорости и ее размерность?

Решение

Выражение для скорости по условию задачи имеет вид

$$W = kC^{3/2}$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = kC_0^{n-1} t \alpha$$

$$\frac{1}{1,5-1} \left(\frac{1}{(1-0,55)^{3/2-1}} - 1 \right) = k \left(5,2 \cdot 10^{-4} \right)^{1,5-1} \cdot 50;$$

$$0,98 = 1,14k;$$

$$\text{откуда } k = 0,98/1,14 = 0,86 \text{ л}^{1/2}/(\text{моль}^{1/2} \cdot \text{мин}).$$

3. Газофазная реакция $2A \rightarrow R + 2S$ имеет приблизительно второй порядок по реагенту A . Если чистый реагент A ввести при давлении 1 мм рт. ст. в бомбу с постоянным объемом, то давление в течение 3 мин повысится на 40% от начального. Для периодического реактора постоянного давления найти:

а) время, необходимое для достижения той же степени превращения;

б) относительное увеличение объема за это время.

Решение

Общее давление смеси в бомбе будет равно

$$P_{\text{общ}} = P_0 - 2x + x + 2x = P_0 + x;$$

$$x = (P_{\text{общ}} - P_0) = 0,4P_0 = 0,4 \cdot 1 = 0,4 \text{ мм рт. ст.}$$

Расходилось за время 3 мин $2x$ исходного вещества, или 0,8 мм рт. ст. Следовательно, степень превращения $\alpha = 0,8$. При постоянном объеме кинетика реакции второго порядка через степень превращения описывается следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 kt}{1 + C_0 kt}.$$

Откуда

$$\alpha = \tilde{N}_0 kt (1 - \alpha)$$

$$k = \frac{\alpha}{\tilde{N}_0 t (1 - \alpha)} = \frac{0,8}{0,2 \cdot 1 \cdot 3} = 1,33 \text{ (мм рт. ст.)}^{-1}.$$

При рассмотрении варианта «а»:

$$\tilde{N}_0 kt = \frac{(1 + \varepsilon_A) \alpha}{(1 - \alpha)} + \varepsilon_A \ln(1 - \alpha) \quad , \quad V = V_0(1 + \varepsilon_A), \quad \varepsilon_A = \frac{V_{\alpha=1} - V_{\alpha=0}}{V_{\alpha=0}};$$

$$\varepsilon_A = \frac{3 - 2}{2} = 1,5, \quad k = 1,33, \quad \alpha = 0,8;$$

$$1,33 \cdot 1,5 t = \frac{(1 + 1,5) \cdot 0,8}{0,2} + 1,52,3 \lg(1 - 0,8) = 10 - 2,42 = 7,58.$$

Откуда

$$t = \frac{7,58}{1,33 \cdot 1,5} 3,8 \text{ мин}.$$

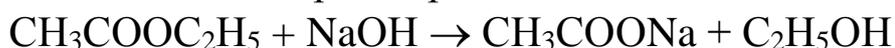
При рассмотрении варианта «б»:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \varepsilon_A \alpha = 1 + 1,5 \cdot 0,8 = 2,2.$$

Задания для работы под контролем преподавателя

1. Скорость окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации окисляемого вещества и пропорциональна $HClO$ во второй степени. Вычислить время, в течение которого реакция окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой пройдет на 90% в растворе, содержащем 0,1 моль/л $HClO$ и 1,1 моль/л спирта при 298,2 К. Константа скорости реакции при 298,2 К равна $24 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

2. Константа скорости реакции



равна $5,4 \text{ кмоль}^{-1} / (\text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^3)$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,02 \text{ кмоль/м}^3$?

3. Бимолекулярная реакция, для которой $C_a = C_b$, проходит в 10 мин на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

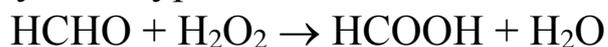
4. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и $\Phi\Gamma^-$ (фенилглиоксинат) в молекуле НФГ при 298,2 К равна $k = 10^{11,59} \text{ с} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{м}^3$ ($\text{с} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$). Если концентрация ионов $H^+ = \Phi\Gamma^- = 0,001 \text{ кмоль/м}^3$ (моль/л), то сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 99,999%?

5. Раствор 0,01н. уксусноэтилового эфира омыляется 0,002 н.

раствором NaOH за 23 мин на 10% при определенной температуре. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 н. раствором KOH, если считать, что реакция омыления эфира – второго порядка, а щелочи диссоциированы полностью?

6. Окисление $FeCl_2$ при помощи $KClO_3$ в присутствии HCl является реакцией третьего порядка. Если время выразить в минутах, а концентрации в киломолях на метр кубический (моль/л), то константа скорости этой реакции равна приблизительно единице. Вычислить, какова будет концентрация $FeCl_2$ через 1,5 часа после начала реакции, если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны $0,2 \text{ кмоль/м}^3$ (моль/л)?

7. В результате реакции формальдегида с перекисью водорода образуется муравьиная кислота



Если смешать равные объемы 1-молярных растворов перекиси и муравьиной кислоты, то через 2 часа при $T = 333,2^\circ K$ концентрация муравьиной кислоты становится равной $0,215 \text{ моль/л}$. Если же указанную начальную смесь разбавить дистиллированной водой вдвое, то такая степень превращения достигается за 4 часа. Определить порядок и константу скорости реакции. Через сколько времени прореагирует 90% исходных веществ в первом и во втором случаях? Сколько времени потребуется, чтобы реакция дошла до той же глубины, если исходные растворы $HCHO$ и H_2O_2 разбавить в 10 раз, а затем смешать?

8. Бимолекулярная реакция $A + B \rightarrow D_1 + \dots$ протекает таким образом, что за 10 мин концентрация реагента A уменьшилась в 2 раза. В начале реакции $[A]_0 = 1,5 \text{ моль/л}$; $[B]_0 = 3 \text{ моль/л}$. Определить время, когда концентрация $[B]$ окажется равной $2,1 \text{ моль/л}$.

9. Реакция второго порядка при начальной концентрации веществ $0,24 \text{ моль/л}$ за 92 мин проходит на 75%. За какое время концентрация исходных веществ станет равной $0,16 \text{ моль/л}$?

10. Было найдено, что в некоторой реакции распада при изменении начальной концентрации реагента с $0,502$ до $1,007 \text{ моль/л}$ период полураспада уменьшается с 51 до 26 с. Каков порядок данной реакции и чему равна константа скорости?

11. Через раствор толуола в хлорбензоле при интенсивном освещении солнечным светом пропустили 100 л (н. у.) хлора. Об-

разующуюся реакционную смесь разделили и выделили 7,5 г моно-, 4,5 г ди- и 3 г трихлорпроизводного. Определить исходную концентрацию толуола, если известно, что объем реакционной смеси 100 мл, и прореагировало с хлором 63% углеводорода. Какова степень использования хлора в данной реакции?

12. Реакция второго порядка при начальной концентрации веществ 0,24 моль/л за 92 мин проходит на 75%. За какое время концентрация исходных веществ станет равной 0,16 моль/л?

13. Для реакций первого порядка, протекающих в газовой фазе при одинаковом начальном составе исходной смеси и любом давлении, относительное изменение давления в реакторе с постоянным объемом всегда равно относительному изменению объема в реакторе постоянного давления. Докажите это утверждение.

14. Для газофазной реакции первого порядка $2A \rightarrow B$ найдите константу скорости исчезновения A , если при постоянном давлении объем реакционной смеси, содержащей вначале 80% A , уменьшается за три минуты на 20%.

15. Для газофазной реакции первого порядка $A \rightarrow 1,6R$ найти константу скорости исчезновения A , если объем реакционной смеси, вначале состоящей только из A , увеличивается в течение 4 мин на 50%. Общее давление в системе поддерживается постоянным и равным 1,2 мм рт.ст., а температура составляет 25°C.

16. Для реакции $A \rightarrow rR$, имеющей нулевой порядок и протекающей в бомбе с постоянным объемом, $P = 1$ при $t = 0$; $P = 1,5$ при $t = 1$. Найти V при $t = 1$, если указанная реакция осуществляется в реакторе при постоянном давлении, том же начальном составе реагентов и начальном давлении, а также известно, что $V = 1$ при $t = 0$.

17. При протекании реакции нулевого порядка $A \rightarrow rR$ в бомбе с постоянным объемом, содержащей 20% инертных веществ, давление повышается в течение 2 мин от 1 до 1,3 мм рт.ст. Каково относительное изменение объема за 4 мин, если реакция осуществляется в периодически действующем реакторе при постоянном давлении, а исходная смесь находится при давлении 3 мм рт.ст. и содержит 40% инертных веществ?

18. Дана гомогенная реакция разложения в газовой фазе $A \rightarrow 2,7C$, протекающая по нулевому порядку. Для реактора посто-

янного объема, где вначале содержится 80% реагента A и 20% инертных веществ, имеем:

Время, τ	0	1
Общее давление, мм рт.ст.	1	1,5

а) если A вводят при общем давлении 10 мм рт. ст. в отсутствие инертных веществ, то каково давление при $\tau = 1$?

б) если A вводят при парциальном давлении 1 мм рт. ст. и инертные вещества – при парциальном давлении 9 мм рт. ст., то каково общее давление при $\tau = 1$?

19. В изотермическом реакторе периодического действия при давлении 2 мм рт. ст в присутствии 20% инертных веществ протекает гомогенная газофазная реакция первого порядка $A \rightarrow 2,5R$. В этих условиях объем реакционной смеси в течение 20 мин увеличивается на 60%. Для случая, когда реакция осуществляется в аппарате с постоянным объемом, найти время, необходимое, чтобы давление в реакторе достигло 8 мм рт. ст., если начальное давление составляло 5 мм рт. ст., из которых 2 мм рт. ст. приходилось на инертные вещества.

20. Некоторое вещество A смешано в равных количествах с веществами B и C . Начальные концентрации компонентов равны 1 моль/л. По истечении 1000 с половина A прореагировала. Сколько останется A по истечении 2000 с, если соответствующая реакция: 1) первого порядка (реагирует только A); 2) второго порядка (реагируют A и B); 3) третьего порядка (реагируют A , B и C); 4) нулевого порядка.

21. Концентрация атомов трития в воздухе приблизительно $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Период полураспада трития около 12 лет. Через сколько лет распадется 90% трития, содержащегося в воздухе? Пополнение содержания трития в воздухе за счет реакций синтеза не учитывать?

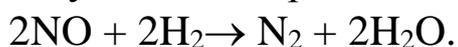
22. Раствор тростникового сахара (20%-ный), имевший правое вращение в $34,50^\circ$, инвертируется в $0,5$ н. молочной кислоте при $T = 298$ К. Вращение раствора по истечении 1435 мин достигает $+31,10^\circ$, после 11360 мин оно равно $+13,98^\circ$ и, наконец, после половины инверсии равно $-10,77^\circ$. Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации вправо, а смесь продуктов инверсии влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных веществ. Имея в виду, что реакция проте-

кает по уравнению первого порядка, вычислить константу скорости инверсии и определить, сколько времени потребуется, чтобы инверсии подверглось 90% сахара.

23. Окисление фенола надбензойной кислотой в определенных условиях имеет первый порядок по надкислоте. При условии $[C_6H_5OH]_0 = [C_6H_5CO_3H]_0 = 1$ моль/л 50% реагентов расходуется за 25 мин, а 75% - за 75 мин. Определить время, необходимое для снижения концентрации фенола втрое, если известно, что $[C_6H_5OH]_0 = 2$ моль/л, $[C_6H_5CO_3H]_0 = 3,2$ моль/л.

24. Окисление бензальдегида надбензойной кислотой катализируется солями трехвалентного кобальта и описывается кинетикой необратимой реакции третьего порядка (первого по каждому из реагентов и катализатору). При $25^{\circ} k=49$ л²·моль⁻²·мин⁻¹. Какую концентрацию катализатора следует взять, чтобы при 50%-ном превращении надкислоты получить скорость 0,05 моль·л⁻¹·мин⁻¹. $[C_6H_5CHO]_0 = 1$ моль/л; $[C_6H_5CO_3H]_0 = 0,3$ моль/л. Концентрация катализатора по ходу опыта остается неизменной.

25. Восстановление окиси азота водородом протекает по следующему стехиометрическому уравнению:



Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при $P = 0,454 \cdot 10^5$ Н/м², то давление их уменьшается вдвое в течение 102 с. Если же начальное давление было $0,384 \cdot 10^5$ Н/м², то оно уменьшается вдвое по истечении 140 с. Пользуясь зависимостью между временем расхода половины исходного вещества и начальной концентрацией реагентов, определите порядок реакции (при постоянном объеме) и рассчитайте величину константы скорости.

Задания для индивидуальной самостоятельной работы

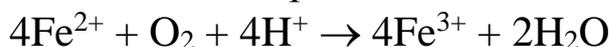
1. Исходя из заданных стехиометрических и кинетических уравнений, получить уравнения кинетических кривых расходования исходных реагентов и накопления продуктов превращения, а также их анаморфозы для:

А) модельного химического превращения типа $2A+B \rightarrow D$, первого порядка по каждому из исходных реагентов.

Б) модельной ферментативной каталитической реакции типа $A \xrightarrow{kat} D_1 + D_2$, описываемой кинетическим уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k([A]_0 - x)}{1 + k([A]_0 - x)};$$

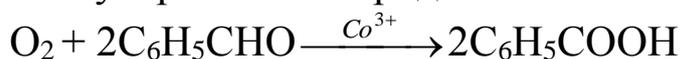
в) окисления ионов двухвалентного железа молекулярным кислородом в кислой среде



следующего: 1) кинетике необратимой реакции второго порядка (первого по ионам двухвалентного железа, первого по кислороду и нулевого по ионам водорода);

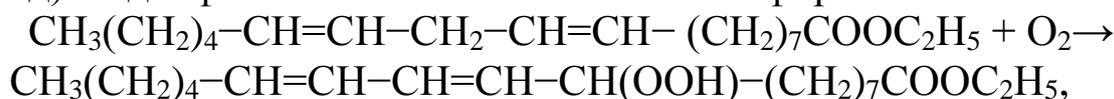
2) кинетике необратимой реакции третьего порядка (второго по ионам двухвалентного железа, первого по кислороду и нулевого по ионам водорода);

г) катализируемого кобальтовой солью окисления бензальдегида молекулярным кислородом



кинетика которого при $[\text{O}_2] = \text{const}$ отвечает полуторному порядку по бензальдегиду и половинному порядку по кобальтовому катализатору

д) жидкофазного окисления этилового эфира



Описываемого кинетикой половинного порядка по кислороду и полуторного порядка по эфиру;

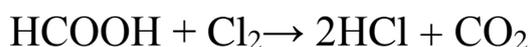
е) фотохимического хлорирования тетрахлорэтилена



кинетическое уравнение которого имеет вид:

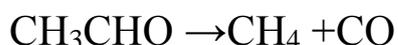
$$\frac{dx}{d\tau} = k([\text{Cl}_2]_0 - x)^{3/2};$$

ж) фотохимического газофазного хлорирования муравьиной кислоты



кинетика которого имеет первый порядок по муравьиной кислоте и первый порядок по хлору;

з) термического или фотохимического разложения ацетальдегида



кинетическое уравнение которого имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k([\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - x)^2$$

и) термического разложения диметилового эфира
 $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$

кинетическое уравнение которого имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k([\text{CH}_3\text{OCH}_3]_0 - x)^{3/2}$$

к) термического разложения диэтилового эфира
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{CO} + 0,5\text{C}_2\text{H}_4$

кинетическое уравнение которого имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k([\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5]_0 - x)^{3/2};$$

л) термического разложения этана
 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

кинетика которого соответствует реакции полуторного порядка по этану.

2. Запишите кинетическое уравнение для реакции со стехиометрическим уравнением



если известно, что константа скорости ее равна $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{0,5}/(\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с})$.

3. Запишите кинетическое уравнение для реакции



если известно, что порядок реакции по A_2 равен 2, а константа скорости имеет размерность $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Какие возможны здесь варианты и сколько их?

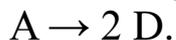
4. Константа скорости одной химической реакции 10^{-1} с^{-1} , а второй $10^4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Какая из этих реакций протекает быстрее и почему? Как изменится ответ на поставленный вопрос, если концентрации реагентов в первом случае 1 моль/л, а во втором 0,01 моль/л?

5. Реакция разложения некоторого газообразного вещества подчиняется закону порядка $3/2$. В начале опыта концентрация исходного реагента была $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Какова величина константы скорости данной реакции, если 55% исходного реагента прореагировало за 50 мин? Какова размерность константы скорости?

6. Реакция первого порядка протекает на 30% за 35 мин. Какова величина константы скорости в с^{-1} ? Сколько исходного веще-

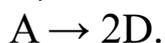
ства окажется непрореагировавшим через 5 ч?

7. При 30%-ной степени превращения скорость реакции первого порядка равна 0,031 моль/(л·мин). Определите константу скорости этой реакции, если начальная концентрация реагента равна 0,28 моль/л, а реакция следует стехиометрическому уравнению



Через какое время концентрация продукта окажется равной начальной концентрации реагента?

8. Для реакции нулевого порядка установлено, что $2/3$ исходного реагента прореагировало за 25 мин. Найти константу скорости этой реакции, если известно, что начальная концентрация реагента было 0,15 моль/л, а реакция следует стехиометрическому уравнению



Сколько потребуется времени, чтобы осталось непрореагировавшим 10% исходного реагента?

9. Реакция $A + B \rightarrow D + C$ первого порядка по реагенту А и нулевого порядка по реагенту В. Начальные концентрации реагентов А и В 0,12 и 0,33 моль/л соответственно. Определить скорость реакции при 33%-ной степени превращения реагента В, если константа скорости равна 10^{-3} мин^{-1} . Через какое время прореагирует 29% реагента А?

10. Константа скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов) $A + B \rightarrow D + C$ равна $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Какова будет скорость реакции в момент времени, когда прореагирует 42% вещества В? Через какое время от начала процесса наступит этот момент?

11. Сколько времени необходимо, чтобы прореагировало 85% исходного вещества реакции $A \rightarrow 2D$, если известно, что начальная концентрация реагента 3,6 моль/л, а константа скорости 0,19 моль/(л·мин)?

12. Некоторое вещество A_1 смешано в равных мольных количествах с веществами A_2 и A_3 таким образом, что начальная концентрация каждого реагента равна 1 моль/л. По истечении 1000 с половина исходных реагентов прореагировала. Сколько останется реагентов по истечении 2000 с, если соответствующая реакция: а) первого порядка; б) второго порядка; в) третьего порядка; г) нулевого порядка; д) половинного порядка; е) полуторного порядка? Стехиометрические коэффициенты принять равными 1.

13. Бимолекулярная реакция второго порядка при начальных концентрациях реагентов 0,24 моль/л каждого протекает на 75% за 92 мин. За какое время концентрации реагентов окажутся равными 0,16 моль/л?

14. Реакция полимеризации протекает в гомофазной системе при постоянной температуре, причем 20% исходного мономера исчезает в течение 34 мин независимо от того, была ли начальная концентрация его 0,04 или 0,8 моль/л. Что можно сказать о кинетике такой реакции и скорости исчезновения мономера? Каковы порядок и константа скорости этой реакции?

15. При нагревании раствора дибромянтарной кислоты последняя распадается в соответствии с кинетикой реакции первого порядка на броммалеиновую кислоту и HBr. Начальная концентрация дибромянтарной кислоты 1,24 моль/л. По истечении 214 мин на пробу в 1 мл расходуется 18,5 мл 0,1 н. раствора NaOH. Вычислите константу скорости реакции. Через сколько времени разложится третья часть дибромянтарной кислоты?

16. Газофазная реакция $2A \rightarrow R + 2S$ имеет приблизительно второй порядок по реагенту A . Если чистый реагент A ввести при давлении 1 мм рт. ст. в периодически действующий реактор с постоянным объемом, то давление в течение 3 минут повысится на 40% от начального. Для периодического реактора постоянного давления найти: а) время, необходимое для достижения той же степени превращения; б) относительное увеличение объема за это время.

17. Перекись водорода, начальная концентрация которой равна 2,54 моль/л, разлагается в присутствии катализатора. Через 25 мин концентрация перекиси стала 0,728 моль/л, а через 90 мин – 0,0282 моль/л. Определить порядок реакции.

18. Вещество A реагирует с газообразным олефином в присутствии трихлористого алюминия с образованием B . При окислении B кислородом воздуха образуется вещество C , которое реагирует с гидроксиламином, бисульфитом натрия, синильной кислотой. При дальнейшем окислении C образуется CO_2 и кислота, на нейтрализацию 1,22 г которой требуется 10 мл 1 н. раствора NaOH. Определить, что за вещества A , B , C , какой газ взят для алкилирования и какая образуется кислота.

Глава 3. НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИЙ ПРОСТЫХ ТИПОВ

Порядок реакции является одной из важнейших кинетических характеристик. Для его определения разработаны различные методы и приемы. Одни из них являются пригодными для большего числа вариантов, т. е. претендуют быть названы общими. Другие охватывают более редкие, включая и одиночные, случаи. В данной главе будут рассмотрены некоторые наиболее общие, часто встречающиеся и к тому же, как правило, и наиболее простые подходы к решению поставленной задачи.

3.1. Методы определения порядка реакции с одним исходным реагентом

3.1.1. Дифференциальный метод определения временного порядка

Сущность этого метода становится понятной после перевода кинетического уравнения

$$W = -\frac{d[A]}{d\tau} = k[A]^n \quad (3.1)$$

в логарифмическую форму

$$\ln W = \ln k + n \ln[A]. \quad (3.2)$$

Строя зависимость $\ln W = \Psi(\ln[A])$, из наклона получаемой прямой к оси абсцисс определяем величину временного порядка реакции n , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим величину k (рис. 3.1).

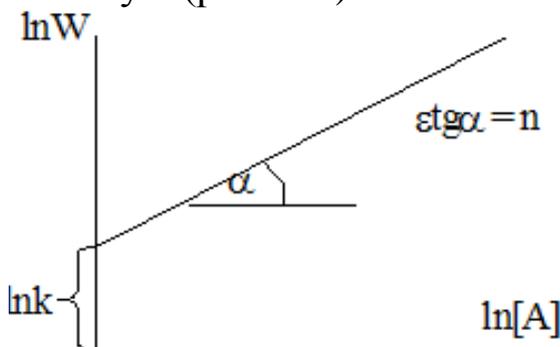


Рис. 3.1. Обработка экспериментальных данных в соответствии с уравнением (3.1)

Вопрос заключается в том, как определить величины скорости протекания реакции в различные моменты времени по ходу процесса. Для этого экспериментально находят кинетическую кривую расходования реагента $[A] = f(\tau)$ и подвергают её графическому

дифференцированию: на кривой выбирают ряд точек (не менее 5-6) и в каждой из них проводят касательную к оси абсцисс (рис. 3.2). Далее определяют концентрацию реагента в выбранной точке и тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс.

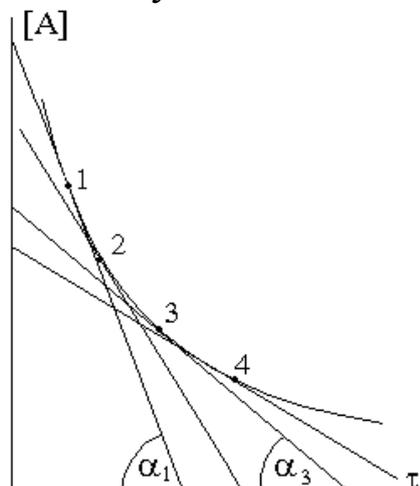


Рис.3.2. Графическое дифференцирование кинетической кривой расходования исходного реагента

Полученные данные заносят в таблицу 3.1. При этом $W_i = \varepsilon t g \alpha_i$, где ε - масштабный коэффициент.

Таблица 3.1.

Рекомендуемая форма записи результатов графического дифференцирования кинетической кривой расходования исходного вещества $[A]=f(\tau)$

Номер точки	$[A]_i$	W_i	$\ln[A]_i$	$\ln W_i$
1				
2				
...				
n				

По данным таблицы 3.1 строят график (см. рис. 3.1)

$\ln W_i = \phi(\ln[A]_i)$ и из наклона получаемой прямой определяют временной порядок реакции. Отсекаемый на оси отрезок позволяет найти и величину константы скорости k .

3.1.2 Дифференциальный метод определения концентрационно-го (истинного) порядка

Для достижения поставленной цели следует воспользоваться уравнениями

$$W_0 = -\frac{d[A]_0}{d\tau} = k[A]_0^n \quad (3.3)$$

$$\text{И } \ln W_0 = \ln k + n \ln[A]_0. \quad (3.4)$$

Начальные скорости реакции определяют путем графического дифференцирования ряда кинетических кривых расходования реагента при разных начальных концентрациях его (рис. 3.3). Данные заносятся в таблицу 3.2.

Таблица 3.2

Рекомендуемая форма записи результатов графического дифференцирования начальных участков кинетических кривых расходования исходного реагента $[A] = f(\tau)$ для различных $[A]_0$

Номер кривой	$[A]_0$	W_0	$\ln[A]_0$	$\ln W_0$
1				
2				
...				
n				

По данным таблицы 3.2 строят график $\ln W_0 = \phi(\ln[A]_0)$ (рис. 3.4), по наклону полученной прямой определяют истинный (концентрационный) порядок реакции, а по отсекаемому на оси ординат отрезку – величину константы скорости реакции.

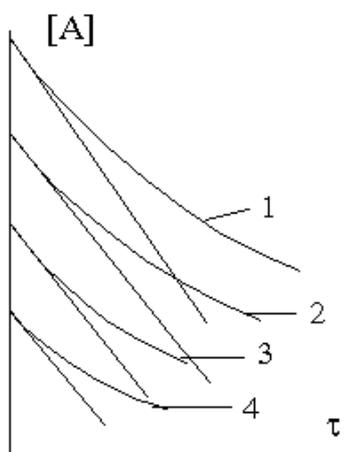


Рис.3.3. Графическое дифференцирование начальных участков кинетических кривых $[A] = f(\tau)$ при различных $[A]_0$

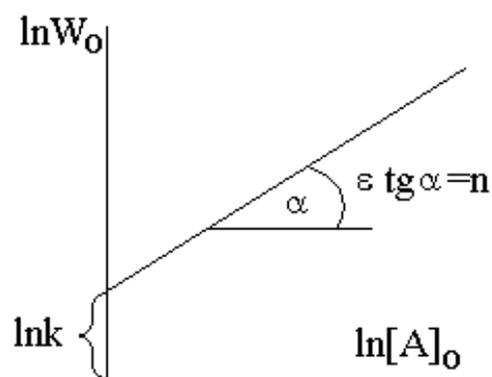


Рис. 3.4. Обработка полученных экспериментальных данных (табл.3.2) в соответствии с уравнением (3.4)

Основными недостатками дифференциального метода нахождения порядка реакции являются определенные трудности и недостаточная точность графического дифференцирования, а также довольно высокие опыт и мастерство, необходимые для выполнения этого приема, и, как следствие, недостаточная надежность. Главные достоинства – наглядность, понятность и простота действий.

Это и предопределяет довольно широкое использование данного метода на практике.

3.1.3. Интегральный метод обработки данных

По существу, это метод простого перебора. Действия в нем выглядят так. На первом этапе задаются порядком реакции. Далее, в соответствии с выбранным наугад порядком, находят уравнение анаморфозы кинетической кривой и определяют, соответствуют ли экспериментальные данные анаморфозе или же нет.

На практике это сводится к тому, ложатся ли экспериментальные данные на прямую в координатах уравнения анаморфозы или же нет. В первом случае (когда ложатся) выбор порядка реакции считается удачным, а из угла наклона анаморфозы определяют величину константы скорости. Во втором – выбор порядка реакции явно неудачен. Его повторяют вновь, далее выбирают новое уравнение анаморфозы и проверяют на соответствие ей имеющиеся экспериментальные данные. И так повторяют до тех пор, пока не добиваются требуемого соответствия имеющихся экспериментальных данных выбираемому порядку реакции.

Преимуществом такого подхода является высокая точность и надежность получаемых результатов. Недостаток – необходимость угадывания и элемента удачи в этом деле.

Для преодоления этого недостатка предлагается совместное использование дифференциального и интегрального метода. Сначала производится оценка порядка реакции дифференциальным, менее точным, но не требующим угадывания методом, а затем полученный результат уточняется интегральным методом.

Обычно указанный комбинированный подход оказывается наиболее выигрышным во всех отношениях.

3.1.4. Нахождение общего порядка реакции, исходя из сравнения времени достижения определенных наперед заданных степеней превращения

Подходы к решению поставленной задачи рассмотрим на примере реакций n -го порядка, для которых функция $\alpha = f(\tau_\delta)$ описывается уравнением (2.30). Заменив τ_δ в правой части уравнения (2.30) на $\tau_\delta = f_\delta(\tau)$, получаем

$$\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 = (n-1)k[A]_0^{n-1} \tau. \quad (3.5)$$

Если степень превращения α_1 достигается за время τ_1 , а степень превращения α_2 за время τ_2 , то для каждого из этих случаев уравнение (3.5) записывается в виде

$$\frac{1}{(1-\alpha_1)^{n-1}} - 1 = (n-1)k[A]_0^{n-1} \tau_1 \quad \text{и} \quad (3.5a)$$

$$\frac{1}{(1-\alpha_2)^{n-1}} - 1 = (n-1)k[A]_0^{n-1} \tau_2. \quad (3.5b)$$

Разделив уравнение (3.5a) на (3.5b), получаем уравнение, содержащее в качестве неизвестной только общий порядок реакции n (3.6):

$$\frac{\frac{1}{(1-\alpha_1)^{n-1}} - 1}{\frac{1}{(1-\alpha_2)^{n-1}} - 1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) трансцендентно и может быть решено либо графически, либо путем подбора. На данный момент времени решение таких уравнений, в том числе и с использованием ЭВМ, больших проблем не представляет.

Напомним, что уравнение (2.30) пригодно для любого порядка, кроме $n = 1$. Для последнего случая следует воспользоваться уравнением (2.12).

Тогда указанный подход приведет к

$$\frac{\ln \frac{1}{1-\alpha_1}}{\ln \frac{1}{1-\alpha_2}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}. \quad (3.7)$$

Выполнение уравнения (3.7) однозначно свидетельствует о том, что порядок реакции *первый*.

3.1.5. Нахождение общего порядка реакции, исходя из сопоставления времени достижения определенной степени превращения реагента при различных начальных концентрациях его

Для решения поставленного вопроса воспользуемся снова

уравнением (3.5), которое после логарифмирования принимает вид

$$\ln \tau_{\alpha} = \ln \frac{1}{k(n-1)} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right] - (n-1) \ln [A]_0, \quad (3.8)$$

где τ_{α} - время достижения определенной степени превращения реагента.

Если имеются два значения τ_{α} , полученные при двух значениях $[A]_0$, то порядок реакции может быть легко вычислен по формуле, получающейся следующим образом:

$$\ln \tau_{\alpha(1)} - \ln \tau_{\alpha(2)} = -(n-1) \ln [A]_{0(1)} + (n-1) \ln [A]_{0(2)},$$

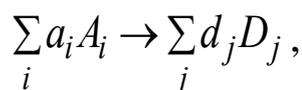
или
$$\ln \frac{\tau_{\alpha(1)}}{\tau_{\alpha(2)}} = (n-1) \ln \frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}},$$

откуда

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{\alpha(1)}}{\tau_{\alpha(2)}}}{\ln \frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}}. \quad (3.9)$$

3.2. Определение порядка реакций, в которых принимают участие несколько реагентов

Если в реакции принимают участие несколько исходных веществ



то обычно встает задача определения порядка реакции по каждому из этих веществ.

3.2.1. Сведение реакции с несколькими исходными веществами к реакции с формально одним исходным реагентом

Проще всего отмеченная выше задача может быть решена, если реакцию проводить таким образом, чтобы в ходе ее протекания изменялась концентрация только одного из исходных веществ. Это имеет место в следующих трех основных случаях:

1) остальные вещества играют роль катализаторов и в реакции не расходуются;

2) концентрации этих веществ поддерживаются постоянными на протяжении опыта путем компенсации их расходования подачей в систему свежих порций вещества;

3) все исходные вещества берутся в большом избытке по сравнению с тем, порядок по которому определяется, т. е. относительным изменением их концентраций на протяжении реакции можно пренебречь.

В любом из этих случаев для определения частного порядка n_1 в кинетическом уравнении типа

$$-\frac{d[A_1]}{d\tau} = k[A_1]^{n_1} \cdot f([A_i]) = k'[A_1]^{n_1} \quad (3.10)$$

при условии $f([A_i]) = const$ можно воспользоваться любым из описанных в п. 3.1 методом. Параллельно с n_1 определяют и величину $k' = k \cdot f([A_i])$.

Например, при использовании метода 3.1.4 величину k' можно определить из уравнения (3.5):

$$k' = \frac{1}{(n_1 - 1)[A_1]_0^{n_1 - 1} \tau} \left(\frac{1}{(1 - \alpha)^{n_1 - 1}} - 1 \right),$$

где α - степень превращения вещества A_1 за время τ .

Величину k' можно использовать далее для определения порядка реакции по другим компонентам.

Допустим, $k' = k[A_2]_0^{n_2}$ и $\ln k' = \ln k + n_2 \ln [A_2]_0$. Определив значение k' из кинетических кривых расходования A_1 при нескольких разных, но постоянных по ходу реакции значениях $[A_2]$ и построив график $\ln k' - \ln [A_2]_0$ (рис. 3.5), по угловому коэффициенту полученной прямой можно определить величину n_2 и далее величину $n = n_1 + n_2$.

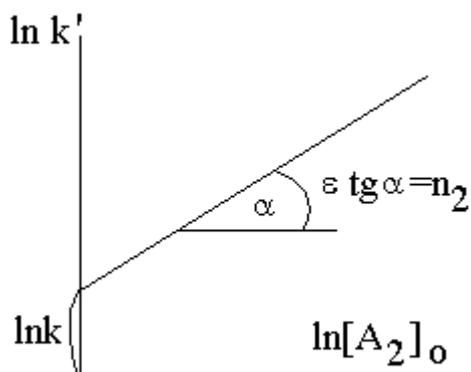


Рис. 3.5. Использование зависимости $k' = f([A_2]_0)$ для определения порядка реакции по реагенту, концентрация которого по ходу процесса поддерживается постоянной

3.2.2. Одна из разновидностей дифференциального метода определения частных порядков

Бывают случаи, когда концентрации остальных реагентов не удастся брать намного большими в сравнении с $[A_1]_0$ или поддерживать постоянными по ходу реакции. В таких случаях для определения частных порядков реакции можно воспользоваться уравнением

$$W = k[A_1]^{n_1} \cdot f([A_2]) \quad (3.11)$$

при условии наличия кинетических кривых, полученных при разных начальных концентрациях A_1 и одной и той же начальной концентрации A_2 (рис. 3.6).

Определяем скорости реакции в начальные моменты времени, т. е.

$$W_0 = k[A_1]_0^{n_1} f([A_2]_0), \quad (3.12)$$

и строя зависимость $\ln W_0 - \ln [A_1]_0$, из наклона получаемой прямой находим величину частного порядка n_1 .

Порядок указанных действий легко понять, если прологарифмировать уравнение (3.12):

$$\ln W_0 = \ln k + n_1 \ln [A_1]_0 + \ln f([A_2]_0).$$

В рассматриваемом случае $\ln f([A_2]_0) = \text{const}$. Следовательно, отсекаемый на оси ординат отрезок будет равен $\ln k + \ln f([A_2]_0)$ (рис.3.7).



Рис. 3.6 20 -Графическое дифференцирование начальных участков кинетических кривых $x = \varphi(\tau)$, полученных при разных начальных концентрациях реагента A_1 и одной и той же начальной концентрации A_2

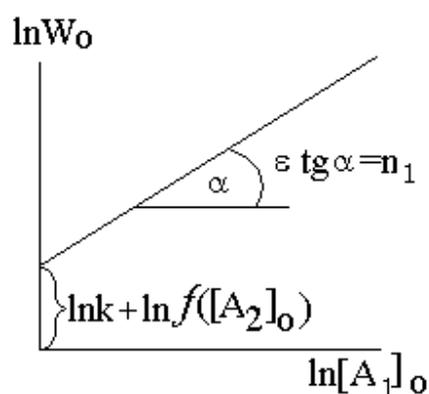


Рис. 3.7 -Использование уравнения (3.12) для определения частного порядка по реагенту A_1

Выполнив эксперимент таким образом, чтобы менялась $[A_2]_0$, а неизменной оставалась величина $[A_1]_0$, можно аналогичным способом определить величину n_2 и $n = n_1 + n_2$.

Величину константы скорости можно рассчитать как

$$k = W_0 / [A_1]_0^{n_1} [A_2]_0^{n_2} .$$

3.2.3. Определение порядка реакции, исходя из связи времени достижения определенной степени превращения и начальной концентрации исходных веществ

Кинетическое уравнение типа

$$\frac{dx}{d\tau} = k \prod_{i=1}^m ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i}$$

при использовании безразмерных переменных

$$\alpha = \frac{a_1 x}{[A_1]_0}; \quad \tau_\delta = k [A_1]_0^{n-1} \tau; \quad \gamma_{i0} = \frac{[A_i]_0}{[A_1]_0}$$

приводится к виду

$$\frac{d\alpha}{d\tau_\delta} = \prod_{i=1}^m (\gamma_{i0} - a_i \alpha)^{n_i} . \quad (3.13)$$

Уравнение (66) интегрируется при начальных условиях $\tau_\delta=0$; $\alpha=0$ и дает решение в виде

$$\tau_\delta = f(\gamma_{i0}, a_i, n_i, \alpha). \quad (3.14)$$

Например, уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x) \text{ при } \frac{x}{[A_1]_0} = \alpha; \quad k[A_1]_0 \tau = \tau_\delta \text{ и}$$

$[A_2]_0/[A_1]_0 = \gamma$ превращается в $d\alpha/d\tau_\delta = (1-\alpha)(\gamma-\alpha)$ или после интегрирования ($\tau_\delta=0$; $\alpha=0$) – в $\ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha} = (1-\gamma)\tau_\delta$, а уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)([A_3]_0 - x)$$

при $\frac{x}{[A_1]_0} = \alpha$; $k[A_1]_0^2 \tau = \tau_\delta$; $[A_2]_0/[A_1]_0 = \gamma_1$; $[A_3]_0/[A_1]_0 = \gamma_2$

в – $d\alpha/d\tau_\delta = (1-\alpha)(\gamma_1-\alpha)(\gamma_2-\alpha)$

или после интегрирования ($\tau_\delta=0$; $\alpha=0$) в

$$\ln (1-\alpha)^{\gamma_2-\gamma_1} \left(\frac{\gamma_1-\alpha}{\gamma_1} \right)^{1-\gamma_2} \left(\frac{\gamma_2-\alpha}{\gamma_2} \right)^{\gamma_1-1} = [\gamma_1\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1) + \gamma_2(\gamma_2-1) + \gamma_1(\gamma_1-1)]\tau_\delta$$

и т. д.

В свою очередь, размерное время достижения определенной степени превращения реагента A_1 τ_α связано с безразмерным временем достижения указанной степени превращения $\tau_{\delta\alpha}$ и начальной концентрацией $[A_1]_0$ соотношением

$$k[A_1]_0^{n-1}\tau_\alpha = \tau_{\delta\alpha}. \quad (3.15)$$

Решая (68) относительно τ_α и логарифмируя полученное выражение, имеем

$$\ln \tau_\alpha = \ln \frac{\tau_{\delta\alpha}}{k} - (n-1)\ln[A_1]_0. \quad (3.16)$$

Следовательно, если получена серия кинетических кривых, отвечающих различным абсолютным значениям $[A_1]_0$, но одинаковым соотношениям между начальными концентрациями $[A_i]_0/[A_1]_0 = \gamma_i$, то по угловому коэффициенту наклона прямой линии в координатах $\ln \tau_\alpha - \ln[A_1]_0$ (рис. 3.8) можно определить суммарный порядок реакции n .

Величины τ_α легко определяются следующим образом (рис. 3.9). На график наносятся все кинетические кривые расходования A_1 при разных начальных $[A_1]_0$, но одинаковых $[A_i]_0/[A_1]_0 = \gamma_i$. На каждой кривой находится концентрация $[A_1]_{\alpha(i)}$, отвечающая выбранной степени превращения α , а по ней и время достижения этой степени превращения $\tau_{\alpha(1)}$; $\tau_{\alpha(2)}$; $\tau_{\alpha(3)}$ и т. д.

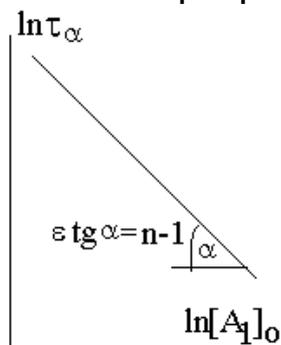


Рис. 3.8. Использование уравнения (3.16) для нахождения суммарного порядка реакции n

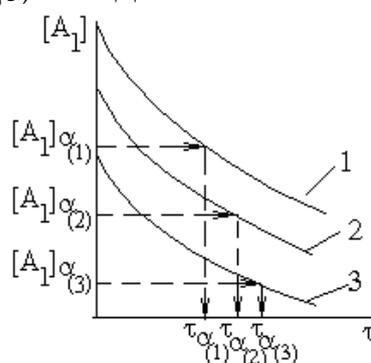


Рис. 3.9. Пример определения величины τ_α для построения зависимости рисунка 3.8

3.2.4. Определение порядка реакции методом трансформационных коэффициентов

В п.п. 3.2.3 было показано, что при определенных значениях соотношений концентраций реагентов, т. е. $\gamma_i = const$, которые заданы заранее, все кинетические кривые в безразмерных переменных описываются одним и тем же уравнением, которое записывается в общем виде как

$$\alpha = \varphi(\tau_\delta), \quad (3.17)$$

где $\alpha = x/[A_1]_0$, а $k[A_1]_0^{n-1} \cdot \tau = \tau_\delta$. Заменим в функции (3.17) безразмерные переменные на соответствующие комбинации размерных. Получаем

$$\frac{x}{[A_1]_0} = \varphi(k[A_1]_0^{n-1} \cdot \tau) \quad (3.18)$$

или

$$x = [A_1]_0 \cdot \varphi(k[A_1]_0^{n-1} \cdot \tau). \quad (3.18a)$$

Уравнение (3.18a) является не чем иным, как уравнением кинетической кривой. Оно при изменении величины $[A_1]_0$ формирует пучок кинетических кривых. Выберем из этого пучка одну кинетическую кривую за стандартную и запишем функцию (3.18a) для этой стандартной и любой другой кинетических кривых:

$$x_{(cm)} = [A_1]_{0(cm)} \cdot \varphi(k[A_1]_{0(cm)}^{n-1} \cdot \tau_{(cm)}), \quad (3.18б)$$

$$x_{(i)} = [A_1]_{0(i)} \cdot \varphi(k[A_1]_{0(i)}^{n-1} \cdot \tau_{(i)}). \quad (3.18в)$$

При переходе к безразмерным переменным мы, по-существу, пучок кривых превращаем в одну кривую. Необходимым условием для этого является способность кривых совмещаться друг с другом или трансформироваться одна на другую.

Покажем это следующим образом. На рисунке 3.10a ординатой является $\alpha = x/[A_1]_0$, а абсциссой $k[A_1]_0^{n-1} \tau = \tau_\delta$. Умножая ординату размерного варианта (3.18в) на множитель $\aleph_{x(i)} = [A_1]_{0(i)}/[A_1]_{0(cm)}$, а абсциссу на множитель

$$\aleph_{\tau(i)} = ([A_1]_{0(cm)}/[A_1]_{0(i)})^{n-1}:$$

$$x \cdot \frac{[A_1]_{0(i)}}{[A_1]_{0(cm)}} = [A_1]_{0(i)} \varphi \left(\cancel{k[A_1]_{0(i)}^{n-1}} \tau \cdot \frac{[A_1]_{0(cm)}^{n-1}}{\cancel{[A_1]_{0(i)}^{n-1}}} \right),$$

получаем $\frac{x}{[A_1]_{0(cm)}} = \varphi(k[A_1]_{0(cm)}^{n-1} \tau)$, что эквивалентно уравнению (3.18б).

Коэффициент $\aleph_{x(i)}$ называется коэффициентом трансформации по оси ординат. Он равен отношению ординаты трансформируемой кривой к ординате стандартной кривой:

$$\aleph_x = [A_1]_0 / [A_1]_{0(cm)}.$$

Коэффициент $\aleph_{\tau(i)}$ называют коэффициентом трансформации по оси абсцисс. Он равен отношению абсциссы стандартной кривой к абсциссе трансформируемой кривой:

$$\aleph_{\tau(i)} = ([A_1]_{0(cm)} / [A_1]_{0(i)})^{n-1}.$$

Зная коэффициенты трансформации, можно определить суммарный порядок реакции:

$$\frac{\aleph_{\tau(i)}}{\aleph_{x(i)}} = \frac{([A_1]_{0(cm)} / [A_1]_{0(i)})^{n-1}}{[A_1]_{0(i)} / [A_1]_{0(cm)}} = \left(\frac{[A_1]_{0(cm)}}{[A_1]_{0(i)}} \right)^n \quad (3.19)$$

или после логарифмирования

$$\ln \frac{\aleph_{\tau(i)}}{\aleph_{x(i)}} = n \cdot \ln \left([A_1]_{0(\tilde{n}\delta)} / [A_1]_{0(i)} \right).$$

$$\text{Откуда } n = \sum_i n_i = \frac{\ln(\aleph_{\tau(i)} / \aleph_{x(i)})}{\ln([A_1]_{0(cm)} / [A_1]_{0(i)})}. \quad (3.20)$$

На практике коэффициенты трансформации находят из пучка кинетических кривых $x = \psi(\tau)$, полученных для различных значений $[A_1]_0$, но при одинаковых значениях соотношений реагентов γ_i (рис. 3.10б).

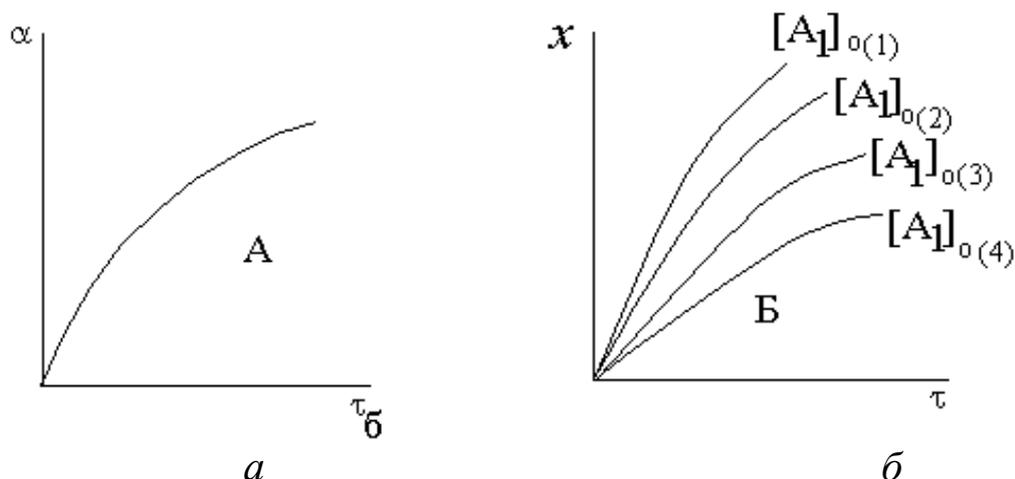


Рис. 3.10. Кинетическая кривая $\alpha = \varphi(\tau_\delta)$ в условиях правомерности уравнения (3.17) и ее превращение в пучок соответствующих кинетических кривых при переходе от безразмерных переменных к размерным

Из этого пучка выбирают одну кривую в качестве стандартной, например среднюю. Для стандартной кривой выбирают точку с координатами x_{cm} и τ_{cm} . И через эту точку проводят вертикаль и горизонталь до пересечения с кривыми 1 и 2 соответственно (рис. 3.11a). Пересечение горизонтали дает возможность определить τ_1 и τ_2 . А пересечение вертикали – величины x_1 и x_2 .

Далее находим соответствующие значения $\aleph_{x(i)}$ и $\aleph_{\tau(i)}$:

$$\aleph_{x(1)} = \frac{x_1}{x_{cm}}, \quad \aleph_{x(2)} = \frac{x_2}{x_{cm}} \quad \text{и т. д.};$$

$$\aleph_{\tau(1)} = \frac{\tau_{cm}}{\tau_1}, \quad \aleph_{\tau(2)} = \frac{\tau_{cm}}{\tau_2} \quad \text{и т. д.}$$

Полученные величины трансформационных коэффициентов можно подставлять поочередно в уравнение (3.20) и определять ряд значений n , которые потом следует соответствующим образом усреднить. Можно поступить и другим образом. Построить график в координатах $\ln(\aleph_{\tau(i)}/\aleph_{x(i)}) - \ln\left(\frac{[A_1]_{0(cm)}}{[A_1]_{0(i)}}\right)$ (рис. 3.11б) и из наклона полученной прямой вычислить общий порядок реакции $n = \sum_i n_i$.

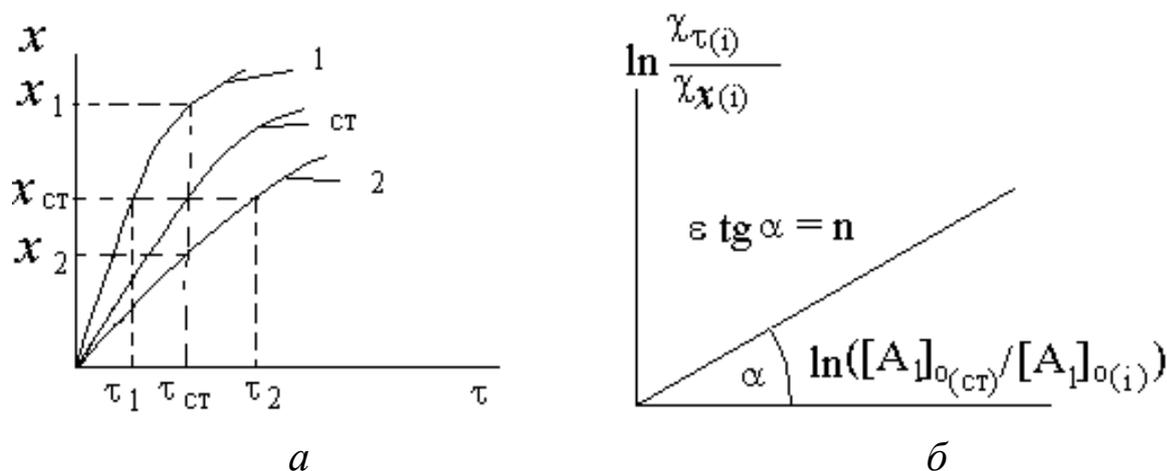


Рис.3.11. Пример экспериментального нахождения данных для расчета трансформационных коэффициентов (а) и графический вариант нахождения общего порядка реакции методом трансформационных коэффициентов (б)

3.3. Некоторые рекомендации по практическому использованию методов определения порядка реакции

Приведенные в пп.3.1 и 3.2 методы определения частных и общих порядков реакции позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Методов определения как частных, так и общих порядков реакции много, причем весьма разнообразных и к тому же допускающих многочисленные варианты в технике исполнения. И это при том, что перечислены далеко не все методы, а лишь небольшая часть, охватывающая использование довольно простых для понимания, обоснованных изложенным материалом и весьма понятных по своей сущности и технике исполнения.

2. Универсальных методов определения порядков реакции нет и, по-видимому, быть не может. Наиболее универсальным можно считать интегральный метод, если не учитывать существенное снижение вероятности правильного угадывания по мере перехода от простых к более сложным системам.

3. Каждый метод определения порядка реакции требует наличия определенных экспериментальных данных, что достигается продумыванием и постановкой эксперимента под тот или иной метод. В случае произвольно поставленного эксперимента возможны и не так уж и редки, ситуации, когда по полученным результатам определить порядок реакции окажется просто невозможным. Это положение имеет особо важное значение для практики и игнориро-

вать его никогда нельзя.

4. Объем работы обычно сокращается, а надежность получаемых результатов, наоборот, повышается при комбинированном использовании нескольких методов определения порядка реакции.

5. Рассмотренные выше и другие методы нахождения порядков реакций (частных и общих) являются действенным путем определения явлений автоингибирования и автокатализа путем сопоставления истинных и временных порядков, оценки тенденций изменения последних по ходу процессов.

Задания к практической и самостоятельной работе по разделу

Цель – освоить технику получения кинетических уравнений и численных значений входящих в них параметров, исходя из экспериментально найденных или же заданных кинетических кривых расходования реагентов и (или) накопления продуктов превращения.

Решаемые задачи:

- на базе известных (экспериментально найденных или заданных) табличных данных строить соответствующие кинетические кривые расходования исходного вещества и (или) накопления продукта(ов) превращения;

- проводить графическое дифференцирование построенных кинетических кривых;

- использовать приемы дифференциального метода для нахождения кинетического уравнения и численных значений входящих в него параметров;

- использовать приемы интегрального метода для нахождения кинетического уравнения и численных значений его параметров.

Перечень вопросов для предварительного ознакомления

1. Как найти скорость протекания химического превращения с одним исходным реагентом, исходя из кинетических кривых расходования реагентов или накопления продуктов реакции?

2. Запишите общий вид кинетического уравнения для реакций простых типов с одним исходным реагентом. Каким образом из этого уравнения получить уравнения кинетических кривых расходования реагента и накопления продуктов?

3. В чем сущность дифференциального метода нахождения кинетического уравнения, исходя из заданной кинетической кри-

вой расходования реагента или накопления продукта реакции?

4. В чем сущность интегрального метода нахождения кинетического уравнения, исходя из заданной кинетической кривой расходования реагента или накопления продукта реакции?

5. Как определить порядок реакции простых типов с одним исходным реагентом дифференциальным методом?

6. Как определить численное значение константы скорости реакции простых типов с одним исходным реагентом дифференциальным методом?

7. Как определить величину константы скорости и порядок реакции простых типов с одним исходным реагентом из заданной кинетической кривой?

8. Как определить численное значение константы скорости реакции простых типов с одним исходным реагентом интегральным методом?

9. Перечислите преимущества, недостатки, границы применимости дифференциального метода обработки заданных кинетических кривых реакций простых типов с одним исходным реагентом.

10. Перечислите преимущества, недостатки, границы применимости интегрального метода обработки заданных кинетических кривых реакций простых типов с одним исходным реагентом.

Примеры задач с решениями

1. При гомогенной изомеризации α -пинена в дипентен, концентрация дипентена менялась следующим образом (218°C , $[\alpha\text{-пинен}]_0 = 0,4$ моль/л):

τ, c	0	77	154	231	395	770	1540	2310	∞
$[\text{дипентен}]$	0	0,04	0,07	0,10	0,16	0,25	0,35	0,38	0,40

Постройте кинетическую кривую накопления дипентена и с помощью дифференциального метода найдите кинетическое уравнение расходования исходного реагента и численные значения входящих в него параметров.

Решение

По приведенным в условиях задачи данным строим кинетическую кривую (рис. 3.12) и подвергаем ее графическому дифференцированию. Для этого на кривой выбираем ряд точек, в которых проводим соответствующие касательные. Далее для каждой точки определяем ее ординату (текущую концентрацию дипентена) и

тангенс угла наклона к оси абсцисс, который с учетом масштабного коэффициента равен скорости накопления продукта, а при стехиометрических коэффициентах равных – единице и скорости расходования исходного реагента в данный момент времени. Полученные данные заносим в таблицу 3.3.

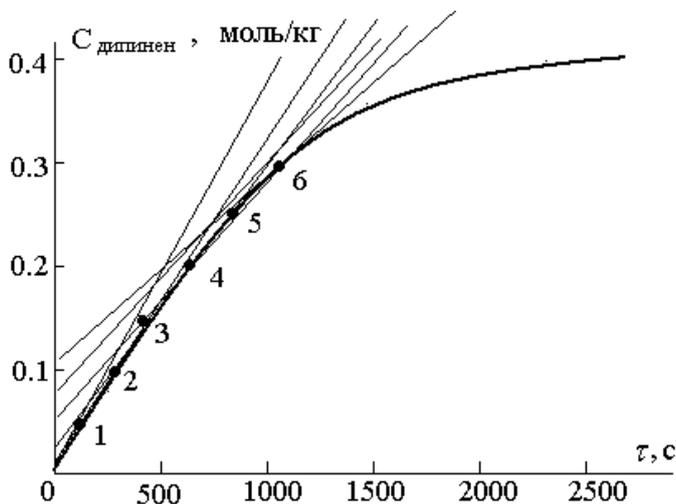


Рис. 3.12. Графическое дифференцирование кинетической кривой накопления дипентена

Таблица 3.3

Данные для определения порядка реакции и константы скорости

Номер точки	W , моль/(л·с)	$\lg W$	[Дипентен], моль/л	[α -Пинен], моль/л	$\lg[\alpha\text{-Пинен}]$
1	0,000425	-3,372	0,05	0,35	-0,456
2	0,000400	-3,398	0,10	0,30	-0,525
3	0,000333	-3,477	0,15	0,25	-0,602
4	0,000263	-3,579	0,20	0,20	-0,699
5	0,000185	-3,738	0,25	0,15	-0,824
6	0,000136	-3,867	0,30	0,10	-1,000

По приведенным в таблице данным строим график зависимости $\lg W - \lg[\alpha\text{-пинен}]$ (рис. 3.13).

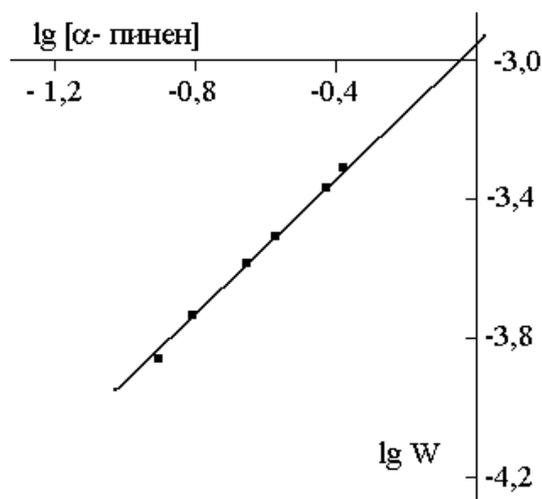


Рис.3.13. Скорость превращения α -пинена в дипентен, полученная путем графического дифференцирования кинетической кривой накопления дипентена в зависимости от концентрации α -пинена в логарифмических координатах

По полученной линии определяем порядок реакции как тангенс угла наклона (равен 1) и константу скорости реакции $\lg k = -2,87$, следовательно $k = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

$$W = 1,35 \cdot 10^{-3} [\alpha\text{-пинен}], \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

2. Используя условия задачи 1 и интегральный метод, найдите кинетическое уравнение расходования исходного реагента и численные значения входящих в него параметров.

Решение.

Задаем порядок рассматриваемого химического превращения. Предположим, что порядок первый. Тогда уравнение анаморфозы кинетической кривой накопления продукта можно представить в виде:

$$\ln \frac{[\alpha - \text{пиперин}]_0}{[\alpha - \text{пиперин}]_0 - [\text{пиперин}]_\infty} = \ln \frac{[\text{пиперин}]_\infty}{[\text{пиперин}]_\infty - [\text{пиперин}]_t} = k\tau.$$

Обработывая экспериментальные данные в соответствии с записанным уравнением, получаем данные для построения анаморфозы (табл.3.4, рис. 3.14)

Таблица 3.4

Данные для определения порядка реакции и константы скорости

$\ln \frac{[\text{дипентен}]_\infty}{[\text{дипентен}]_\infty - [\text{дипентен}]_t} = k\tau$	$\tau, \text{ с}$
$\ln \frac{0,4}{0,4 - 0,04} = 0,0998$	77
$\ln \frac{0,4}{0,4 - 0,07} = 0,198$	154
$\ln \frac{0,4}{0,4 - 0,10} = 0,300$	231
$\ln \frac{0,4}{0,4 - 0,16} = 0,300$	395
$\ln \frac{0,4}{0,4 - 0,25} = 1,0$	770

Из наклона анаморфозы находим, что $k = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

$$W = 1,3 \cdot 10^{-3} [\alpha\text{-пинен}], \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

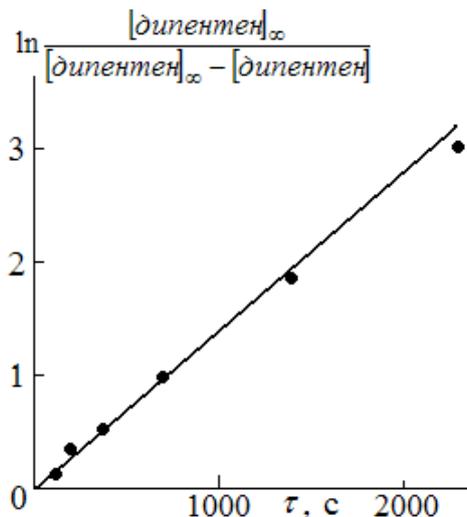


Рисунок 3.14 - Анаморфоза экспериментально полученной кинетической кривой расщедования дипентена

Задания для работы под контролем преподавателя

1. Пользуясь зависимостью между временем полураспада и давлением, определить порядок реакции для реакции конверсии *n*-водорода в *o*-водород при температуре 923 К. Значения давления и времени полураспада для превращения водорода следующие:

$P \cdot 10^{-5}$, н/м ²	0,067	0,133	0,267	0,533
P , мм рт.ст.	50	100	200	400
τ , с	648	450	318	222

2. Термическая диссоциация окиси этилена протекает по уравнению $(CH_2)_2O_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CO_{(g)}$. При 687,7⁰ общее давление реакционной смеси изменяется со временем следующим образом:

τ , мин	0	3	7	9	12	18
P , мм рт.ст.	116,51	120,56	125,72	128,74	133,23	141,37

Определить порядок реакции разложения окиси этилена и вычислить константу скорости (при постоянном объеме), используя дифференциальный и интегральный методы.

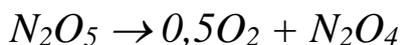
3. При 583,2⁰С $AsH_{3(g)}$ разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода. Во время реакции давление реакционной смеси изменяется со временем следующим образом (давление паров мышьяка во внимание не принимается):

τ , час моль	0	5,5	6,5	8
P , мм рт.ст.	733,32	805,78	818,11	835,34

Определить порядок реакции разложения $AsH_{3(g)}$ и вычислить константу скорости (при постоянном объеме), используя диффе-

ренциальный и интегральный методы.

4. Пятиокись азота разлагается по уравнению



$$W = -d[N_2O_5]/d\tau = (2,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}) \cdot [N_2O_5].$$

Найти парциальное давление компонентов в бомбе с постоянным объемом через 6,5 часа, если исходить из чистого N_2O_5 при атмосферном давлении.

5. Скорость реакции распада ($A \rightarrow \text{продукт}$) подчиняется закону второго порядка $-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A]^2$. При изучении изменения концентрации $[A]$ во времени были получены следующие результаты:

$\tau \pm 1$, с	0	200	400	600	800
A, мг/(см ³ ±1)	16,4	15,0	13,4	12,8	11,5

Точность измерения времени и концентрации указана выше. Для каждой пары точек подсчитать значения бимолекулярной константы скорости и оценить точность каждого определения. Какие из величин определены с наименьшей и какие с наибольшей точностью?

6. Взаимодействие йодистого этила с триэтиламином описывается стехиометрическим уравнением



Изучение кинетики этой реакции проводилось в различных растворителях, но при равенстве начальных концентраций реагентов, при этом при 100⁰С были получены следующие данные:

а) в нитробензоле:

τ , с	0	50	100	200	400	600	1000	1500
$[C_2H_5J]$, моль/л	0,200	0,175	0,156	0,128	0,094	0,075	0,053	0,038

б) в бензонитриле

τ , с	0	100	250	475	750	1380	2100	4050
$[C_2H_5J]$, моль/л	0,350	0,252	0,177	0,122	0,089	0,055	0,038	0,021

в) в ацетоне

τ , с	0	30	60	92	122	240	360	720
$[C_2H_5J]$, моль/л	0,150	0,134	0,121	0,110	0,101	0,077	0,062	0,039

г) в бромбензоле

τ , с	0	60	120	180	240	360	750	1150
$[C_2H_5J]$, моль/л	0,540	0,356	0,265	0,211	0,176	0,131	0,072	0,049

д) в бензоле							
$\tau, \text{с}$	0	3	7,5	10	15	20	45
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{J}], \text{ моль/л}$	0,71	0,47	0,31	0,26	0,20	0,16	0,08
е) в толуоле							
$\tau, \text{с}$	0	5	10	25	50	100	200
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{J}], \text{ моль/л}$	1,1	0,60	0,42	0,22	0,12	0,063	0,032
ж) в гексане							
$\tau, \text{с}$	0	0,5	2,0	5,4	11,1	19,5	53
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{J}], \text{ моль/л}$	0,19	0,18	0,17	0,14	0,11	0,08	0,04

В каждом из приведенных случаев доступными способами определить порядок реакции и величину константы скорости.

7. Реакция димеризации бутадиена в газовой фазе протекает при 620К. Общее давление в системе с постоянным объемом менялось следующим образом:

$t, \text{ мин}$	0	3	6	10	36	50	61	77	90	120
$P \cdot 10^{-3}, \text{ Н/м}^2$	84	82	81	79	70	66	64	62	60	58

Используя эти данные, найдите порядок реакции и величину константы скорости.

8. Реакция разложения пятиоксида азота протекает по уравнению $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$

Кинетика этого процесса может быть изучена при помощи измерения в определенные моменты времени давления реагирующей системы при постоянном объеме. При 340 К для этой реакции были получены следующие данные:

$t, \text{ мин}$	3	4	5	10	12	16	18	22	30	∞
$\Delta P, \text{ мм рт.ст.}$	73	95	116	196	218	252	266	289	309	331

Каковы порядок этой реакции, среднее значение константы скорости реакции и период полураспада?

Задания для индивидуальной самостоятельной работы

1. Для процесса, протекающего согласно стехиометрическому уравнению $aA \rightarrow dD + \dots$, получена зависимость концентрации от времени $[A] = f(\tau)$. Используя данные, приведенные в табл.3.5, с помощью дифференциального и интегрального методов определить численное значение константы скорости.

Таблица 3.5

Экспериментально полученные данные для определения порядка реакции

Разложение гексафенилэтана на свободные радикалы в смеси толуола (95%) и анилина (5%)								
1	[A], моль/л	0,1	0,099	0,09	0,082	0,065	0,048	0,015
	τ , с	0	11	100	200	430	740	2000
Разложение гидроперекиси кумола в присутствии кобальтового катализатора, концентрация которого на протяжении опыта оставалась постоянной								
2	[A], моль/л	1,0	0,905	0,82	0,67	0,55	0,37	0,135
	τ , мин	0	10	20	40	60	100	200
3	[A], моль/л	1,0	0,95	0,86	0,78	0,58	0,43	0,22
	τ , мин	0	10	30	50	110	170	300
4	[A], г/л	1,0	0,80	0,71	0,52	0,39	0,23	0,08
	τ , ч	0	40	70	130	190	300	500
5	[A], моль/л	0,1	0,09	0,08	0,07	0,06	0,04	0,01
	τ , с	0	100	200	300	600	960	2000
Реакция типа $2A \rightarrow 2B + C$								
6	[A], моль/л	0	0,08	0,17	0,24	0,28	0,33	0,46
	τ , с	0	100	250	500	700	1000	5000
Превращение гидрокарбоната кальция в карбонат при пневматическом перемешивании протоком воздуха при температуре 60°C								
7	[A], г/л	0,01	0,007	0,005	0,003	0,002	0,001	0,0009
	τ , мин	0	1	2	6	10	15	20
Превращение гидрокарбоната кальция в карбонат при механическом перемешивании с помощью турбинной мешалки (2920 об/мин): $t = 60^\circ\text{C}$								
8	[A], моль/л	0,01	0,008	0,007	0,005	0,004	0,003	0,001
	τ , мин	0	2,5	5	10	15	20	70
9	[A], моль/л	1,0	0,8	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1
	τ , мин	0	2,5	5	10	15	30	70
Превращение гидрокарбоната кальция в карбонат при механическом перемешивании с помощью турбинной мешалки (1440 об/мин) $t = 20^\circ\text{C}$								
10	[A], моль/л	0,013	0,011	0,009	0,006	0,004	0,003	0,002
	τ , мин	0	5	10	30	50	80	140
Индукционный распад перекиси бензоила при 80°C в растворе уксусной кислоты								
11	[A], моль/л	1,0	0,95	0,91	0,63	0,44	0,19	0,12
	τ , мин	0	100	200	1000	2000	5000	7500

Окончание таблицы 3.5

Индукционированный распад перекиси бензоила при 80°C в растворе уксусного ангидрида								
12	[A], моль/л	0,25	0,23	0,21	0,14	0,09	0,04	0,02
	τ , мин	0	10	20	70	150	300	500
Индукционированный распад перекиси бензоила при 80°C в растворе третбутилбензола								
13	[A], моль/л	1,56	1,40	1,26	0,81	0,64	0,345	0,11
	τ , мин	0	10	20	70	100	200	500
Индукционированный распад перекиси бензоила при 80°C в растворе бензола								
14	[A] моль/л	0,96	0,76	0,62	0,51	0,31	0,24	0,17
	τ , мин	400	500	600	700	1000	1200	1500
15	[A], моль/л	1,25	1,05	0,91	0,59	0,43	0,26	0,20
	τ , ч	0	5	10	30	50	100	140
16	[A], моль/л	0,010	0,006	0,005	0,003	0,002	0,001	0,001
	τ , с	0	100	200	400	800	1000	2000
17	[A], моль/л	1,25	1,01	0,71	0,51	0,39	0,31	0,23
	τ , с	0	5	20	40	60	80	120
18	[A], моль/л	0,111	0,095	0,090	0,079	0,063	0,032	0,012
	τ , с	0	100	200	500	1000	3000	7500
19	[A], ммоль/л	0,25	0,23	0,21	0,18	0,12	0,07	0,02
	τ , мин	0	10	20	40	100	200	500

2. При изучении реакции в газовой фазе были получены данные, представленные в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Экспериментально полученные данные для определения порядка реакции

Разложение оксида азота (V) в газовой фазе $2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$								
1	τ , с	0	167	267	487	867	1532	∞
	P, мм рт. ст	1000	1110	1165	1257	1363	1450	1500
Температурный распад оксида азота (IV) в области малых давлений. Начальная смесь состоит только из оксида азота								
2	τ , с	0	20	40	60	80	100	
	$P \cdot 10^5$, мм рт. ст	3,06	3,68	3,97	4,11	4,19	4,25	
При изучении газофазной реакции типа $2A \rightarrow C$ (P- общее давление)								
3	τ , с	0	10	20	35	60	100	1500
	$P \cdot 10^7$, мм рт. ст	10	9,166	8,57	7,95	7,27	6,70	5,16
Реакция $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ на горячей вольфрамовой проволоке. Исходная реакционная смесь состоит из аммиака при давлении 200 мм рт. ст.								
4	τ , с	100	200	400	600	800	1000	
	ΔP , мм рт.ст	11,0	22,1	44,0	66,3	87,9	110	

Продолжение таблицы 3.6

Разложение диметилового эфира при 504°C $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$								
5	τ , с	0	390	665	1195	2240	3155	∞
	P , мм рт.ст	312	408	468	562	714	779	935
Термический распад ацетальдегида (АЦ) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$								
6	τ , с	0	5	10	15	20	50	100
	$P_{\text{АЦ}}$, мм рт. ст.	64	44,5	32,7	25,0	19,8	7,12	2,3
7	τ , с	0	5	10	15	20	50	100
	P_{Σ} , мм рт. ст	400	468	522	563	596	700	755
8	τ , с	0	10	25	50	100	200	500
	$P_{\Sigma\text{прод}}$, мм рт. ст	100	126	158	210	284	374	478
9	Реакция типа $\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$							
	τ , мин	0	10	25	40	75	157	418
	P_{A} , мм рт. ст	10	9,1	8,0	7,1	5,7	3,9	1,9
Разложение диэтилового эфира (Э) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CO} + 2\text{CH}_4 + 0,5 \text{C}_2\text{H}_4$								
10	τ , мин	0	5	10	20	30	50	80
	$P_{\text{Э}}$, мм рт. ст	1	0,64	0,45	0,25	0,16	0,08	0,04
11	τ , мин	1	4	10	15	20	50	100
	ΔP , мм рт. ст	90	305	555	672	750	919	972
12	τ , мин	0	14	50	75	100	200	600
	P_{CO} , мм рт. ст	0	0,0008	0,0024	0,0034	0,0041	0,0061	0,0088
13	τ , мин	0	1000	3500	700	9200	12000	23000
	$P_{\Sigma} 10^{-3}$, мм рт. ст	10	12,4	17,4	22,6	25,0	27,5	32,5
14	τ , мин	0	5	10	25	50	100	200
	$P_{\text{метана}}$, мм рт.ст	150	217	264	350	417	470	506
Разложение этана $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$								
15	τ , мин	96	300	500	1000	2000	5000	10000
	ΔP , мм рт. ст	36	97	144	222	300	367	389
Разложение этана $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$								
16	τ , мин	50	200	500	750	1000	1500	2000
	P_{Σ} , мм рт.ст	0,26	0,29	0,34	0,37	0,39	0,42	0,44
17	τ , мин	0	39	45	63	88	98	130
	$P_{\text{этилена}}$, мм рт. ст	200	523	562	667	785	825	928
18	τ , мин	0	300	2200	5100	12000	16000	23000
	$P_{\text{водорода}}$, мм рт. ст	0	0,03	0,20	0,40	0,70	0,80	0,90

С помощью дифференциального и интегрального методов определить численное значение константы скорости и записать

уравнение данного процесса.

Задания к практической и самостоятельной работе по разделу

Цель: освоить наиболее распространенные методы определения порядков химических реакций простых типов с одним исходным реагентом.

Решаемые задачи:

- осуществлять переход от использования размерных концентраций времени в кинетическом уравнении и в уравнениях кинетических кривых к безразмерным переменным и наоборот;
- использовать степень превращения в качестве безразмерной величины в кинетических уравнениях и уравнениях кинетических кривых;
- находить порядок реакции и константу скорости по предлагаемым данным.

Перечень вопросов для предварительного ознакомления

1. Характеристика наиболее распространенных методов определения порядка реакции простых типов с одним исходным реагентом.
2. В чем сущность дифференциального метода по начальным скоростям? Какой порядок реакции (концентрационный или временной) определяется таким образом?
3. В чем сущность и каковы различия между дифференциальным методом обработки кинетической кривой и дифференциальным методом по начальным скоростям?
4. В чем сущность метода определения порядка реакции, исходя из сравнения времени достижения определенных наперед заданных степеней превращения?
5. В чем сущность метода определения порядка реакции, исходя из сопоставления времени достижения определенной степени превращения реагента при различных начальных концентрациях его?
6. Сущность метода полупревращения в практической кинетике, область использования и ограничения.
7. В чем заключается определение порядка реакции по зависимости изменяющейся во времени скорости реакции от концентрации реагента (метод Вант-Гоффа, дифференциальный метод)?
8. В чем заключается определение порядка реакции из анаморфоз кинетических кривых расходования исходного реагента (интегральный метод)?

Задания для работы под контролем преподавателя

1. Перекись водорода, начальная концентрация которой равна 2,54 моль/л, разлагается в присутствии катализатора. Через 15 мин концентрация перекиси равна 0,983, через 30 мин 0,381 моль/л. Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

2. При сверхвысоком давлении бензол превращается в полимер. Установлено, что 1/4 часть исходного количества бензола превращается за 5 минут при начальной концентрации 0,8 моль/л и за 40 мин при начальной концентрации 0,1 моль/л. Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

3. Реакция полимеризации протекает в гомофазной системе при постоянной температуре, причем 45% мономера исчезает в течение 160 минут при концентрации исходного мономера 0,5 или 1,5 моль/л. Определите порядок реакции и константу скорости.

4. Скорость разложения чистого этана составляет 7,7% в секунду, если в смеси присутствуют 85,26% инертных веществ, то величина скорости снижается до 2,9% в секунду. Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

5. При исследовании гомогенной гомофазной изомеризации α -пинена в дипентен были получены данные:

Начальное давление α -пинена, мм рт. ст	30	50	60	70	80	90
начальная скорость изомеризации, W_0	0,0042	0,007	0,0084	0,0098	0,0112	0,0126

Определите порядок реакции.

6. При газофазной изомеризации бутадиена были получены данные (табл. 3.7):

Таблица 3.7

Экспериментально полученные данные для определения порядка реакции

1	τ , мин	0	3,25	6,12	10,08	14,32	20,78
	P, мм рт. ст	632	618	606	592	576	557
2	τ , мин	0	8,4	15,3	28,3	39,1	45,4
	P, мм рт. ст	482	460	446	423	408	399
3	τ , мин	0	7,2	16,7	30,2	42,7	58,9
	P, мм рт. ст	400	387	373	355	342	328
4	τ , мин	0	13	26	42	59	100
	P, мм рт. ст	250	241	233	225	218	203

Используя дифференциальный метод по начальным скоростям, определите порядок реакции и величину константы скорости.

7. При исследовании реакции типа $A \rightarrow D$ была получена следующая зависимость начальной скорости расходования реагента W_0 от его начальной концентрации :

$10^4 W_0$, моль/(л·с)	4,55	3,90	3,25	2,60	1,95	1,30
$[A]_0$, моль/л	0,35	0,30	0,25	0,30	0,15	0,10

Используя эти данные, определите концентрационный порядок реакции, величину константы скорости в выбранных условиях эксперимента.

8. Для реакции типа $A \rightarrow D + \dots$ численные значения $\tau_{\alpha=1/2} / \tau_{\alpha=1/4}$ равны 3,86; 3,0 и 2,4. Определите порядки реакции

9. Определите порядок реакции распада перекиси бензоила в растворе толуола, если $\tau_{\alpha=1/2} / \tau_{\alpha=1/4} = 1,7$.

10. Известно, что для некоторой реакции типа $A \rightarrow D + \dots$ отношение $\tau_{\alpha=0,75} / \tau_{\alpha=0,5} = 5$. Что можно сказать о порядке данной реакции?

Задания для индивидуальной самостоятельной работы

1. По представленным ниже данным определить порядок реакции и константу скорости.

А. Для некоторой реакции 55%-ное превращение исходного реагента достигалось за 3000 мин при начальной концентрации реагента 0,01 моль/л и за 30 мин при начальной концентрации 0,1 моль/л.

Б. При сверхвысоком давлении бензол превращается в полимер. Установлено, что 1/3 часть исходного количества бензола превращается за 15 минут при начальной концентрации 2,4 моль/л и за 120 мин при начальной концентрации 0,3 моль/л.

В. При термическом разложении этана на этилен и водород в выбранных условиях за 60 мин превращается 20%, а за 500 мин 83,8% исходного реагента.

Г. Реакция превращения гидрокарбоната кальция в карбонат характеризовалось временем достижения 50% и 75% степеней превращения. Оказалось, что их соотношение равно 0,33.

Д. Реакция полимеризации протекает в гомофазной системе при постоянной температуре, причем 20% мономера исчезает в те-

чение 34 минут при концентрации исходного мономера 0,04 или 0,8 моль/л.

Е. Для некоторой реакции 68%-ное превращение исходного реагента достигалось за 100 мин при начальной концентрации реагента 0,015 моль/л и за 1 мин при начальной концентрации 1,5 моль/л. Порядок реакции ?

Ж. При распаде перекиси бензоила при 80°C в уксусной кислоте через 3000 с осталось 32%, через 10000 с - 8%. Начальная концентрация 1,06 моль/л.

З. Для некоторой реакции 75%-ное превращение исходного реагента достигалось за 500 мин при начальной концентрации реагента 0,15 моль/л и за 5 мин при начальной концентрации 1,5 моль/л. Порядок реакции?

И. Реакция изомеризации циклопропана в пропилен характеризуется соотношением времени достижения степеней превращения на 1/2 и 1/4 равным 0,25.

Й. Реакция распада перекиси бензоила в растворе толуола характеризуется соотношением периодов превращения на 1/2 и 3/4 равным 0,33.

К. Реакция превращения гидрокарбоната кальция в карбонат характеризовалось временем достижения 50% и 0,33% степеней превращения. Оказалось, что их соотношение равно 1,7.

Л. Для некоторой реакции 50%-ное превращение исходного реагента достигалось за 300 мин при начальной концентрации реагента 0,08 моль/л и за 3 мин при начальной концентрации 8,0 моль/л.

М. Реакция полимеризации протекает в гомофазной системе при постоянной температуре на 58% за 40 мин при начальной концентрации 0,8 моль/л за 80 мин при начальной концентрации 0,4 моль/л.

Н. При исследовании реакции установлено, что 95%-ная степень превращения достигается за 50 мин при начальной концентрации 0,5 моль/л за 100 мин при начальной концентрации 0,25 моль/л.

О. При исследовании реакции установлено, что за 58 мин концентрация реагента уменьшилась на 0,04 моль/л при начальной концентрации 0,4 моль/л и на 0,001 моль/л при начальной концен-

трации 0,01 моль/л.

П. Перекись водорода, начальная концентрация которой равна 1,2 моль/л, разлагается в присутствии катализатора. Через 15 мин концентрация перекиси равна 0,168, через 30 мин 0,02 моль/л.

2. Для реакции нулевого, первого, второго, третьего и «*n*-ного» порядка рассчитайте соотношение времен $\tau_{\alpha_1} / \tau_{\alpha_2}$, если:

а) $\alpha_1 = 1/2$, $\alpha_2 = 1/4$; б) $\alpha_1 = 1/2$, $\alpha_2 = 1/3$; в) $\alpha_1 = 1/2$, $\alpha_2 = 3/4$. Предложите варианты использования рассчитанных параметров для определения порядка реакции по экспериментально полученным данным.

3. Период полураспада изотопа равен 2,33 года и не зависит от начального количества исходного реагента. Определите порядок реакции и величину константы скорости.

4. Период полупревращения гидрокарбоната кальция в карбонат обратно пропорционален начальной концентрации и при начальной концентрации гидрокарбоната 10^{-2} моль/л равен 51 мин. Определите порядок и величину константы скорости реакции.

5. Период 0,75% превращения азодиизобутиронитрила в толуоле не зависит от начальной концентрации реагента и равен 700 мин. Каков порядок данной реакции? Рассчитайте величину константы скорости при данных условиях.

6. Время полупревращения некоторой реакции обратно пропорционально квадрату начальной концентрации исходного реагента и при начальной концентрации равной 1 моль/л равно 15 мин. Каков порядок данной реакции? Рассчитайте величину константы скорости при данных условиях.

7. Период превращения исходного реагента на 25% пропорционален начальной концентрации в степени 0,5 и при и при начальной концентрации равной 0,01 моль/л равен 125 с. Каков порядок данной реакции? Рассчитайте величину эффективной константы скорости для приведенного варианта рассматриваемой реакции.

8. Период 75%-ного превращения перекиси ацетилбензоила при ее брутто-распаде в смеси толуола с уксусной кислотой обратно пропорционален корню квадратному из начальной концентрации реагента. При начальной концентрации 1 моль/л равен 50 мин. Каков порядок данной реакции? Рассчитайте величину эффективной константы скорости для приведенного варианта рас-

смаатриваемой реакции.

9. У изотопа период полураспада составляет 8,3 часа и не зависит от начальной концентрации реагента в системе. Определите порядок и величину константы скорости.

10. При изучении кинетики изомеризации циклопропана в пропилен установлено, что отношение времени достижения 50% степени превращения исходного реагента ко времени достижения 25%-ной степени превращения равно 2,4. Определите порядок данной реакции и рассчитайте величину константы скорости, приняв во внимание, что в выбранных условиях эксперимента $\tau_{\alpha=0.75} = 0,37$.

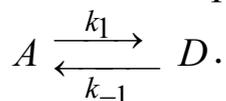
11. При изучении закономерностей превращения гидрокарбоната кальция в карбонат оказалось, что $\tau_{\alpha=1/2} / \tau_{\alpha=3/4} = 0,33$. Исходя из этих данных, определите порядок реакции.

Глава 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОПИСАНИЯ МНОГОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИЙ ПРОСТЕЙШЕГО ТИПА

Понятие много начинается с двух. Реакции, содержащие две стадии в схеме своего механизма, как раз и являются наиболее простыми из многостадийных. К таким реакциям относят обратимые, последовательные и параллельные. Рассмотрим их подробно.

4.1. Обратимые реакции первого порядка

Обратимыми называют такие реакции, у которых продукты превращения прямой реакции являются реагентами для обратной реакции и наоборот:



Кинетическое уравнение для такого типа реакции (стехиометрические коэффициенты для простоты взяты равными 1) запишется следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}([D]_0 + x), \quad (4.1)$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0 - (k_1 + k_{-1})x. \quad (4.2)$$

Последнее уравнение с разделяющимися переменными и легко может быть проинтегрировано:

$$\frac{dx}{k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0 - (k_1 + k_{-1})x} = d\tau;$$

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln [k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0 - (k_1 + k_{-1})x] = \tau + C.$$

$$\text{При } \tau = 0; x = 0; \quad C = -\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln (k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0),$$

$$\ln \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0}{k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0 - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})\tau. \quad (4.3)$$

Решение уравнения (4.3) относительно x приводит к выражению

$$x = \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0}{k_1 + k_{-1}} \left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1})\tau} \right). \quad (4.4)$$

$$\text{При } \tau \rightarrow \infty \quad x \rightarrow \bar{x} = \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0}{k_1 + k_{-1}}.$$

Последний момент характеризует достижение состояния равновесия обратимой реакции, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными между собой:

$$k_1([A]_0 - \bar{x}) = k_{-1}([D]_0 + \bar{x}). \quad (4.5)$$

Откуда

$$\bar{x} = \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[D]_0}{k_1 + k_{-1}}. \quad (4.6)$$

Учитывая, что $k_1/k_{-1} = K$, выражение (4.6) приобретает вид

$$\bar{x} = \frac{K[A]_0 - [D]_0}{1 + K}. \quad (4.7)$$

С другой стороны, с учетом (4.6) выражение (4.7) приобретает вид

$$x = \bar{x}(1 - e^{-(k_1+k_{-1})\tau}). \quad (4.8)$$

Уравнения кинетических кривых расходования исходного реагента и накопления продукта получается путем подстановки (4.4) или (4.8) в уравнения (1.16) и (1.17).

В результате получаются следующие уравнения:

$$[A] = \frac{[A]_0 + [D]_0}{1 + K} + \frac{K[A]_0 - [D]_0}{1 + K} e^{-(k_1+k_{-1})\tau}; \quad (4.9)$$

$$[D] = \frac{K}{1 + K} ([A]_0 + [D]_0) - \frac{K[A]_0 - [D]_0}{1 + K} e^{-(k_1+k_{-1})\tau}. \quad (4.10)$$

Соответственно, равновесные концентрации A и D будут

$$[\bar{A}] = \frac{[A]_0 + [D]_0}{1 + K} \quad (4.11)$$

$$\text{и } [\bar{D}] = \frac{K}{1 + K} ([A]_0 + [D]_0). \quad (4.12)$$

Для определения констант скоростей прямой и обратной реакций прежде всего следует определить равновесные концентрации \bar{x} , $[\bar{A}]$ и $[\bar{D}]$. Зная их, можно определить по одной из приведенных выше формул константу равновесия K , а следовательно, и отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

С другой стороны, используя уравнения (4.4), (4.8), (4.9) или

(4.10), можно найти сумму констант скоростей прямой и обратной реакций. Примеры, как это сделать, представлены на рисунке 4.1.

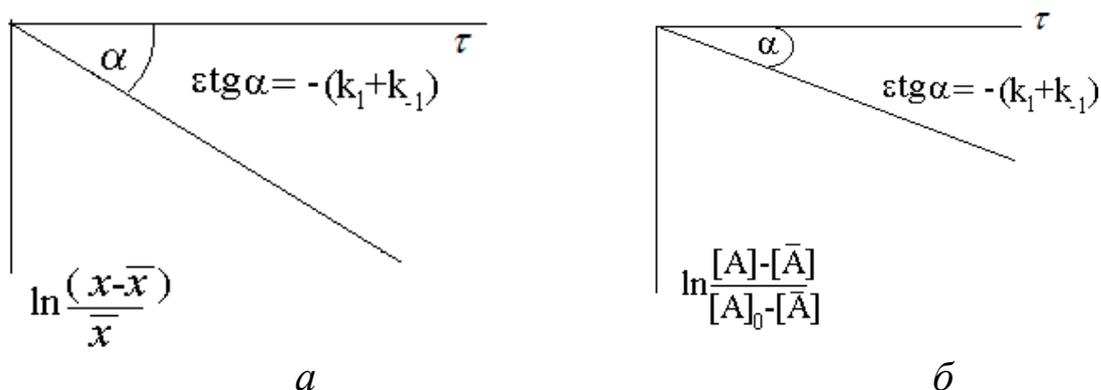
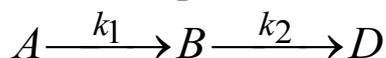


Рис.4.1 - Графическое нахождение суммы (k_1+k_{-1}) из анаморфозы: *a* - на основе уравнения (4.11); *б*- на основе уравнения (4.12)

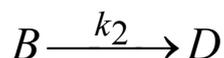
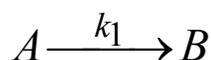
Зная величины k_1/k_{-1} и k_1+k_{-1} , нетрудно найти и индивидуальные значения k_1 и k_{-1} .

4.2. Последовательные реакции первого порядка

Схемы таких реакций можно изобразить следующим образом:



или



Уже на этом простейшем примере мы сталкиваемся с накоплением промежуточного продукта B , в кинетическое уравнение для которого входит как скорость образования, так и скорость расходования этого продукта. Запишем систему кинетических уравнений для рассматриваемого случая :

$$a) -\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A]; \quad (4.13a)$$

$$б) \frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B]; \quad (4.13б)$$

$$в) \frac{d[D]}{d\tau} = k_2[B]. \quad (4.13в)$$

Для нахождения уравнений кинетических кривых систему уравнений (4.13а) –(4.13в) нужно решить. В данном случае это возможно без привлечения ЭВМ. Проведем эту операцию.

Уравнение (4.13а) содержит две переменные и может быть проинтегрировано при условии $\tau = 0$; $[A] = [A]_0$ (см. кинетику реакций первого порядка). Получаем

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 \tau}. \quad (4.14)$$

Найденное значение $[A]$ подставляем в уравнение (4.13б):

$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 \tau} - k_2 [B]. \quad (4.15)$$

Уравнение (4.15) содержит две переменные ($[B]$, τ), но они не разделяются. Решение его проводим следующим образом. Сначала решаем уравнение

$$\frac{d[B]}{d\tau} = -k_2 [B]; \quad \frac{d[B]}{[B]} = -k_2 d\tau; \quad \ln[B] = -k_2 \tau + \ln E,$$

где E – не постоянная, а переменная интегрирования, откуда

$$[B] = E e^{-k_2 \tau}.$$

Дифференцируем полученное уравнение (E – переменная величина!) и решаем совместно с (4.15), подставляя в последнее значение $[B] = E e^{-k_2 \tau}$:

$$\frac{d[B]}{d\tau} = \frac{dE}{d\tau} e^{-k_2 \tau} - k_2 E e^{-k_2 \tau} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 \tau} - k_2 E e^{-k_2 \tau},$$

откуда

$$\frac{dE}{d\tau} e^{-k_2 \tau} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 \tau}; \quad dE = k_1 [A]_0 e^{-(k_1 - k_2) \tau} d\tau$$

$$E = \frac{k_1 [A]_0}{-(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2) \tau} + C \quad \text{и} \quad [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + C e^{-k_2 \tau}.$$

При $\tau = 0$ $[B] = 0$ $C = -\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$ в итоге

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau} \right). \quad (4.16)$$

Уравнение кинетической кривой накопления продукта C можно найти либо путем интегрирования уравнения (4.13в) после подстановки в него выражения для $[B]$ из уравнения (4.16), либо из

уравнения материального баланса

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]. \quad (4.17)$$

Получаем

$$[D] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right). \quad (4.18)$$

Кинетические кривые в соответствии с уравнениями (4.14), (4.16) и (4.18) имеют вид, представленный на рисунке 4.2. Кинетическая кривая расходования A монотонно убывающая. Кинетическая кривая накопления B как промежуточного продукта проходит через максимум, а кинетическая кривая D имеет некоторый период автоускоренного развития, что характерно для продукта, который в последовательной реакции образуется не первым.

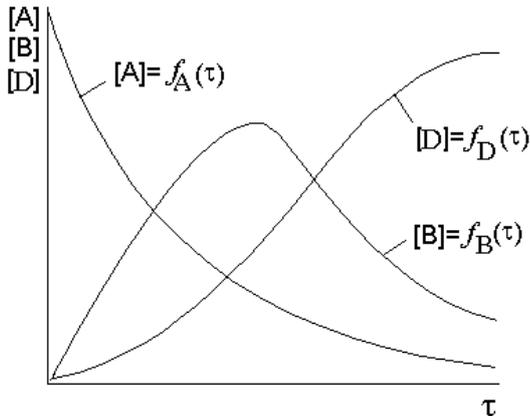


Рис.4.2. Вид кинетических кривых расходования исходного вещества и накопления промежуточного и конечного продукта в двух последовательных реакциях первого порядка

Определим положение и величину максимума на кинетической кривой накопления промежуточного продукта B . На восходящей части кинетической кривой этого продукта преобладает скорость образования его, на нисходящей – скорость расходования, а в точке максимума скорости образования и расходования становятся равными друг другу (скорость накопления равна нулю). Для этой точки уравнение (4.13б) принимает вид

$$k_1[A]_M = k_2[B]_M, \quad (4.19)$$

где $[A]_M$ и $[B]_M$ – концентрации веществ, отвечающие моменту максимума на кинетической кривой накопления промежуточного продукта.

С учетом уравнений (4.14) и (4.16) уравнение (4.19) принимает вид

$$k_1[A]_0 e^{-k_1 \tau_M} = k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \tau_M} - e^{-k_2 \tau_M} \right),$$

где τ_M – время достижения максимума на кинетической кривой накопления промежуточного продукта.

После сокращений и деления правой части последнего уравнения на левую получаем

$$1 = \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left(1 - e^{(k_1 - k_2)\tau_M} \right)$$

или

$$k_2 - k_1 = k_2 - k_2 e^{(k_1 - k_2)\tau_M} \quad \text{и} \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{(k_1 - k_2)\tau_M},$$

откуда

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2)\tau_M \quad \text{и} \quad \tau_M = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}. \quad (4.20)$$

Следовательно, время достижения максимума на кинетической кривой накопления промежуточного продукта двух последовательных реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагента и определяется только величинами констант скоростей первой и второй реакций (стадий).

Величину максимума определим так. Из уравнения (4.13)

$$\begin{aligned} [B]_M &= \frac{k_1[A]_M}{k_2} = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1\tau_M} = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-\frac{k_1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}} = \\ &= \frac{k_1}{k_2}[A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1} + 1} = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}, \end{aligned}$$

$$[B]_M = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}. \quad (4.21)$$

Константу скорости k_1 можно определить любым пригодным для реакции первого порядка методом. Зная k_1 и $[B]$ в любой момент времени и решая трансцендентное уравнение (4.16), можно определить и величину k_2 . Константы скорости k_1 и k_2 можно найти и по положению, и по величине максимума на кинетической кривой промежуточного продукта (уравнения (4.20) и (4.21)). Возможен и комбинированный подход в решении данного вопроса.

4.2.1 Последовательные реакции первого порядка в безразмерных переменных

Традиционно в качестве безразмерных переменных выбираем степени превращения α – исходного реагента A : $\alpha = ([A]_0 - [A])/[A]_0$; α_1 – исходного вещества A в промежуточный продукт реакции B : $\alpha_1 = [B]/[A]_0$; α_2 – исходного вещества A в конечный продукт D : $\alpha_2 = [D]/[A]_0$; безразмерное время τ_0 : $\tau_0 = k_1\tau$, а также безразмерную величину γ : $\gamma = k_2/k_1$.

С учетом этого записанная система уравнений (4.13) либо (4.13а) и (4.13б) материального баланса (4.17) примут вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau_0} = 1 - \alpha, \quad \frac{d\alpha_1}{d\tau_0} = 1 - \alpha - \gamma\alpha_1, \quad \frac{d\alpha_2}{d\tau_0} = \gamma\alpha_1 \quad (4.22)$$

или
$$\frac{d\alpha}{d\tau_0} = 1 - \alpha, \quad \frac{d\alpha_1}{d\tau_0} = 1 - \alpha - \gamma\alpha_1, \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (4.23)$$

Решение систем уравнений (4.22) и (4.23) приводит к одному и тому же результату

$$\alpha = 1 - \bar{a}^{-\tau_0}, \quad \alpha_1 = \frac{1}{\gamma - 1} \left(\bar{a}^{-\tau_0} - \bar{a}^{-\gamma\tau_0} \right), \quad \alpha_2 = 1 + \frac{1}{\gamma - 1} \bar{a}^{-\gamma\tau_0} - \frac{\gamma}{\gamma - 1} \bar{a}^{-\tau_0} \quad (4.24)$$

4.2.2. Изотопный кинетический метод раздельного определения скоростей образования и расходования промежуточного продукта

В рассмотренном выше кинетическом описании двух последовательных реакций первого порядка промежуточный продукт характеризовался скоростью накопления (4.13б), т.е.

$$W_H = W_0 - W_P.$$

В этом примере W_0 и W_P довольно легко могут быть определены по кинетике расходования реагента A и накопления продукта D , т.е. с использованием уравнений кинетических кривых $[A] = f_A(\tau)$ и $[D] = f_D(\tau)$. Но так бывает далеко не часто. Наоборот, в подавляющем большинстве случаев скорости образования и расходования промежуточного продукта приходится определять независимыми специальными методами. Наиболее универсальным из них является изотопный кинетический метод, предложенный М. Б. Нейманом.

Сущность данного метода состоит в следующем: в некоторый

момент времени в систему реагирующих веществ вводится малая, не влияющая на скорость процесса добавка промежуточного соединения, меченного радиоактивным изотопом. При этом все промежуточное вещество становится радиоактивным с некоторой удельной активностью β .

Под удельной активностью β понимают отношение числа молекул вещества, содержащих радиоактивные изотопы, к общему числу молекул вещества. Если исследуемое вещество выделено в чистом виде, β легко измеряется радиохимическими методами.

По мере развития процесса его удельная активность изменяется в силу образования новых количеств промежуточного вещества из нерадиоактивных предшественников. Изменение же активности J промежуточного продукта (т.е. общего количества радиоактивных молекул в единице объема) происходит только в результате расходования этого соединения. При этом связь между J и удельной активностью β выражается уравнением

$$J = [B]\beta, \quad (4.25)$$

где $[B]$ – концентрация промежуточного продукта.

Так как радиоактивные и нерадиоактивные молекулы реагируют практически с одинаковыми скоростями, то скорость расходования радиоактивных молекул равна произведению общей скорости расходования на долю этих молекул, т. е. на их удельную активность:

$$-\frac{dJ}{d\tau} = W_P \beta. \quad (4.26)$$

Величину $\frac{dJ}{d\tau}$ определим из уравнения (4.25) путем его дифференцирования. Тогда имеем

$$\frac{d[B]}{d\tau} \beta + [B] \frac{d\beta}{d\tau} = -W_P \beta ;$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = W_0 - W_P ;$$

$$W_0 \beta - W_P \beta + [B] \frac{d\beta}{d\tau} = -W_P \beta ,$$

откуда

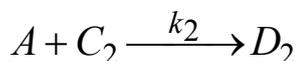
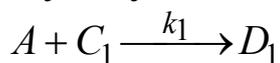
$$W_0 = -\frac{[B]}{\beta} \frac{d\beta}{d\tau} \quad (4.27)$$

Следовательно, измеряя изменение удельной активности промежуточного соединения, можно рассчитать скорость его образования и, далее, скорость расходования в любой момент времени после ввода радиоактивной добавки.

Выше рассмотрен один из вариантов метода. В более общем случае меченым может оказаться и предшественник промежуточного продукта. Но поскольку использование таких разновидностей оправдано лишь в отдельных частных случаях, рассматривать их здесь нет никакой необходимости.

4.3. Простейшие параллельные реакции

Напомним, что реакции являются параллельными, если в каждой из них принимает участие в качестве реагентов одно и то же вещество. К простейшим параллельным реакциям можно отнести следующую систему двух реакций второго порядка:



Кинетическое описание для такой системы можно представить двумя кинетическими уравнениями

$$-\frac{d[C_1]}{d\tau} = k_1[A] \cdot [C_1] \quad (4.28a)$$

$$-\frac{d[C_2]}{d\tau} = k_2[A] \cdot [C_2] \quad (4.28б)$$

и тремя уравнениями материального баланса

$$[A]_0 - [A] = [C_1]_0 - [C_1] - [C_2]_0 - [C_2] \quad (4.29a)$$

$$[C_1] - [C_1] = [D_1] \quad (4.29 б)$$

$$[C_2]_0 - [C_2] = [D_2] \quad (4.29 в)$$

Подходы к решению такого описания состоят в следующем. Делением уравнения (4.28б) на (4.28a) получаем

$$\frac{d[C_2]}{d[C_1]} = \frac{k_2[C_2]}{k_1[C_1]} \quad (4.30)$$

Уравнение (4.30) может быть легко проинтегрировано при начальных условиях ($[C_1] = [C_1]_0$, $[C_2] = [C_2]_0$):

$$\frac{[C_2]}{[C_2]_0} = \left(\frac{[C_1]}{[C_1]_0} \right)^{k_2/k_1}. \quad (4.31)$$

Выражение (4.31) позволяет выразить концентрацию $[C_2]$ через концентрацию $[C_1]$:

$$[C_2] = [C_2]_0 \left(\frac{[C_1]}{[C_1]_0} \right)^{k_2/k_1}. \quad (4.32)$$

При помощи уравнений материального баланса (4.29б) и (4.29в) аналогичные соотношения можно получить и для продуктов реакции: $[C_1] = [C_1]_0 - [D_1]$; подставляя его в (4.32) имеем

$$[C_2] = [C_2]_0 \left(1 - \frac{[D_1]}{[C_1]_0} \right)^{k_2/k_1}, \quad (4.33)$$

$$[D_2] = [C_2]_0 - [C_2] = [C_2]_0 \left\{ 1 - \left(1 - \frac{[D_1]}{[C_1]_0} \right)^{k_2/k_1} \right\}. \quad (4.34)$$

Исходя из уравнения материального баланса (4.29а), получаем соотношение

$$[A] = [A]_0 - [C_1]_0 - [C_2]_0 + [C_1] + [C_2]_0 \left(\frac{[C_1]}{[C_1]_0} \right)^{k_2/k_1}. \quad (4.35)$$

Подстановка уравнения (4.35) в уравнение (4.28а) приводит последнее к виду

$$-\frac{d[C_1]}{d\tau} = k_1 [C_1] \left\{ [A]_0 - [C_1]_0 - [C_2]_0 + [C_1] + [C_2]_0 \left(\frac{[C_1]}{[C_1]_0} \right)^{k_2/k_1} \right\}. \quad (4.36)$$

В уравнении (4.36) переменные разделяются, и оно может быть проинтегрировано:

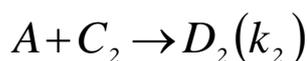
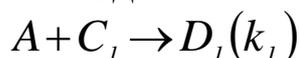
$$k_1 \tau = \int_{[C_1]}^{[C_1]_0} \frac{dU}{U \left\{ [A]_0 - [C_1]_0 - [C_2]_0 + U + [C_2]_0 [C_1]_0^{-k_2/k_1} \cdot U^{k_2/k_1} \right\}}. \quad (4.37)$$

(U - переменная, по которой ведется интегрирование в интервале от $[C_1]_0$ от $[C_1]$).

Уравнение (4.37) по существу, представляет собой уравнение кинетической кривой расходования исходного вещества C_1 в виде, разрешенном относительно τ . Зная $[C_1] = f(\tau)$ и используя уравне-

ния (4.32) –(4.35), можно найти кинетические кривые остальных компонентов системы, т. е. C_2, D_1, D_2 и A .

Аналогичным образом можно проинтегрировать систему дифференциальных уравнений в случае большего числа параллельных стадий:

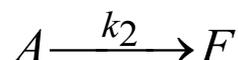


.....



4.3.1. Параллельные реакции, одна из которых является реакцией первого порядка

Такой случай имеет место, когда участвующее в параллельных реакциях вещество A неустойчиво и, реагируя с другим исходным веществом (или исходными веществами), одновременно расходуется само по себе:



Для такого варианта система кинетических уравнений запишется следующим образом:

$$-\frac{d[C_1]}{d\tau} = k_1[A] \cdot [C_1]; \quad (4.38a)$$

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A] \cdot [C_1] + k_2[A]. \quad (4.38b)$$

Деление (4.38b) на (4.38a) приводит к новому дифференциальному уравнению

$$\frac{d[A]}{d[C_1]} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{[C_1]}, \quad (4.39)$$

интегрирование которого при начальных условиях $[A]=[A]_0, [C_1]=[C_1]_0$ дает:

$$[A] = [C_1] + \frac{k_2}{k_1} \ln[C_1] + C; \quad C = [A]_0 - [C_1]_0 - \frac{k_2}{k_1} \ln[C_1]_0;$$

$$[A]_0 - [A] = [C_1]_0 - [C_1] + \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{[C_1]_0}{[C_1]}. \quad (4.40)$$

Подстановка значения $[A]$ в (4.38a) приводит к уравнению

$$-\frac{d[C_1]}{d\tau} = k_1[C_1] \left\{ [A]_0 - [C_1]_0 + [C_1] - \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{[C_1]_0}{[C_1]} \right\}. \quad (4.41)$$

Решение этого дифференциального уравнения может быть записано в виде определенного интеграла:

$$k_1\tau = \int_{[C_1]}^{[C_1]_0} \frac{dU}{U \left([A]_0 - [C_1]_0 + U - \frac{k_2}{k_1} \frac{[C_1]_0}{U} \right)}, \quad (4.42)$$

представляющего собой уравнение кинетической кривой расхода реагента C_1 в виде, разрешенном относительно τ .

Остальные кинетические кривые могут быть найдены из уравнений материального баланса:

$$\left. \begin{aligned} [A]_0 - [A] &= [D] + [F] \\ [C_1]_0 - [C_1] &= [D] \end{aligned} \right\}. \quad (4.43)$$

4.3.2 Определение констант скоростей параллельных реакций

Для рассмотренного случая из уравнения (4.31)

$$\frac{[C_2]}{[C_2]_0} = \left(\frac{[C_1]}{[C_1]_0} \right)^{k_2/k_1}$$

находят соотношение констант скоростей

$$\frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{[C_2]}{[C_2]_0} / \ln \frac{[C_1]}{[C_1]_0}. \quad (4.44)$$

Учитывая, что в соответствии с (4.29б) и (4.29в)

$$\begin{aligned} [C_1] &= [C_1]_0 - [D_1] \text{ и} \\ [C_2] &= [C_2]_0 - [D_2], \end{aligned}$$

выражение (4.44) можно переписать в виде

$$\frac{k_2}{k_1} = \ln \left(1 - \frac{[D_2]}{[C_2]_0} \right) / \ln \left(1 - \frac{[D_1]}{[C_1]_0} \right). \quad (4.45)$$

Зная соотношение k_2/k_1 , можно вычислить интеграл уравнения (4.37) для любого значения $[C_1]$, отвечающего определенному моменту времени τ . Это дает возможность найти абсолютное зна-

чение k_1 и далее k_2 .

Если процесс протекает по варианту, рассмотренному в разделе 4.3.1, то соотношение констант скоростей можно вычислить при помощи

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[A]_0 - [C_1]_0 - [A] + [C_1]}{\ln \frac{[C_1]_0}{[C_1]}}, \quad (4.46)$$

получаемого из уравнения (4.40).

Далее следует вычислить определенный интеграл уравнения (4.42) для отвечающего моменту времени τ значения $[C_1]$ и найти величину k_1 , а затем и k_2 (из соотношения).

4.3.3. Определение относительных констант скоростей параллельных реакций как метод сравнения реакционной способности ряда соединений

Определение относительных констант взаимодействия ряда соединений с одним и тем же веществом A имеет очень большое значение и позволяет количественно сопоставить реакционную способность ряда соединений. Кроме того, если измерен ряд относительных констант, а затем в независимом эксперименте определена константа скорости k_1 , то из относительных значений легко могут быть вычислены и абсолютные значения.

Относительные константы определяются в параллельных реакциях, рассмотренных в разделе 4.3. Полученные соотношения (4.31) и (4.34) выполняются на всем протяжении реакции, в частности, в конце реакции.

Если вещество A взято в количестве, достаточном для превращения всего C_1 и C_2 в D_1 и D_2 , то при $\tau \rightarrow \infty$ эти соотношения превращаются в тождество, т. к. при этом $[C_1] = [C_2] = 0$; $[D_1] = [C_1]_0$, $[D_2] = [C_2]_0$.

Если же вещество A взято в недостатке, то по соотношению между $[C_1]$ и $[C_2]$ или $[D_1]$ и $[D_2]$ в конце реакции можно определить отношение констант скоростей параллельных реакций. Это позволяет находить относительные значения констант скоростей параллельных реакций путем анализа конечной реакционной смеси, т. е. без помощи кинетических кривых

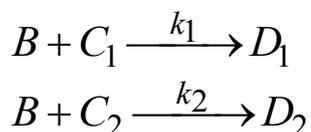
$$\frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{[C_2]_\infty}{[C_2]_0} / \ln \frac{[C_1]_\infty}{[C_1]_0} \quad (4.47)$$

или

$$\frac{k_2}{k_1} = \ln \left(1 - \frac{[D_2]_\infty}{[C_2]_0} \right) / \ln \left(1 - \frac{[D_1]_\infty}{[C_1]_0} \right). \quad (4.48)$$

Это особенно удобно в тех случаях, когда реакции протекают очень быстро, и получение кинетических кривых затруднительно.

Следует отметить, что рассмотренный выше подход справедлив и в том случае, когда вещества C_1 и C_2 реагируют не с исходным веществом A , а с каким-либо промежуточным продуктом B :



Кинетические уравнения для таких реакций будут

$$-\frac{d[C_1]}{d\tau} = k_1[B] \cdot [C_1] \quad \text{и} \quad -\frac{d[C_2]}{d\tau} = k_2[B] \cdot [C_2]$$

и деление второго из них на первое приведет к уравнению (4.30):

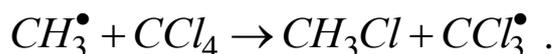
$$\frac{d[C_2]}{d[C_1]} = \frac{k_2[C_2]}{k_1[C_1]}.$$

Далее можно провести все описанные выше операции для нахождения k_2/k_1 .

В целях сравнения реакционной способности ряда соединений целесообразно брать очень небольшие концентрации вещества A и вести параллельные реакции до незначительной степени превращения. Тогда, используя известную в математике формулу для приближенного вычисления логарифма $\ln(1+x) \approx x$, уравнение (4.46) можно записать в виде

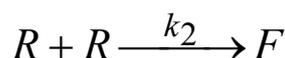
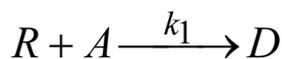
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[D_2]_\infty \cdot [C_1]_0}{[D_1]_\infty \cdot [C_2]_0}. \quad (4.47)$$

Так, например, используя такой подход, измерены относительные константы взаимодействия CH_3^\bullet -радикала с различными органическими соединениями при использовании в качестве базовой реакции



Если D_1 и D_2 образуются в реакциях разного порядка, то формулы (4.46) и (4.47) в этом случае становятся непригодными. В подобных ситуациях для вычисления относительных констант необходимо поступить несколько иначе.

Действительно, возьмем для примера следующие реакции:



Для них кинетические уравнения накопления продуктов примут вид

$$W_D = \frac{d[D]}{d\tau} = k_1 [R] \cdot [A] ,$$

$$W_F = \frac{d[F]}{d\tau} = k_2 [R]^2 .$$

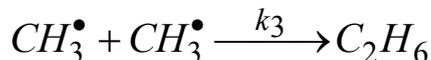
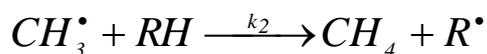
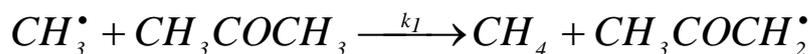
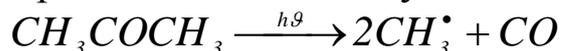
Разделив W_D на $\sqrt{W_F}$, получаем

$$\frac{W_D}{\sqrt{W_F}} = \frac{k_1}{\sqrt{k_2}} [A] .$$

Таким образом, для нахождения $k_1/\sqrt{k_2}$ в приведенном случае необходимо измерить скорости накопления продуктов D и F при заданном значении $[A]$.

Примером использования аналогичного последнему приема может служить определение относительных констант скоростей реакций CH_3^\bullet с рядом углеводородов путем сопоставления кинетики накопления CH_4 и C_2H_6 при фотолизе ацетона в присутствии этих углеводородов (RH).

Процесс идет по следующей схеме:



В соответствии с указанной схемой

$$W_{C_2H_6} = \frac{d[C_2H_6]}{d\tau} = k_3 [CH_3^\bullet]^2 ;$$

$$W_{CH_4} = \frac{d[CH_4]}{d\tau} = k_1 [CH_3^\bullet] \cdot [CH_3COCH_3] + k_2 [CH_3^\bullet] \cdot [RH] .$$

Поделив $W_{CH_4} / \sqrt{W_{C_2H_6}}$, получаем

$$\frac{W_{CH_4}}{\sqrt{W_{C_2H_6}}} = \frac{k_1}{\sqrt{k_3}} [CH_3COCH_3] + \frac{k_2}{\sqrt{k_3}} [RH] .$$

Найдя в независимом эксперименте $k_1/\sqrt{k_3}$, можно найти затем $k_2/\sqrt{k_3}$ для любого углеводорода RH . И все это благодаря специфическим особенностям кинетики параллельных реакций.

Поскольку параллельные реакции часто называют конкурирующими, рассмотренный здесь метод определения относительных констант скоростей известен как метод конкурирующих реакций

Задания к практической и самостоятельной работе

Цель: изучить закономерности простейших многостадийных реакций.

Решаемые задачи

- использование рассмотренных выше методов и приемов при решении простейших задач для многостадийных реакций

Перечень вопросов для предварительного ознакомления

1. Перечислите особенности обратимых реакций первого порядка, в частности, кинетические закономерности, характеристику конечного состояния, методы определения константы равновесия и констант скоростей

2. Составьте системы кинетических уравнений и уравнений кинетических кривых для двух последовательных реакций первого порядка.

3. Как определить положение и величину максимума на кинетической кривой двух последовательных реакций первого порядка?

4. В чем сущность методов раздельного определения скоростей образования и расходования промежуточного продукта последовательных реакций?

5. На чем основан кинетический изотопный и другие методы

определения скоростей образования и расходования промежуточного продукта последовательных реакций?

6. Сопоставьте скорости накопления отдельных продуктов и изотопный кинетический метод в определения последовательных и параллельных стадий в сложных химических реакциях.

7. В чем особенности кинетики параллельных реакций: вещество A само по себе устойчиво и реагирует с двумя другими исходными веществами C_1 и C_2 ?

8. Как можно использовать уравнения материального баланса при изучении кинетики параллельных реакций?

9. В чем особенности кинетики параллельных реакций: вещество A неустойчиво и, реагируя с другим исходным веществом, одновременно расходуется само по себе?

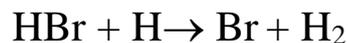
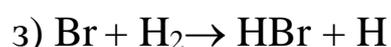
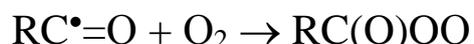
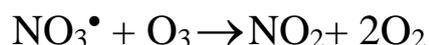
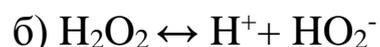
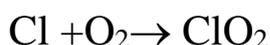
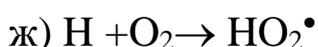
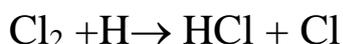
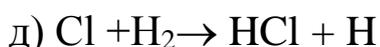
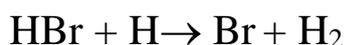
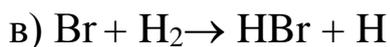
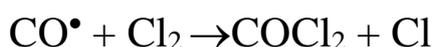
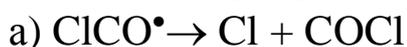
10. В чем особенности кинетики параллельных реакций с тремя и более направлениями расходования стабильного по своей природе исходного реагента A ?

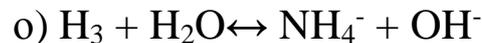
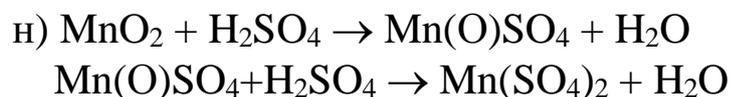
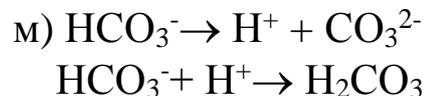
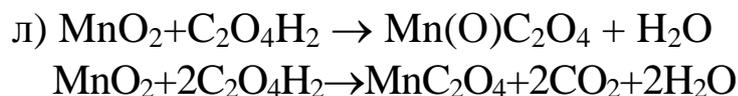
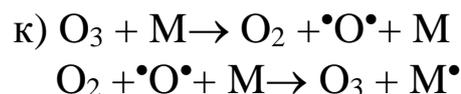
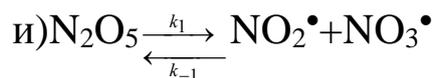
11. Запишите общий вид математического описания кинетических кривых для кинетики параллельных реакций с тремя и более направлениями расходования стабильного по своей природе исходного реагента A .

12. В чем заключаются общие и специфические подходы в определении констант скоростей параллельных реакций и их соотношений?

Задания для работы под контролем преподавателя

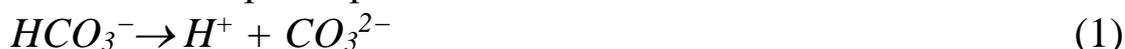
Определить к какому типу (обратимые, последовательные, параллельные, последовательно-параллельные) реакций относятся указанные превращения.





Задания для индивидуальной самостоятельной работы

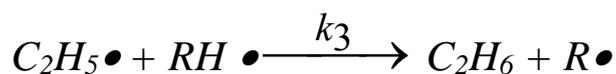
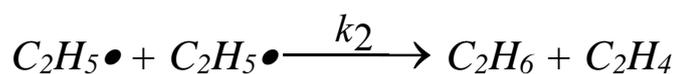
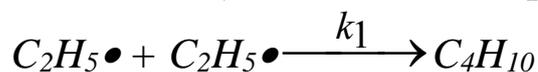
1. Запишите систему кинетических уравнений для последовательных элементарных реакций:



Как изменится система кинетических уравнений, если:

- реакция 1 обратима;
- реакция 2 обратима;
- реакции 1 и 2 обратимы?

2. Каково соотношение скоростей расходования исходных реагентов и накопления продуктов превращения при одновременном протекании следующих элементарных реакций?



3. Скорость накопления промежуточного продукта равна нулю. Определите скорость образования этого продукта, если известно, что его концентрация в этот момент равна 10^{-5} моль/л, и он расходуется по реакции первого порядка с константой скорости 10^5 мин⁻¹. Что можно сказать о порядке реакции образования рассматриваемого промежуточного продукта? Можно ли утверждать, что промежуточный продукт образуется только в одной реакционной стадии? При решении данной задачи считать все стехиометрические коэффициенты равными 1.

4. Установлено, что промежуточный продукт данного химического превращения образуется по реакции первого порядка с константой скорости 10^{-3} с⁻¹ и расходуется со скоростью 0,1

моль/(л·с). Определите концентрацию исходного реагента в реакции образования промежуточного продукта, если в указанный момент времени скорость его накопления равна 0,05 моль/(л·с)?

5. Промежуточный продукт реакции расходуется с постоянной скоростью 0,01 моль/(л·с), а образуется по реакции первого порядка из реагента A с константой скорости $0,1 \text{ мин}^{-1}$. Определить, при какой концентрации A скорость накопления промежуточного продукта достигнет половины скорости его расходования?

6. Охарактеризуйте кинетику последовательных реакций типа
 а) $A + B \rightarrow C$ б) $C + D \rightarrow E$,

если указанные реакции элементарные.

7. Опишите кинетику параллельных реакций

а) $A + B \rightarrow D_1$ б) $A + C \rightarrow D_2$,

если известны частные порядки реакций $n_{A(1)} = 1$; $n_{A(2)} = 2$; $n_B = 2$; $n_C = 0,5$.

8. К какому типу относятся реакции

а) $A + B \rightarrow D_1$ б) $A \rightarrow D_2$.

Опишите их кинетику при условии, что записанные реакции элементарные.

9. К какому типу относятся реакции

$A \rightleftharpoons B$?

Охарактеризуйте их кинетику при условии, что записанные реакции элементарные. Укажите наиболее характерную особенность реакций данного типа.

10. Охарактеризуйте кинетику последовательных реакций типа

а) $A \rightarrow C$; б) $C + D \rightarrow E$,

при условии, что записанные реакции являются элементарными.

11. Запишите систему кинетических уравнений для последовательных реакций

а) $A + B \rightarrow C$; б) $C \rightarrow D$,

если известны порядки: $n_A = 1$; $n_B = 0,5$; $n_C = 1,5$.

12. Составьте систему кинетических уравнений для реакции

$A + C_1 \rightarrow D_1$ и $B + C_1 \rightarrow D_2$

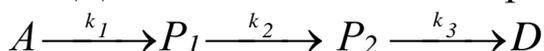
при условии, что записанные реакции элементарные. К какому типу относятся эти реакции?

13. Для последовательных реакций первого порядка



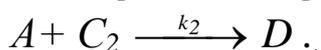
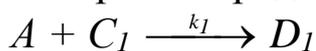
определить время, за которое 75% исходного вещества превратится в конечный продукт D . Какая концентрация исходного вещества A и промежуточного продукта P будет в этот момент? При решении этой задачи рассмотреть случаи, когда а) $k_1 \neq k_2$ и б) $k_1 = k_2$.

14. Для последовательных реакций первого порядка



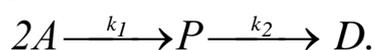
определить время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта P_2 , а также величину этой максимальной концентрации при условии а) $k_1 = k_2 = k_3$; б) $k_1 = k_2 \neq k_3$; в) $k_1 \neq k_2 = k_3$; г) $k_1 \neq k_2 \neq k_3$.

15. В рассматриваемой системе протекают параллельные реакции второго порядка согласно схеме



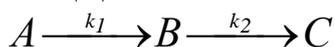
Найти уравнения кинетических кривых расходования исходных веществ и накопления продуктов реакции, если а) $k_1 = k_2$; б) $k_1 \neq k_2 = 0,5$; в) $k_1/k_2=2$; г) $k_1/k_2 = 0,33$.

16. Последовательные реакции первого порядка описываются схемой



Определить время, когда половина исходного вещества превратится в конечный продукт D . Какая концентрация промежуточного продукта будет в этот момент? Успеет ли к этому моменту промежуточный продукт достичь своей максимальной концентрации? Рассмотреть случаи, когда $k_1 \neq k_2$ и $k_1 = k_2$.

17. Для последовательной реакции



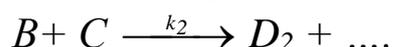
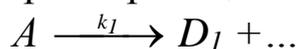
при $k_1 = k_2 = 0,1 \text{ мин}^{-1}$ определить момент, когда B достигает максимальной концентрации и найти ее значение.

18. Реакция $A + 2B \rightarrow C$ имеет первый порядок по каждому реагенту. Если в реактор с постоянным объемом ввести эквимолекулярные количества A и B и при этом через время t_1 не прореагирует $1/m$ часть A , то какая часть A останется через время $t_2 = 2t_1$?

19. Гомогенная газофазная реакция $A \rightarrow 3B$ имеет константу

скорости $k = 0,5 \text{ мин}^{-1}$. Вычислить общее давление в реакторе с постоянным объемом через 1, 2, 3 и 4 мин, если A находится в аппарате а) при 1 атм.; б) при 10 атм.; в) при 1 атм., а инертные вещества при 9 атм.

20. В выбранных условиях одновременно протекают две элементарные реакции:



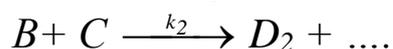
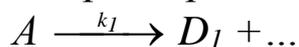
Известно, что по истечении 15 мин концентрация A уменьшилась вдвое. Определить время, необходимое для расходования 33% реагента B , если известно, что $[B]_0 = 1 \text{ моль/л}$; $[C]_0 = 1,7 \text{ моль/л}$ и k_2 (л/(моль·с)) по своей численной величине в 3 раза больше величины k_1 (с⁻¹).

21. Для последовательной реакции



$k_1 = 3k_2$. Известно, что 50% A превращается в B и D за 17 с. Определить время достижения максимальной концентрации B и ее величину. За какое время 30% вещества A превратится в D ?

22. В рассматриваемой системе одновременно протекают две элементарные реакции:



Известно, что 50% A расходуется за 35 мин. За такое же время успевает прореагировать 10% реагента B при условии, что $[B]_0 = 1 \text{ моль/л}$; $[C]_0 = 2 \text{ моль/л}$. За какое время прореагирует 50% B , если $[B]_0 = [C]_0 = 2$, моль/л. В каком соотношении находятся численные значения k_1 и k_2 и при каком условии начальные скорости этих реакций окажутся равными?

Глава 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорости химических реакций W , как правило, возрастают с увеличением температуры T . Иногда зависимость $W = f(T)$ характеризуют величиной температурного коэффициента, который определяет возрастание скорости при увеличении температуры на 10^0 . Однако этот способ довольно груб и служит только как очень приближенный критерий. Особенно большие отклонения наблюдаются в тех случаях, когда в разных диапазонах изменения температуры характер влияния последней на скорость реакции оказывается неодинаковым. В случае сложных реакций последние варианты встречаются довольно часто и могут быть предопределены изменением структур эффективных констант скоростей как следствие появления новых и исчезновения других конкурентоспособных стадий в схемах механизмов рассматриваемых процессов.

Среди известных вариантов есть один наиболее распространенный, известный в химической кинетике как уравнение Аррениуса. Рассмотрим его более подробно.

5.1. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и ее физический смысл

Уравнение Аррениуса представляет собой закон, связывающий константу скорости химической реакции k с абсолютной температурой T . Вначале этот закон был найден экспериментально и имел вид

$$k = Ae^{-B/T}, \quad (5.1)$$

где A и B – константы.

В дальнейшем Вант Гофф и Аррениус получили его в виде

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (5.2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации.

Для этого была использована зависимость константы равновесия от температуры, которая при $V = const$ имеет вид (уравнение изохоры):

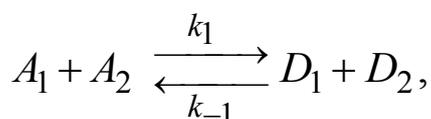
$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (5.3a)$$

или, в частности, для идеального раствора

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (5.3 б)$$

где K_C – константа равновесия, выраженная через концентрацию; ΔU – изменение внутренней энергии в данной реакции.

Если протекает обратимая реакция типа



то $K_C = k_1/k_{-1}$. Подставляя значения K_C в уравнение изохоры, получаем

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (5.4)$$

Полагая $\Delta U = E_1 - E_{-1}$, уравнение можно разделить на два уравнения:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \text{const} + \frac{E_1}{RT^2}, \quad (5.5)$$

и

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \text{const} + \frac{E_{-1}}{RT^2}. \quad (5.6)$$

Экспериментально было найдено, что const в уравнениях можно приравнять нулю. Тогда интегрирование полученных уравнений приводит к

$$k_1 = k_{0(1)} e^{-E_1/RT} \quad (5.7a)$$

и

$$k_{-1} = k_{0(-1)} e^{-E_{-1}/RT}. \quad (5.7б)$$

Величины $k_{0(1)}$ и $k_{0(-1)}$ получили название предэкспоненциальных множителей, а E_1 и E_{-1} – энергии активации.

Ранее было показано, что довольно часто скорость химиче-

ской реакции W описывается кинетическим уравнением типа

$$W = k \prod_{i=1}^l [A_i]^{n_i} .$$

Поскольку концентрации реагирующих частиц не зависят от температуры, можно записать

$$W = W_0 e^{-E/RT} , \quad (5.8)$$

где

$$W_0 = k_0 \prod_{i=1}^l [A_i]^{n_i} . \quad (5.9)$$

Логарифмируя уравнение (5.9), получаем

$$\ln W = \ln W_0 - \frac{E}{RT} . \quad (5.10)$$

Дифференцируя выражение (5.9), имеем

$$\frac{d \ln W}{dT} = -\frac{E}{RT^2} , \quad (5.11)$$

или

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dT} = -\frac{E}{RT^2} . \quad (5.12)$$

Таким образом, чем больше величина E , тем быстрее растет скорость реакции с ростом температуры.

Параметр E в случае элементарных реакций показывает, какой минимальной энергией должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическое взаимодействие. Частицы, энергия которых больше или равна E , называются активными. По аналогии E – энергия активации. Более подробно эти вопросы рассматриваются в соответствующих разделах физической химии и в молекулярной кинетике. Там же определяется и физический смысл предэкспоненциального множителя k_0 .

В случае сложных химических реакций параметр E не имеет простого физического смысла. Он является некоторой функцией энергий активации некоторых промежуточных стадий (константы скорости которых входят в структуру эффективной константы скорости) или вообще эмпирической величиной. Тем не менее и в этих случаях параметр E обычно называют энергией активации, хотя правильнее было бы называть его эффективной или эмпирической энергией активации.

5.2. Некоторые методы экспериментального определения энергии активации

5.2.1. Температурный ход константы скорости подчиняется уравнению Аррениуса

Величину энергии активации можно оценить, если известна константа скорости реакции хотя бы при двух температурах.

Действительно, пусть $k_1 = k_0 e^{-E_1/RT_1}$, $k_2 = k_0 e^{-E_1/RT_2}$. Деля второе уравнение на первое и логарифмируя частное, получаем

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.13)$$

и

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (5.14)$$

Обычно для нахождения энергии активации принято проводить измерение константы скорости не менее чем при 4 – 6 температурах. При этом если для рассматриваемой реакции применимо уравнение Аррениуса, то $\ln k$ должен линейно зависеть от $1/T$. Следовательно, если найденные значения k от T представить в координатах $\ln k - 1/T$, которые часто называют аррениусовскими, то все точки должны уложиться на одной прямой. По наклону этой прямой к оси абсцисс (рис. 5.1) определяется энергия активации:

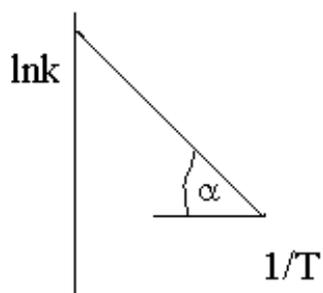


Рис. 5.1. Температурный ход константы скорости химической реакции в аррениусовских координатах

$$E = R \varepsilon \operatorname{tg} \alpha,$$

где ε - масштабный коэффициент, т. е. отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат

5.2.2. Сложные реакции, не подчиняющиеся уравнению Аррениуса

В ряде таких случаев оказывается возможным воспользоваться-

ся для выражения зависимости скорости реакции от температуры формулами (5.7) и (5.8)

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad W = W_0 e^{-E/RT},$$

полагая, что величины k_0 , W_0 и E являются не постоянными, а функциями температуры. На практике для определения E целесообразно воспользоваться формулами

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}, \quad (5.15)$$

или

$$E = RT^2 \frac{d \ln W}{dT}. \quad (5.16)$$

Нетрудно убедиться, что в случае, если k_0 и E не зависят от температуры, уравнение (5.15) является прямым следствием уравнения Аррениуса. В то же время оно содержит лишь одну неизвестную величину E , и поэтому применимо для определения функции

$$E = f(T)$$

в случае, когда энергия активации оказывается переменной величиной.

Если построить график в координатах $\ln k - 1/T$ и получить кривую линию (рис. 5.2), то энергия активации находится по наклону касательной к кривой $k = f(T)$ в аррениусовских координатах в соответствующей точке.

Действительно, наклон касательной к кривой (рис.5.2) будет

$$\frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{d \ln k}{\frac{1}{T^2} dT} = T^2 \frac{d \ln k}{dT},$$

тогда

$$E = R \varepsilon \operatorname{tg} \alpha,$$

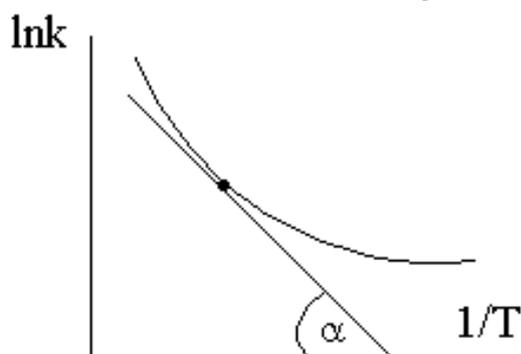


Рис. 5.2. Определение энергии активации и ее температурного хода для случая, когда в аррениусовских координатах температурный ход константы скорости представлен кривой линией

где R — универсальная газовая постоянная; ε — масштабный коэффициент.

2.3. Определение энергии активации по температурному ходу скорости реакции

Очень часто встречаются случаи, когда требуется определить энергию активации, зная изменение скорости реакции с температурой, но не зная характера зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и, следовательно, не находя константу скорости реакции. В этом случае для определения энергии активации нужно получить кинетические кривые по какому-либо из ее компонентов при нескольких температурах (минимум для двух, но лучше 4 - 5, т. к. в случае двух возможна лишь оценка, которая может оказаться весьма грубой из-за ошибок при получении кинетических кривых). Поскольку скорость реакции помимо температуры зависит также от концентраций реагирующих веществ и других компонентов системы, то эти кинетические кривые должны быть получены для смеси одного и того же состава.

По ходу реакции, т. е. вдоль кинетической кривой, также имеет место изменение концентрации и, следовательно, изменение скорости реакции, поэтому все значения скоростей для вычисления энергии активации нужно брать при одной и той же степени превращения.

Отношение скоростей W_1/W_2 при двух разных температурах и вычисленная энергия активации может зависеть от того, в какой точке кинетической кривой, т.е. при какой степени превращения, определены скорости. Часто это отношение оказывается постоянным по всему ходу кинетической кривой. Нетрудно показать, что в последнем случае одна из кинетических кривых может быть совмещена с другой путем соответствующего изменения масштаба по оси времени, т. е. путем трансформации по оси времени τ .

Пусть уравнения рассматриваемых кинетических кривых при двух температурах будут

$$C = f_1(\tau) \quad \text{и} \quad C = f_2(\tau)$$

(C – концентрация).

При этом скорости реакции $(dC/d\tau)$ также являются функцией времени τ и, следовательно, функциями C , что можно обозначить как $W_1 = \varphi_1(C)$ и $W_2 = \varphi_2(C)$.

По условию отношение скоростей реакций при одинаковых значениях C и двух разных температурах не зависит от абсолютной величины C :

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{\varphi_2(C)}{\varphi_1(C)} = \aleph = const, \quad (5.17)$$

следовательно,

$$W_2 = W_1 \cdot \aleph, \quad (5.18)$$

где
$$W_1 = \left(\frac{dC}{d\tau} \right)_1 = \varphi_1(C); \quad (5.19)$$

$$W_2 = \left(\frac{dC}{d\tau} \right)_2 = \varphi_2(C); \quad (5.20)$$

$$\varphi_1(C) = \left(\frac{dC}{d\tau} \right)_2 \cdot \frac{1}{\aleph} = \left\langle \frac{dC}{d(\aleph \tau_2)} \right\rangle = \left(\frac{dC}{d\tau} \right)_1, \quad (5.21)$$

Другими словами, при одинаковых значениях C

$$\tau_1 = \aleph \tau_2. \quad (5.22)$$

Следовательно, умножение абсцисс второй кривой на \aleph приводит к совмещению ее с первой кинетической кривой.

Если получена серия кинетических кривых, то, приняв одну из них за стандартную, можно найти \aleph для любой кривой серии:

$$\aleph_i = \tau_{cm} / \tau_i. \quad (5.23)$$

В то же время

$$\aleph = W / W_{cm} = \frac{1}{W_{cm}} W_0 e^{-E/RT} = \aleph_0 e^{-E/RT}, \quad (5.24)$$

где \aleph_0 не зависит от температуры, поскольку W_{cm} относится к вполне определенной, принятой за стандартную, температуре и, таким образом, от температуры не зависит.

Из сказанного можно сделать практический вывод: если кинетические кривые, полученные при различных температурах, могут быть трансформированы одна на другую, то для определения отношения скоростей при этих температурах достаточно найти отношение абсцисс этих кривых при одинаковых ординатах (рис. 5.3).

Для определения энергии активации поступают следующим образом. Выбирают одну из кинетических кривых за стандартную (например, кривая при температуре T_3 рис.5.3 (б)). Определяют коэффициенты трансформации остальных кривых на стандартную:

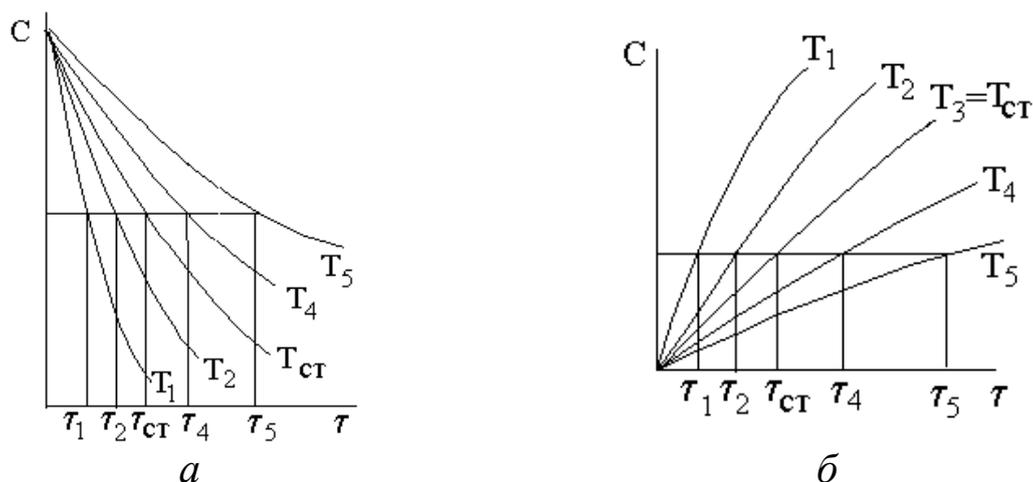


Рис. 5.3. Иллюстрация нахождения трансформационных коэффициентов из кинетических кривых расходования реагента (а) и накопления продукта (б), полученных для одной и той же начальной реакционной смеси, но при разных температурах T_i

$$\aleph_1 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_1}; \quad \aleph_2 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_2}; \quad \aleph_3 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_{cm}} = 1; \quad \aleph_4 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_4} \text{ и } \aleph_5 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_5}.$$

Подобные определения делают для нескольких горизонталей, убеждаясь в том, что

$$\aleph_i \neq f(C).$$

Если это действительно так, строят зависимость \aleph_i от температуры в аррениусовских координатах (рис.5.4) и по наклону полученной прямой определяют энергию активации E :

$$E = R \varepsilon \operatorname{tg} \alpha.$$

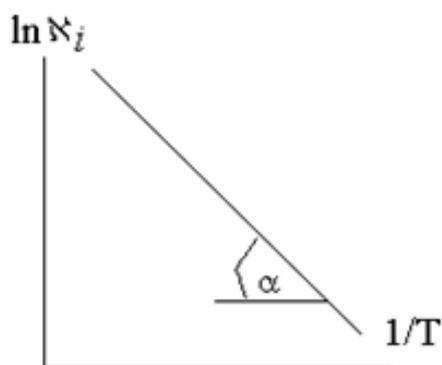


Рис. 5.4. Зависимость \aleph_i от температуры в аррениусовских координатах

В общем случае температурные зависимости скоростей химических реакций настолько многообразны, что описать их одним единственным и, тем более, гораздо более точным, чем указанный выше температурный коэффициент, способом не представляется возможным.

Задания к практической и самостоятельной работе по разделу

Цель – освоить наиболее распространенные методы определения энергии активации химических реакций.

Решаемые задачи

- изучение наиболее распространенных методов определения энергии активации с целью возможного применения на практике;

Перечень вопросов для предварительного ознакомления

1. Перечислите наиболее распространенные методы определения энергии активации.
2. Как выражается зависимость скорости реакции от температуры?
3. Что такое температурный коэффициент скорости реакции?
4. Назовите эмпирическое правило Вант-Гоффа и какова область его применения?
5. Запишите уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной формах.
6. Что такое энергия активации химической реакции?
7. Что такое истинная и кажущаяся энергия активации?
8. Как находится энергия активации химической реакции по экспериментальным данным?

Примеры задач с решениями

1. Определить энергию активации образования метилэтилового эфира в растворе этилового спирта, воспользовавшись следующими данными

Температура, °С	0	6	12	18	24	30
$k \cdot 10^5$, л/(моль·с)	5,6	11,8	24,5	48,8	100	208

Решение.

Приведенные в условии задачи данные представим в виде, позволяющем построить зависимость температурного хода в координатах Аррениуса (табл. 5.1):

В аррениусовских координатах эти данные ложатся на прямую линию (рис.5.5), наклон которой позволяет рассчитать величину E . Последняя оказалась равной 20160 кал/моль, или 84260 Дж/моль.

Таблица.5.1

Обработка данных для построения графика

Расчетные данные	Т, К					
	273	279	285	291	297	303
$1/T, \cdot 10^{-3}$	3,663	3,585	3,509	3,436	3,367	3,300
$\lg k$	-4,5218	-3,9281	-3,6108	-3,3116	-3,000	-2,6819

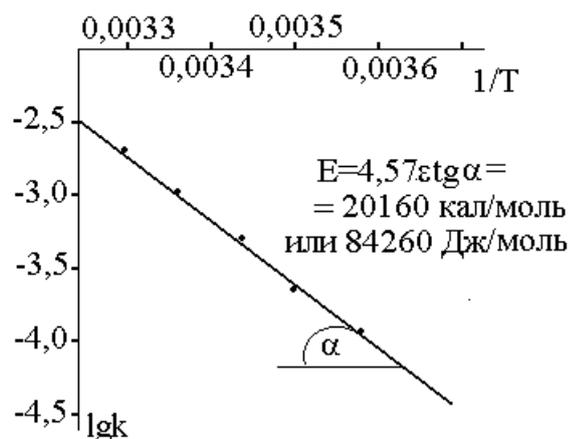


Рис. 5.5. График, позволяющий определить энергию активации

2. Реакция первого порядка при температуре 70°C завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж/моль ?

Решение

Для реакции первого порядка константа скорости выражается через степень превращения следующим образом:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = -\frac{1}{\tau} \ln(1 - \alpha)$$

Запишем это уравнение при двух температурах с учетом уравнения Аррениуса:

$$Ae^{\left[\frac{E_A}{RT_1}\right]} = -\frac{1}{\tau_1} \ln(1 - \alpha_1) \quad Ae^{\left[\frac{E_A}{RT_2}\right]} = -\frac{1}{\tau_2} \ln(1 - \alpha_2),$$

где $E_A = 60 \text{ кДж/моль}$; $T_1 = 343 \text{ К}$; $\tau_1 = 60 \text{ мин}$; $\alpha_1 = 0,4$; $\tau_2 = 120 \text{ мин}$; $\alpha_2 = 0,8$. Поделим одно уравнение на другое и прологарифмируем:

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

Подставляя в это выражение приведенные выше величины, находим $T_2 = 333 \text{ K} = 60^\circ\text{C}$.

Задания для работы под контролем преподавателя

1. Скорость некоторой реакции при одинаковых концентрациях реагентов при 30°C вдвое больше, чем при 20°C . Вычислите энергию активации данной реакции.

2. Некоторая реакция прошла на 30% при 25°C за 30 мин, а при 40°C за 5 мин. Оцените энергию активации.

3. Энергия активации некоторой реакции равна 20 ккал/моль. Рассчитайте отношение констант скоростей при а) 20 и 30° ; б) 40 и 50° .

4. Определите константу скорости реакции при 298 К, если предэкспоненциальный множитель равен $1,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ и энергия активации равна 76,6 кДж/моль.

5. Определите константу скорости реакции при 298 К в метаноле, если предэкспоненциальный множитель равен $2,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ и энергия активации равна 76,2 кДж/моль. Сопоставьте с константой скорости реакции, протекающей в воде (условия предыдущей реакции).

6. Реакция прошла на 30% при 125° за 30 мин, а при 140° за 5 мин. Оцените ее энергию активации.

7. В необратимой реакции 1-го порядка за 20 мин при 125°C степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145°C такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

8 Реакция 1-го порядка при температуре 25°C завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж/моль?

9. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет $E_2 - E_1 = 40 \text{ кДж/моль}$. При температуре 293 К отношение констант скорости равно $k_1/k_2 = 2$. При какой температуре константы скорости сравняются?

10. Реакция 1-го порядка при температуре 25°C завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на

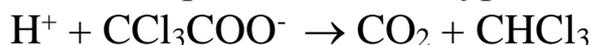
50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж/моль?

11. Константа скорости реакции первого порядка равна $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 393 К и $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

12. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 683 К равна 0,0659 л/(моль·мин), а при температуре 716 К - 0,375 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

13. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/(моль·мин), а при температуре 1165 К 977,0 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

14. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+ , разлагается по уравнению



Реакция протекает по первому порядку, и константы скорости имеют следующие значения: $k = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 90°C; $k = 7,62 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 80°C. Рассчитайте а) энергию активации; б) константу скорости при 60°C.

15. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH}_{\text{тв}} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости при температуре 282,6 К равна 2,307 л/(моль·мин), а при температуре 318,1 К 21,65 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

16. Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна 0,765 л/(моль·мин), а при температуре 328,2 К 35,5 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.

17. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10°C $k_1/k_2 = 10$, а при 40°C $k_1/k_2 = 0,1$?

18. При исследовании температурной зависимости окисления *n*-метоксифенола пербензойной кислотой были получены следующие данные, представленные в таблице 5.2. Используя метод трансформационных коэффициентов, определите энергию активации данной реакции.

Таблица 5.2

Данные по окислению *n*-метоксифенола

Т = 30°C								
Время, мин	5	10	15	20	25	30	40	50
[C], моль/л	0,118	0,106	0,096	0,087	0,079	0,072	0,061	0,054
Т = 35°C								
Время, мин	5	10	15	20	25	30		
[C], моль/л	0,1125	0,0975	0,0865	0,0760	0,066	0,061		
Т = 40°C								
Время, мин	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	20	
[C], моль/л	0,117	0,106	0,098	0,090	0,083	0,076	0,066	
Т = 45°C								
Время, мин	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	20	
[C], моль/л	0,112	0,096	0,087	0,078	0,070	0,064	0,053	
Т = 50°C								
Время, мин	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	20	
[C], моль/л	0,102	0,085	0,075	0,066	0,059	0,054	0,043	

Задания для индивидуальной самостоятельной работы

1. По представленным в таблице 5.3 данным определить энергию активации.

Таблица 5.3

Данные для определения энергии активации

№ вар	Условия					
1	$T, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70
	$k, \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$	0,05	0,11	0,22	0,40	0,60
2	$T, ^\circ\text{C}$	550	580	600	620	630
	$10^5 k, \text{ с}^{-1}$	2,5	8,20	23,1	92,4	141,5
3	$T, ^\circ\text{C}$	560	590	610	630	640
	$10^3 k, \text{ с}^{-1}$	4,70	12,3	57,6	92,4	141,5
4	$T, ^\circ\text{C}$	0	12	18	24	30
	$10^5 \cdot k, \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$	5,6	24,5	48,8	100	208
5	$T, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70
	$k, \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$	0,5	1,1	2,2	4	6
6	$T, ^\circ\text{K}$	273	293	298		
	$k, \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$	1,17	5,08	6,56		
7	$T, ^\circ\text{C}$	6	12	18	25	32
	$10^5 \cdot k, \text{ с}^{-1}$	11,8	22	50	105	205
8	$T, ^\circ\text{K}$	273,2	293,2	313,2	333,2	
	$10^5 \cdot k, \text{ с}^{-1}$	2,46	47,5	576	5480	
9	$T, ^\circ\text{K}$	823	853	873	893	903
	$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	2,5	12,3	35,3	92,4	141,5
10	$T, ^\circ\text{K}$	833	843	863	883	903
	$k, \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$	4,7	8,2	23,1	57,6	143

2. По представленным на рис. 5.6 и в таблице 5.4 данным определить энергию активации методом трансформационных коэффициентов. Задание дается из комбинации типа кривой, масштаба по осям и единицам измерения.

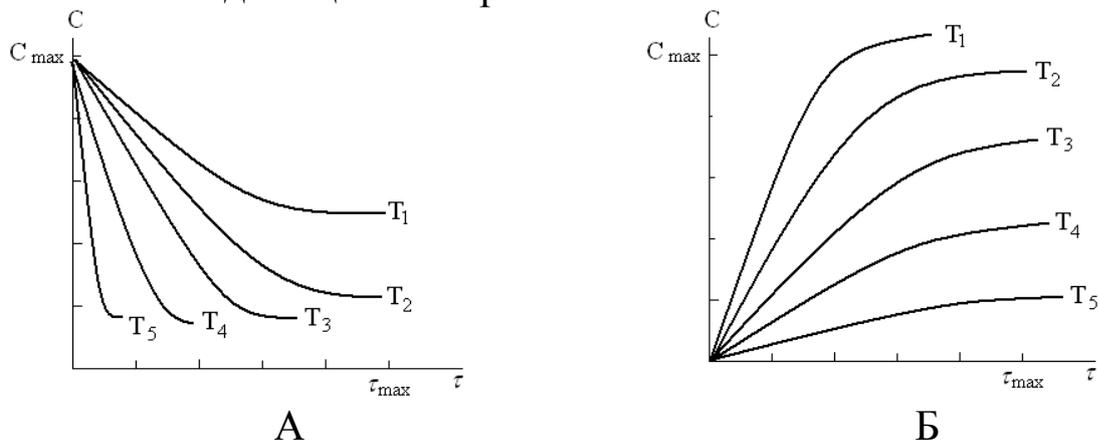


Рисунок 5.6. Тип кривых на определение энергии активации методом трансформационных коэффициентов

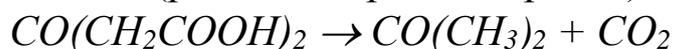
Таблица 5.4

Варианты параметров на задачу

№ вар	Варьируемый параметр	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Тип кривой	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	
2	C_{\max}	1,0	0,2	0,40	0,10	0,15	2,0	10,0	0,5	
3	Единицы измерения	C_{\max}	моль/л	г/л	г/см ³	кг/л	г/м ³	г/мл	кг/м ³	г/л
4		τ_{\max}	с	мин	час	сут	с	мин	час	сут
5	τ_{\max}	100	200	10	50	1000	400	80	60	
6	$T, ^\circ\text{C}$	T_1	20	100	35	0	15	200	78	5
		T_2	30	150	45	20	30	225	84	15
		T_3	45	175	55	40	50	250	90	25
		T_4	65	190	65	60	55	275	95	30
		T_5	80	200	75	80	60	300	100	45

3. Влияние температуры на скорость пиролиза различных алкилов представлено в таблице 5.5. Определить величины энергий активаций пиролиза соединений.

4. Константа скорости реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты (реакция первого порядка)



при температуре 273,2К равна $2,46 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, при 313,2К равна $5,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Вычислить время, в течение которого эта реакция пройдет на 70% при 323,2 К.

Таблица 5.5

Данные для расчета

$T, ^\circ\text{C}$	Константа скорости пиролиза, c^{-1}			
	третичный алкилбензол	изопропилбензол	<i>n</i> -бутилбензол	этилбензол
454,4	0,15	0,13	0,16	-
482,2	-	-	0,23	-
510	0,30	0,21	0,32	0,018
537,8	-	-	-	0,023
565,6	0,54	0,32	-	0,029

5. Скорость реакции расходования индивидуального вещества A подчиняется уравнению $-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A]^3$. При 60° $k = 4,2 \cdot 10^{-6}$ (концентрация A выражена в мм рт. ст.), а при 100° $k = 1,4 \cdot 10^{-4}$ (в тех же единицах). Необходимо определить размерность приведенных констант скоростей, а также:

а) подсчитать значения констант скоростей при 60 и 100° , если концентрация A выражена в молях на литр;

б) подсчитать энергию активации и фактор Аррениуса (предэкспоненциальный множитель);

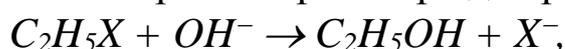
в) подсчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель для случая, когда скорость реакции выражена в мольна литр в секунду. Отличаются ли полученные величины от подсчитанных в п. «б»? Будет ли полученная энергия активации истинной энергией активации реакции? Дайте обоснованные ответы на поставленные вопросы.

6. Для реакции термического разложения этана получены следующие константы скоростей первого порядка:

T, K	823	833	843	853	863	873	883	893	903
$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}$	2,5	4,7	8,2	12,3	23,1	35,3	57,6	92,4	141,5

Построить график зависимости $\lg k$ от $1/T$ и рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

7. В спиртовом растворе для реакции



где $X = \text{Cl}, \text{Br}$ или I , константы скорости могут быть рассчитаны по таким уравнениям:

для хлорида $k_{\text{I}} = 0,793 \cdot 10^{10} \cdot T^{1/2} e^{-23000/RT}$;

для бромида $k_2 = 1,28 \cdot 10^{10} \cdot T^{1/2} e^{-23000/RT}$;

для йодида $k_3 = 2,70 \cdot 10^{10} \cdot T^{1/2} e^{-23000/RT}$.

Найти численные значения констант скоростей и характеризующее зависимость подвижности галоида от природы галоида отношение констант скоростей при 298 К.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

3.1. Нахождение кинетического уравнения и его параметров для реакций простых типов с несколькими исходными реагентами при условии их сведения к системам с одним исходным реагентом

Цель – освоить технику определения кинетического уравнения и его параметров в системах с несколькими реагентами, которые можно свести к системам с одним исходным реагентом.

Задачи:

– определить порядки и константы скорости химических превращений с несколькими исходными реагентами; в зависимости от характера представленных экспериментальных данных выбрать наиболее рациональный и надежный;

– пользоваться отдельными приемами расшифровки структуры в системах с несколькими исходными реагентами.

3.1.1 Перечень вопросов для предварительного ознакомления

1. В чем сущность метода сведения кинетики химических превращений простых типов с несколькими исходными реагентами к кинетике систем с одним исходным реагентом? Что достигается таким приемом?

2. Охарактеризуйте сущность метода проведения кинетического эксперимента при большом избытке одного или нескольких реагентов:

а) реакций с реагентом-растворителем;

б) реакций с поочередным избытком одного из реагентов.

Укажите границы применимости такого приема на практике.

3. Охарактеризуйте основные приемы в постановке кинетического эксперимента, позволяющие свести кинетику системы с несколькими исходными реагентами к системе с одним исходным реагентом.

4. Объясните сущность метода проведения кинетического эксперимента при постоянной концентрации одного или нескольких реагентов:

а) каталитические реакции;

б) реакции с H^+ или OH^- ионами в буферных растворах;

в) гомогенные гетерофазные реакции (в отношении реагентов) в кинетическом режиме протекания;

г) прочие варианты данного метода.

Укажите границы применимости такого приема на практике.

5. В чем заключается сущность метода использования равенства концентраций исходных реагентов в кинетическом эксперименте? Перечислите его достоинства, недостатки и границы применимости.

6. Какова роль стехиометрических коэффициентов в данном методе?

7. Перечислите и опишите основные методы определения кинетических параметров в системах с одним исходным реагентом и их характеристики:

а) дифференциальный метод;

б) интегральный метод;

в) дифференциальный метод по начальным скоростям;

г) исходя из сравнения времени достижения определенных наперед заданных двух и более степеней превращения;

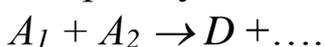
д) исходя из сопоставления времени достижения определенной степени превращения при различных начальных концентрациях реагентов.

8. Охарактеризуйте преимущества и недостатки каждого из указанных в пп. 7 методов определения порядков реакции для систем с одним исходным реагентом в плане использования для систем, сведенных к системам с одним исходным реагентом.

8. Укажите другие известные приемы сведения систем с несколькими исходными реагентами к системам с одним исходным реагентом, которые не нашли своего отражения в данном разделе.

3.1.2 Варианты заданий

1. При изучении химического превращения типа



были получены следующие данные:

а)

τ , мин	0	35	52	73	117	152	190	267	657
$[A_1]$, моль/л	0,05	0,045	0,043	0,041	0,036	0,032	0,029	0,023	0,007

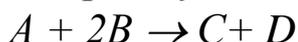
$[A_2] = \text{const} = [A_2]_{0(1)} = 0,17$ моль/л;

б) $[A_2] = \text{const} = [A_2]_{0(1)} = 0,24$ моль/л, $[A_1]_0 = 0,1$ моль/л, через 50 мин концентрация $[A_1]$ уменьшилась до 0,071 моль/л, а через 243 мин осталась непрореагировавшей 1/4 часть этого реагента;

в) $[A_2] = \text{const} = [A_2]_{0(1)} = 0,33$ моль/л, время полупревращения A_1 и при $[A_1]_0 = 0,13$ моль/л и при $[A_1]_0 = 0,1$ моль/л равно 63 мин.

Используя приведенные выше данные, определите частные порядки n_1 и n_2 , а также величину константы скорости.

2. При изучении химической реакции типа



были получены данные для следующих кинетических кривых (таблица 5.6)

Таблица 5.6

Исходные данные для расчета

$[B]_0 = \text{const} = 2,0$ моль/л		$[A]_0 = \text{const} = 2,0$ моль/л	
τ , мин	$[A]$, моль/л	τ , мин	$[B]$, моль/л
0	0,75	0	1,5
5	0,69	10	1,3
10	0,64	20	1,2
15	0,59	40	1,0
20	0,55	60	0,87
40	0,40	80	0,78
60	0,29	100	0,68
100	0,16	150	0,54
150	0,07		

Используя приведенные выше данные, определить частные порядки n_1 и n_2 , а также величину константы скорости.

3. При изучении химической реакции типа



в условиях, когда $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = 0,101$ моль/л, были получены следующие данные (таблица 5.7).

Таблица 5.7

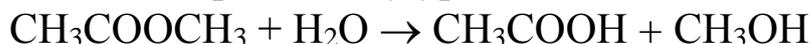
Исходные данные для расчета

τ , мин	$[D]$, моль/л	τ , мин	$[D]$, моль/л	τ , мин	$[D]$, моль/л
	0	200	0,0094	970	0,0296
10	0,0005	350	0,0147	1230	0,0340
50	0,0031	470	0,0183	2450	0,0472
100	0,0054	630	0,0225	6700	0,0650

Изобразить полученные данные графически и с помощью дифференциального метода определить порядок реакции и кон-

станту скорости для расходования исходного вещества. Подтвердить результат с помощью интегрального метода.

4. Реакция гидролиза метилуксусного эфира идет по следующему стехиометрическому уравнению



Кинетика этой реакции исследовалась путем титрования 2 мл проб 0,05 н раствором щелочи. Определить порядок реакции всеми возможными способами и вычислить среднее значение константы скорости этой реакции на основании следующих данных (V – объем раствора щелочи, пошедший на титрование)

τ , мин	0	30	60	90	120	150	240	300	∞
V , мл	12,70	13,81	14,73	15,52	16,21	16,82	18,06	18,63	20,22

5. Реакция омыления метилуксусного эфира щелочью при 298°C идет по уравнению

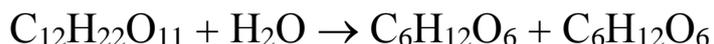


Были получены следующие результаты:

τ , мин	3	5	7	10	15	25
$[\text{NaOH}]$, моль/л	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 моль/л. Определить порядок реакции и константу скорости.

6. Гидролиз тростникового сахара в водной среде следует стехиометрическому уравнению



При температуре 298°C были получены следующие данные:

τ , с	0	1435	4315	7070	11360	14170	16935	29925
$[\text{C}]_0/[\text{C}]$	1	1,081	1,266	1,464	1,830	2,117	2,466	4,962

(C – текущая концентрация сахара, а $C_0 = 0,65$ моль/л - начальная концентрация сахара). Определить порядок и константу скорости рассматриваемой реакции.

7. При изучении химической реакции типа $A + B \rightarrow C$ были получены следующие результаты:

а) концентрация B по ходу процесса поддерживается постоянной $[\text{B}]_0 = \text{const} = 1,4$ моль/л:

τ , мин	0	50	100	150	200	310	570	690	840	2000
$[\text{A}]$, моль/л	0,77	0,732	0,690	0,664	0,630	0,565	0,435	0,386	0,332	0,104

б) концентрация В по ходу процесса поддерживается постоянной $[B]_0 = \text{const} = 4$ моль/л

τ , мин	0	60	80	130	190	270	380	540	1000	1700
[А], моль/л	3,12	2,94	2,88	2,74	2,58	2,38	2,13	1,82	1,15	0,57

Определить частный и общий порядки реакции и величину константы скорости. Указать размерность константы скорости.

8. При изучении химической реакции типа



были получены следующие результаты:

а) концентрация А по ходу процесса поддерживается постоянной и равна 1,3 моль/л

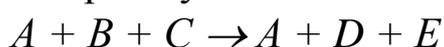
τ , мин	0	100	200	300	450	800	1000	2000	4000	8000
[В], моль/л	1,0	0,908	0,827	0,759	0,670	0,510	0,444	0,250	0,111	0,040

б) концентрация А по ходу процесса поддерживается постоянной и равна 3,78 моль/л

τ , мин	0	50	100	150	200	300	500	900	1200	2000
[В], моль/л	4,00	3,64	3,31	3,02	2,78	2,37	1,78	1,11	0,825	0,445

Используя экспериментальные данные, определить частный и общий порядки реакции и константу скорости. Какая размерность константы скорости?

9. При изучении химической реакции типа



были получены следующие результаты:

а) $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = 2,3$ моль/л

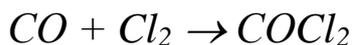
τ , мин	0	3	7	15	30	60	100	200	300
[Д], моль/л	0	0,05	0,11	0,215	0,396	0,647	0,939	1,335	1,550

б) концентрация А по ходу процесса поддерживается постоянной; $[A]_0 = 3,19$ моль/л, $[B]_0 = [C]_0 = 1,83$ моль/л

τ , мин	0	10	40	70	100	150	250	450	900
[В], моль/л	1,83	1,73	1,50	1,332	1,18	1,003	0,77	0,526	0,308

Используя экспериментальные данные, определить частный и общий порядки реакции, а также величину константы скорости.

10. По мере течения реакции между эквивалентными количествами оксида углерода и хлора согласно уравнению

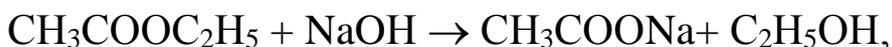


при 300°C в присутствии катализатора наблюдалось следующее уменьшение общего давления системы:

τ , мин	0	4,5	10	15	20
$P \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	0,965	0,900	0,829	0,779	0,735
P , мм рт.ст	724	675	622	583	552

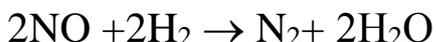
Определить порядок реакции ($V = \text{const}$) и величину константы скорости.

11. Омыление уксусноэтилового эфира щелочью при 298°C идет по уравнению



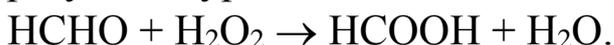
Определить порядок и константу скорости, если известно, что исходные концентрации эфира и щелочи одинаковые и равны 0,016 моль/л, а через 5 мин в результате реакции концентрация каждого из них понизилась до 0,01024 моль/л.

12. Восстановление оксида азота водородом протекает по следующему стехиометрическому уравнению



Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при $P_{\Sigma(0)} = 0,454 \cdot 10^5$ Н/м², то парциальное давление каждого из реагентов снижается вдвое в течение 102 с; если же начальное давление было равным $0,384 \cdot 10^5$ Н/м², то парциальное давление каждого из реагентов снижается вдвое по истечении 142 с. Пользуясь зависимостью между временем расхода половины исходного вещества и начальной концентрацией реагентов, определить порядок реакции ($V = \text{const}$) и рассчитайте величину константы скорости.

13. В результате реакции формальдегида с перекисью водорода образуется муравьиная кислота



Если смешать равные объемы 1 М растворов перекиси и муравьиной кислоты, то при 333,2 °С через 2 час концентрация муравьиной кислоты окажется равной 0,215 моль/л. Если же указанную начальную реакцию смесь разбавить дистиллированной водой вдвое, то такая же степень превращения достигается за 4 часа. Определить порядок реакции и константу скорости. Что можно

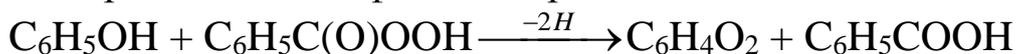
сказать о частных порядках реакции? Через сколько времени прореагирует 90% исходных реагентов в первом и втором случаях? Сколько времени потребуется, чтобы реакция дошла до той же глубины, если исходные растворы разбавить в 10 раз, а затем смешать в равных количествах?

14. Окисление фенола пербензойной кислотой в определенных условиях имеет первый порядок по перкислоте. При условии $[C_6H_5OH]_0 = [C_6H_5C(O)OON]_0 = 1$ моль/л 50% исходных реагентов расходуется за 25 мин, а 75% за 75 мин. Каков общий порядок рассматриваемой реакции, а также порядок по фенолу и константа скорости, если она следует стехиометрическому уравнению



Определить время, необходимое для снижения концентрации фенола втрое, если известно, что $[C_6H_5OH]_0 = 2$ моль/л, а $[C_6H_5C(O)OON]_0 = 3,2$ моль/л.

15. При окислении фенола пербензойной кислотой



в определенных условиях были получены следующие данные:

а) катализатор ацетат кобальта в количестве $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л

$[C_6H_5OH]_0 = [C_6H_5C(O)OON]_0 = 0,125$ моль/л

τ , мин	0	5	10	15	25	30	50
$[C_6H_5C(O)OON]$, моль/л	0,125	0,095	0,077	0,065	0,049	0,044	0,030

б) катализатор ацетат кобальта в количестве $0,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л:

$[C_6H_5OH]_0 = 2,5$ моль/л, $[C_6H_5C(O)OON]_0 = 0,15$ моль/л; через 5 мин концентрация перкислоты стала 0,091 моль/л, через 10 мин – 0,0552 моль/л.

в) катализатор ацетат кобальта в количестве $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л;

$[C_6H_5OH]_0 = [C_6H_5C(O)OON]_0 = 0,2$ моль/л; в таких условиях 50% фенола расходовалось за 45 мин, а 75% - за 135 мин.

Используя приведенные данные, определите общий и частный порядки реакции (по реагентам и катализатору), а также величину константы скорости.

16. Перекись ацетилбензоила получают из бензальдегида в соответствии со стехиометрическим уравнением

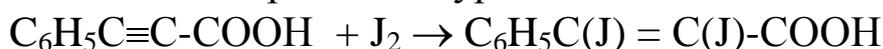


При изучении кинетики этого процесса в присутствии ацетата калия как катализатора в условиях $[O_2] = \text{const}$ и $[(CH_3CO)_2O] = \text{const}$ были получены следующие данные :

τ , мин	35	40	43	50	57	64	69
$[C_6H_5CHO]$, моль/л	0,91	0,81	0,75	0,61	0,46	0,32	0,23

Какому кинетическому уравнению следует рассматриваемый процесс в выбранных условиях? Может быть найденная константа скорости элементарной?

17. Йод с β -фенилпропиоловой кислотой реагирует в соответствии со стехиометрическим уравнением



При равенстве начальных концентраций реагентов были получены следующие результаты:

τ , мин	0	10	20	40	80	150	200	300	1000
$[J_2]$, моль/л	0,1	0,095	0,091	0,083	0,071	0,057	0,050	0,04	0,017

Используя приведенные данные, определить порядок реакции и величину константу скорости.

18. При изучении реакции типа $A_1 + A_2 \rightarrow D_1 + D_2$ были получены следующие результаты:

а) $[A_2] = [A_2]_0 = 0,24$ моль/л

τ , мин	0	21	40	59	89	120	162	243	348
$[A_1]$, моль/л	0,1	0,089	0,079	0,071	0,061	0,050	0,039	0,025	0,014

б) $[A_2] = [A_2]_0 = 0,33$ моль/л

τ , мин	0	7	13	25	35	49	87	180	193
$[A_1]$, моль/л	0,13	0,12	0,11	0,099	0,089	0,077	0,050	0,018	0,016

в) $[A_2] = [A_2]_0 = 0,17$ моль/л; $[A_1]_0 = 0,05$ моль/л; 36% реагента A_1 расходуется за 152 мин, а 86% – за 657 мин.

Используя приведенные данные, определить частный и общий порядок реакции и величину константы скорости.

19. При изучении реакции типа $A + B \rightarrow C$ были получены следующие результаты:

а) концентрация реагента В все время поддерживается постоянной, $[B]_0 = 2,085$ моль/л

τ , мин	0	5	10	20	40	60	80	100	150
$[A]$, моль/л	3,55	3,35	3,16	2,84	2,19	1,64	1,18	0,776	0,144

б) концентрация реагента В все время поддерживается постоянной, $[B]_0 = 4,17$ моль/л :

τ , мин	0	12	24	36	60	70	100	140
$[A]$, моль/л	0,923	0,810	0,707	0,593	0,504	0,373	0,212	0,068

Используя приведенные данные, определить частный и общий порядок реакции и величину константы скорости.

20. Йодометрический анализ перекиси водорода основан на количественно протекающей при избытке йодид-ионов в кислой среде реакции



Определить кинетическое уравнение для данной реакции и численные значения входящих в него параметров (частный и общий порядки, константу скорости), если известно:

а) $pH = 0$ и поддерживается постоянным по ходу процесса $[I^-]_0 = 0,75$ моль/л, $[H_2O_2]_0 = 0,05$ моль/л, в таких условиях 30%-ная степень превращения перекиси достигается за 2,72 с, а 99%-ная – за 35,15 с;

б) если начальная концентрация йодид-ионов увеличится вдвое, а концентрации остальных реагентов останутся прежними, то время достижения указанных в пп. «а» степеней превращения уменьшится в два раза;

в) при $[I^-]_0 = 2,5$ моль/л и $pH = 0$ 0,01 моль/л перекиси превращается на 97% за 8,01 с, а на 99,9% – за 15,79 с;

г) при дальнейшем увеличении кислотности среды соблюдается правило: определяемая для случаев $[H^+] = \text{const} = [H^+]_0$ константа скорости расщепления йода и перекиси водорода пропорциональна величине $[H^+]_0$.

21. Взаимодействие молекулярного йода с водой в выбранных условиях эксперимента протекает в соответствии с уравнением



За ходом рассматриваемого процесса следили по кинетике расщепления йода и изменения pH среды. При этом при температуре 25°C были получены следующие данные :

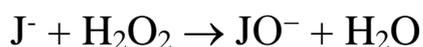
а) $[I_2]_0 = 0,01$ моль/л

τ , с	0	0,2	1	2	5	15	50	100	200	300	500	1000
pH	7,0	5,1	4,4	4,1	3,7	3,23	2,66	2,48	2,26	2,16	2,06	2,01

б) начальная концентрация йода 0,0015 моль/л, 35% которого реагируют за 108 с, а 78% – за 378,5 с.

Используя приведенные данные, определить частный и общий порядок реакции и величину константы скорости.

22. В определенных условиях при большом избытке перекиси водорода и небольших начальных концентрациях йодид-ионов в нейтральных или близких к нейтральным средам имеет место следующее взаимодействие:



Определить частный и общий порядок реакции и величину константы скорости, используя следующие данные:

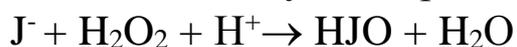
а) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1$ моль/л, $[\text{I}^-]_0 = 0,002$ моль/л

τ , мин	1,53	3,23	5,17	7,40	10,05	13,28	27,50	43,42
Степень превращения I^- , %	10	20	30	40	50	60	84	95

б) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,15$ моль/л, $[\text{I}^-]_0 = 0,0025$ моль/л, через 4,94 мин концентрация ионов йода стала 0,0015 моль/л, а через 15,55 мин – 0,0005 моль/л;

в) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{I}^-]_0 = 0,001$ моль/л, в таких условиях 30% исходного количества йодид-ионов реагирует за 10,34 мин, а 75% – за 40,18 мин.

23. Одним из путей образования НЮ является реакция



В определенных условиях эта реакция не осложнена другими взаимодействиями компонентов данной реакционной смеси. За ходом такого процесса следили по кинетике убыли йодид-ионов. При этом были получены следующие данные :

а) $\text{pH} = 2 = \text{const}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{I}^-]_0 = 0,005$ моль/л:

τ , мин	10	25	50	100	200	400	1500	5000	10000
$10^3[\text{I}^-]$, моль/л	4,97	4,94	4,87	4,75	4,52	4,13	2,80	1,38	0,80

б) $\text{pH} = 0,5 = \text{const}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{I}^-]_0 = 0,005$ моль/л:

τ , мин	10	25	50	100	150	200	400	800
$10^4[\text{I}^-]$, моль/л	47,51	44,20	39,60	32,79	27,97	24,39	16,13	9,62

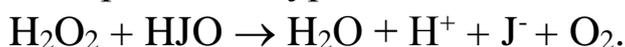
в) $\text{pH} = 0 = \text{const}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{I}^-]_0 = 0,005$ моль/л:

τ , мин	2,5	9	15	30	50	75	100	150
$10^3[\text{I}^-]$, моль/л	4,52	3,40	2,80	1,94	1,38	1,01	0,80	0,56

г) $pH = 2 = \text{const}$, $[H_2O_2]_0 = 0,05$ моль/л, $[J^-]_0 = 0,002$ моль/л, в таких условиях 25% йодид-ионов расходовалось за 54,8 мин, а 45% – за 113,9 мин.

Определить кинетическое уравнение и частные значения входящих в него параметров.

24. Взаимодействие H_2O_2 с HJO при эффективном удалении кислорода в проточную газовую фазу протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением



При изучении кинетики были получены следующие данные:

а) $[H_2O_2]_0 = 0,05$ моль/л, $[HJO]_0 = 0,002$ моль/л:

τ , с	0,2	0,5	1,0	1,5	2	5
$10^3[HJO]$, моль/л	1,381	0,793	0,315	0,125	0,049	0,0002

б) $[H_2O_2]_0 = [HJO]_0 = 0,004$ моль/л:

τ , с	1	3	5	10	15	20	50	100
$10^3[HJO]$, моль/л	3,48	2,77	2,30	1,61	1,24	1,01	0,48	0,25

Используя приведенные выше данные, определите частный и общий порядок реакции и величину константы скорости.

25. В присутствии пиридина как катализатора (в интервале концентраций 0,1-0,4 моль/л) ацилирование бензилового спирта уксусным ангидридом хорошо следует стехиометрическому уравнению



Исследование кинетики этого процесса показало, что:

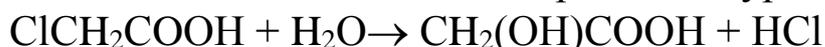
а) при $[C_6H_5CH_2OH]_0 = [(CH_3CO)_2O]_0$ в интервале 0,25-1,5 моль/л время достижения 37,85%-ной степени превращения обратно пропорционально начальной концентрации реагентов;

б) при $[C_6H_5CH_2OH]_0 = [(CH_3CO)_2O]_0 = 0,5$ моль/л 49,3% исходных реагентов расходуется за 614,1 с при концентрации пиридина 0,25 моль/л и за 1535,3 с при концентрации пиридина 0,1 моль/л;

в) если $[C_6H_5CH_2OH]_0 = 0,25$ моль/л, $[(CH_3CO)_2O]_0 = 1,5$ моль/л, а концентрация катализатора пиридина 0,17 моль/л, то 5%-ная степень превращения бензилового спирта достигается за 15,9 с, 11,5%-ная – за 37,8 с.

Используя приведенные выше данные, определить частный и общий порядок реакции и величину константы скорости.

26. Монохлоруксусная кислота при 298°С взаимодействует с водой в соответствии со стехиометрическим уравнением



Результаты титрования проб объемом 1 мл реакционной смеси 0,1 н. раствором щелочи следующие:

τ , мин	0	600	780	1250	2070	4000	5500	∞
V, мл	12,9	15,8	16,4	18,14	20,50	22,16	23,14	25,8

Используя приведенные выше данные, определить порядок реакции и величину константы скорости. Рассчитать время для достижения состояния, когда все три кислоты присутствуют в эквивалентных количествах.

3.2. Нахождение кинетического уравнения и его параметров для реакций с несколькими исходными реагентами при соизмеримых начальных концентрациях их

Цели: освоить наиболее распространенные методы и приемы определения общего и частных порядков реакций с исходными несколькими реагентами при соизмеримых начальных концентрациях их, а также определения численного значения величины константы скорости в выбранных условиях эксперимента; освоить основные требования к кинетическому эксперименту, направленному на нахождение кинетического уравнения и его параметров.

Задачи:

- овладеть техникой исполнения основных методов и приемов определения частных и общего порядков реакций простых типов несколькими исходными реагентами;
- исходя из предлагаемых исходных данных, выбрать наиболее приемлемый метод определения порядков реакции и осуществить его на практике;
- оценивать достоверность полученных выбранным методом результатов другими методами и приемами;
- осуществлять комбинирование отдельных методов и приемов в целях повышения достоверности и надежности получаемых результатов;
- исходя из условий исследования конкретного объекта, формулировать основные требования к постановке кинетического экс-

перимента применительно каждого из предложенных методов определения порядков реакции для систем с несколькими исходными реагентами.

3.2.1 Перечень вопросов для предварительного ознакомления.

1. Перечислите основные методы определения порядков реакции простых типов с участием нескольких реагентов и укажите области, границы и условия применимости каждого из них.

2. Укажите основные приемы использования дифференциального метода для определения кинетических параметров реакции с участием нескольких исходных реагентов.

3. В чем сущность интегрального метода? Какова техника его исполнения для систем с несколькими исходными реагентами?

4. На чем основан метод сравнения при одинаковых степенях превращения всех реагентов, кроме одного? В чем сущность, разновидности и какова область использования?

5. На чем основан метод определения порядка реакции, исходя из связи времени достижения определенной степени превращения с начальными концентрациями исходных веществ? В чем его сущность; разновидности и какова область использования?

6. Перечислите основные требования к постановке кинетического эксперимента в зависимости от используемого метода определения частных и общего порядков реакции простых типов с несколькими исходными реагентами.

7. Охарактеризуйте достоинства и недостатки каждого из перечисленных в п. п. 2 – 5 методов определения порядков реакций простых типов с несколькими исходными реагентами.

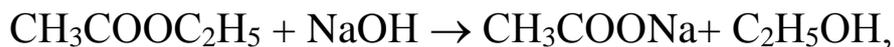
8. Какие из перечисленных в п. п. 2 – 5 методы позволяют определить частные порядки, а какие только общий?

9. Что такое безразмерное время и какова его структура?

10. Каким путем можно подтвердить достоверность полученных при использовании методов п. п. 2 – 5 результатов?

3.2.2 Варианты заданий

1. С помощью дифференциального метода обработки экспериментальных данных, определить частные и общий порядок реакции, а также величину константы скорости щелочного гидролиза этилацетат, следующего стехиометрическому уравнению



используя следующие данные :

τ , мин	0	5	8	10	15	20	28
$[\text{NaOH}]$, моль/л	0,062	0,056	0,051	0,046	0,042	0,036	0,03

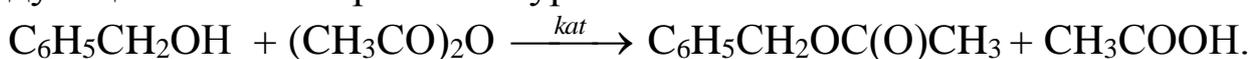
Начальная концентрация эфира 0,047 моль/л

2. При взаимодействии 0,4 моль/л *n*-крезола с 0,12 моль/л пербензойной кислоты в растворе хлорбензола при 45°C убыль активного кислорода в системе во времени протекала следующим образом:

τ , мин	0	2,5	5	7,5	10	12,5	19,5	24
$[-\text{O}-\text{O}-]$, моль/л	0,12	0,106	0,093	0,083	0,075	0,067	0,050	0,041

Принимая во внимание, что стехиометрические коэффициенты при реагентах равны единице и используя интегральный метод, определить общий порядок реакции и величину константы скорости в выбранных условиях.

3. При катализированном ацетатом натрия ацилировании бензилового спирта (БС) уксусным ангидридом (А) соблюдается следующее стехиометрическое уравнение:



Температура реакции 45°C, растворитель – смесь толуола и уксусной кислоты. В таких условиях проведена серия опытов при одинаковых начальных концентрациях уксусного ангидрида (0,5 моль/л) и катализатора (0,1 моль/л), но при различных начальных концентрациях бензилового спирта. Ниже приводятся данные по кинетике накопления эфира [X] в четырех опытах:

а) $[\text{БС}]_0 = 0,25$ моль/л:

τ , мин	10	20	30	40	50	75	100
$[\text{X}]$, моль/л	0,091	0,14	0,173	0,194	0,210	0,230	0,240

б) $[\text{БС}]_0 = 0,40$ моль/л:

τ , мин	5	11	17	25	35	45	65
$[\text{X}]$, моль/л	0,082	0,147	0,182	0,235	0,271	0,296	0,330

в) $[\text{БС}]_0 = 0,60$ моль/л:

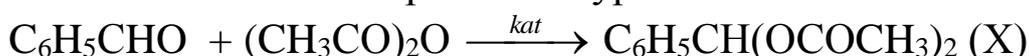
τ , мин	3	6	9	15	20	30	50
$[\text{X}]$, моль/л	0,077	0,135	0,180	0,246	0,285	0,338	0,400

г) $[\text{БС}]_0 = 0,80$ моль/л:

τ , мин	4	8	12	18	25	35	50
$[X]$, моль/л	0,127	0,210	0,270	0,330	0,374	0,416	0,450

Используя метод сравнения начальных скоростей, а также скоростей при соответствующих одинаковых степенях превращения всех реагентов, кроме одного, определить частные и общий порядок реакции и величину константы скорости в выбранных условиях.

4. Ацилирование бензальдегида уксусным ангидридом в присутствии серной и хлорной кислот как катализаторов протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением:



При 30°C в присутствии 0,001 моль/л серной кислоты были получены следующие кинетические кривые:

а) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]_0 = [\text{БА}]_0 = 0,1$ моль/л, $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0 = [\text{УА}]_0 = 0,25$ моль/л:

τ , мин	50	100	180	260	360	500	1000
$[X]$, моль/л	0,0114	0,021	0,034	0,044	0,054	0,065	0,085

б) $[\text{БА}]_0 = 0,2$ моль/л, $[\text{УА}]_0 = 0,5$ моль/л:

τ , мин	50	100	170	240	3460	450	700
$[X]$, моль/л	0,042	0,074	0,100	0,130	0,150	0,165	0,185

в) $[\text{БА}]_0 = 0,4$ моль/л, $[\text{УА}]_0 = 1,0$ моль/л:

τ , мин	10	30	70	120	180	270	370
$[X]$, моль/л	0,037	0,100	0,170	0,255	0,310	0,35	0,37

г) $[\text{БА}]_0 = 0,5$ моль/л, $[\text{УА}]_0 = 1,25$ моль/л:

τ , мин	10	30	60	100	140	180	220
$[X]$, моль/л	0,057	0,150	0,240	0,330	0,380	0,410	0,440

д) $[\text{БА}]_0 = 1,0$ моль/л, $[\text{УА}]_0 = 2,5$ моль/л

τ , мин	5	15	25	40	60	80	100
$[X]$, моль/л	0,114	0,300	0,430	0,580	0,710	0,79	0,88

Определить общий порядок реакции, используя метод трансформационных коэффициентов.

5. При исследовании реакции

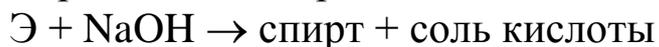


было установлено что время 90%-ной степени превращения HJO в зависимости от начальных концентраций реагентов менялось следующим образом:

$10^5, \tau, \text{с}$	3,59	1,60	0,57	0,14	0,036	0,016
$[\text{J}^-]_0, \text{моль/л}$	0,001	0,0015	0,0025	0,005	0,010	0,015
$[\text{HJO}]_0, \text{моль/л}$	0,0005	0,00075	0,00125	0,0025	0,005	0,0075
$[\text{H}^+]_0, \text{моль/л}$	0,004	0,006	0,010	0,020	0,040	0,060

Используя эти данные, а также отвечающее данному моменту безразмерное время 0,0898, определить общий порядок реакции и величину константы скорости.

6. При щелочном гидролизе некоторого сложного эфира (Э) в водно-органической среде



были получены следующие кинетические кривые расходования сложного эфира и щелочи:

$\tau, \text{мин}$	0	2,5	5,0	9,0	15	25	40	50
$[\text{Э}]_{0-x}, \text{моль/л}$	0,010	0,008	0,0067	0,005	0,003	0,0018	0,0008	0,0005
$[\text{OH}^-]_{0-x}, \text{моль/л}$	0,025	0,023	0,022	0,020	0,018	0,017	0,016	0,015

Используя дифференциальный метод обработки кинетических кривых, определить частные и общий порядок рассматриваемой реакции, а также величину константы скорости. Подтвердить найденные значения кинетических параметров интегральным методом.

7. Реакция омыления этилуксусного эфира щелочью при 298К идет в соответствии со стехиометрическим уравнением



За кинетикой процесса следили по расходованию щелочи:

$\tau, \text{мин}$	0	4,90	7,76	10,49	17,28	28,81	∞
$[\text{KOH}], \text{моль/л}$	0,062	0,051	0,046	0,042	0,036	0,029	0,015

Определить порядок и величину константы скорости рассматриваемой реакции, приняв во внимание, что частные порядки являются целочисленными величинами.

8. Окисление бензальдегида (БА) пербензойной кислотой (НБК) приводит к образованию бензойной кислоты (БК) по уравнению



При изучении данной реакции были получены следующие данные:

а) $[\text{НБК}]_0 = 0,15 \text{ моль/л}$, $[\text{БА}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$:

$\tau, \text{мин}$	0	1,14	2,11	2,67	4,01	5,75	8,11	13,86	27,73
$[\text{НБК}],$	0,15	0,135	0,125	0,120	0,11	0,10	0,09	0,075	0,06

моль/л

б) $[\text{НБК}]_0 = 0,15$ моль/л, $[\text{БА}]_0 = 0,2$ моль/л:

τ , мин	0,76	1,74	2,36	3,96	6,37	8,11	11,99	19,30
$[\text{НБК}]$, моль/л	0,13	0,11	0,10	0,08	0,06	0,05	0,035	0,02

в) $[\text{НБК}]_0 = 0,15$ моль/л, $[\text{БА}]_0 = 0,3$ моль/л:

τ , мин	0,36	0,79	1,29	2,16	2,71	4,62	8,35
$[\text{НБК}]$, моль/л	0,135	0,12	0,105	0,085	0,075	0,05	0,025

г) $[\text{НБК}]_0 = 0,15$ моль/л, $[\text{БА}]_0 = 0,4$ моль/л:

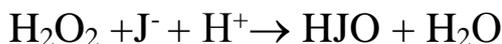
τ , мин	0,062	0,47	0,82	1,09	1,94	3,24	5,67
$[\text{НБК}]$, моль/л	0,02	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	0,25

д) $[\text{НБК}]_0 = 0,15$ моль/л, $[\text{БА}]_0 = 0,5$ моль/л:

τ , мин	0,21	0,37	0,75	1,04	1,52	2,50	4,90
$[\text{НБК}]$, моль/л	0,03	0,05	0,09	0,11	0,15	0,20	0,26

Используя приведенные данные, определить частный и общий порядки реакции и величину константы скорости в данных условиях.

9. При исследовании реакции

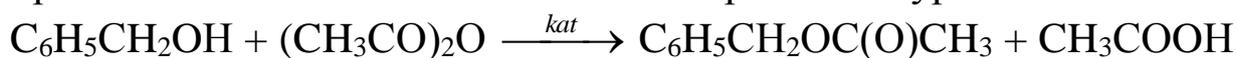


было установлено, что 50%-ная степень превращения йодид-ионов достигается за время :

τ , с	641510	160378	71219	25660	6415
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, моль/л	0,01	0,02	0,03	0,05	0,10
$[\text{J}^-]_0$, моль/л	0,001	0,002	0,003	0,005	0,010
$[\text{H}^+]_0$, моль/л	0,002	0,004	0,006	0,010	0,020

Используя эти данные, определить общий порядок реакции . Какова константа скорости, если величина безразмерного времени для рассматриваемого случая равна 0,11226?

10. Ацилирование бензилового спирта уксусным ангидридом протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением



За кинетикой рассматриваемого процесса следили по накоплению сложного эфира (Э). При 300К и $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 10^{-3}$ моль/л (H_2SO_4 - катализатор) были получены следующие данные:

а) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]_0 = 1,5$ моль/л, $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0 = 1,2$ моль/л:

τ , мин	0,939	2,15	3,78	6,08	9,59	13,2	18,84
--------------	-------	------	------	------	------	------	-------

[Э], моль/л 0,15 0,30 0,45 0,60 0,75 0,85 0,95

б) $[C_6H_5CH_2OH]_0 = 1,25$ моль/л, $[(CH_3CO)_2O]_0 = 1,0$ моль/л:

τ , мин 0,88 2,58 5,01 8,75 15,32 23,51 41,18

[Э], моль/л 0,1 0,25 0,40 0,55 0,70 0,80 0,90

в) $[C_6H_5CH_2OH]_0 = 1,042$ моль/л, $[(CH_3CO)_2O]_0 = 0,833$ моль/л:

τ , мин 1,33 2,97 5,15 8,17 12,63 19,96 34,51

[Э], моль/л 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7

г) $[C_6H_5CH_2OH]_0 = 0,868$ моль/л, $[(CH_3CO)_2O]_0 = 0,694$ моль/л:

τ , мин 0,92 1,94 4,52 8,20 13,89 23,97 47,39

[Э], моль/л 0,05 0,10 0,20 0,30 0,40 0,50 0,60

д) $[C_6H_5CH_2OH]_0 = 0,723$ моль/л, $[(CH_3CO)_2O]_0 = 0,578$ моль/л:

τ , мин 1,345 2,88 4,73 7,00 13,56 25,71 57,06

[Э], моль/л 0,05 0,10 0,15 0,20 0,30 0,40 0,50

Используя имеющиеся данные и метод трансформационных коэффициентов, определить общий порядок реакции. Определить константу скорости в выбранных условиях эксперимента.

11. При гидролизе этилуксусного эфира щелочью при 280 К соответствии со стехиометрическим уравнением



были получены следующие кинетические кривые:

τ , мин	0	17,8	24,8	46,9	126,6	170,3	214,1
[Э], моль/л	0,0098	0,0089	0,0086	0,0079	0,00645	0,0060	0,0057
[KOH], моль/л	0,0049	0,0040	0,0037	0,0030	0,0015	0,0011	0,0008

Используя дифференциальный метод обработки кинетических кривых, определить общий и частные порядки реакции и величину константы скорости рассматриваемой реакции. Подтвердить полученные результаты интегральным методом.

12. Окисление бензальдегида (БА) пербензойной кислотой (НБК) протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением



При изучении данной реакции были получены следующие данные по накоплению бензойной кислоты:

а) $[БА]_0 = 1,0$ моль/л, $[НБК]_0 = 0,5$ моль/л

τ , мин 1 3 5 10 15 20 25

[БК], моль/л 0,076 0,203 0,307 0,500 0,623 0,710 0,775

б) $[BA]_0 = 0,8$ моль/л, $[НБК]_0 = 0,4$ моль/л:

τ , мин 3 7 12 20 30 40 50
[БК], моль/л 0,134 0,267 0,387 0,514 0,611 0,671 0,710

в) $[BA]_0 = 0,7$ моль/л, $[НБК]_0 = 0,35$ моль/л:

τ , мин 3 7 12 20 30 40 50
[БК], моль/л 0,104 0,212 0,311 0,420 0,507 0,566 0,602

г) $[BA]_0 = 0,6$ моль/л, $[НБК]_0 = 0,3$ моль/л:

τ , мин 5 10 20 30 45 60 75
[БК], моль/л 0,122 0,211 0,331 0,407 0,477 0,519 0,546

д) $[BA]_0 = 0,4$ моль/л, $[НБК]_0 = 0,2$ моль/л

τ , мин 5 15 30 45 60 80 100
[БК], моль/л 0,057 0,141 0,221 0,271 0,305 0,335 0,355

Используя имеющиеся данные и метод трансформационных коэффициентов, определить общий порядок реакции. Определить константу скорости в выбранных условиях эксперимента.

14. Взаимодействие



проводилось в условиях непрерывного вывода из зоны реакции молекулярного кислорода и йодид-ионов. При этом были получены данные:

а) $[H_2O_2]_0 = 0,005$ моль/л, $[HI]_0 = 0,001$ моль/л:

τ , с 0 1 3 5 7 9 12 15
рН 7,00 3,78 3,38 3,24 3,16 3,11 3,06 3,04

б) $[H_2O_2]_0 = 0,004$ моль/л, $[HI]_0 = 0,001$ моль/л:

τ , с 0 2 4 6 9 12 16 20
рН 7,00 3,60 3,37 3,25 3,16 3,10 3,06 3,03

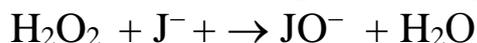
в) $[H_2O_2]_0 = 0,003$ моль/л, $[HI]_0 = 0,001$ моль/л:

τ , с 0 3 6 9 12 17 23 30
рН 7 3,57 3,34 3,23 3,17 3,10 3,06 3,03

г) $[H_2O_2]_0 = 0,002$ моль/л, $[HI]_0 = 0,001$ моль/л:

τ , с 0 1 4 9 15 25 38 50
рН 7 4,15 3,62 3,22 3,12 3,06 3,04

15. При исследовании взаимодействия перекиси водорода с иодид-ионами в нейтральной среде



были получены следующие результаты:

а) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25$ моль/л, $[\text{J}^-]_0 = 0,17$ моль/л:

τ , с	1	3	6	14	22	30	40
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, моль/л	0,144	0,109	0,076	0,037	0,022	0,013	0,006

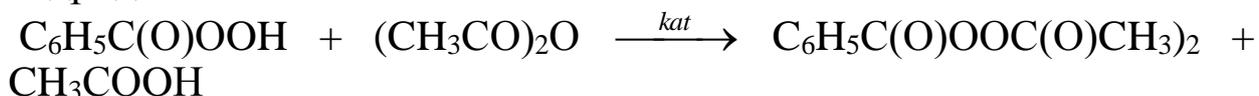
б) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,11$ моль/л, $[\text{J}^-]_0 = 0,14$ моль/л

τ , с	1	5	15	30	50	75	100
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, моль/л	0,100	0,073	0,041	0,022	0,011	0,006	0,003

Используя эти данные, определить частные и общий порядки рассматриваемой реакции, а также величину константы скорости в выбранных условиях эксперимента.

3.2.3 Образец выполнения контрольной работы

Задание: при ацилировании пербензойной кислоты уксусным ангидридом



35%-ная степень превращения перкислоты достигается за время:

τ , с	8,955	4,478	2,985	2,239	1,791
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OON}]_0$, моль/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$, моль/л	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

Используя эти данные, определите общий порядок реакции.

Решение

Выбор того или иного метода и эффективность его использования во многом зависит от знания стехиометрического уравнения рассматриваемого превращения. Если стехиометрические коэффициенты известны, то это существенно облегчает использование анаморфоз кинетических кривых, что, в свою очередь, заметно увеличивает надежность получаемых результатов. В противном случае приходится ориентироваться на различные варианты дифференциального метода.

К методам, наиболее часто используемым для решения поставленных задач относятся:

- дифференциальный вариант в классическом исполнении;
- интегральный вариант в классическом исполнении;
- метод, исходя из сравнения скоростей при одинаковых соответствующих степенях превращения всех реагентов, кроме одного;
- метод, исходя из связи времени достижения определенной степени превращения и начальными концентрациями исходных веществ;
- определение общего порядка методом трансформационных коэффициентов.

В данном примере используем метод определения суммарного порядка реакции, исходя из связи времени достижения определенной степени превращения с его начальными концентрациями.

Постоянство соотношений начальных концентраций реагентов обеспечено. Для этого описанные в условии задачи данные представляем в виде таблицы 31.

Таблица 21

Расчетные данные для определения порядка реакции

Расчетные данные	τ , с				
		8,955	4,478	2,985	2,2339
$\lg \tau$	0,952	0,651	0,475	0,350	0,253
$[\text{НБК}]_0$, моль/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\lg[\text{НБК}]_0$	-1,000	-0,699	-0,523	-0,398	-0,301

На основе данных таблицы строим график зависимости $\lg \tau$ от $\lg[\text{НБК}]_0$ (рисунок 31).

Получаем прямую линию, из наклона которой к оси абсцисс находим общий порядок реакции, равный 2.

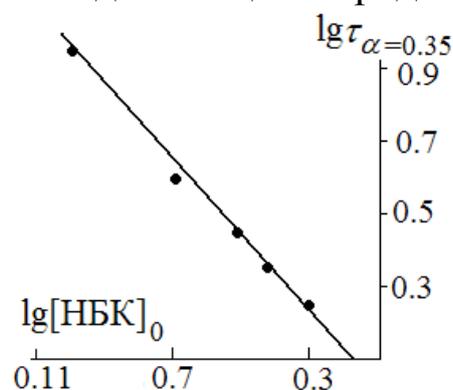


Рисунок 31 - График зависимости $\lg \tau$ от $\lg[\text{НБК}]_0$ для определения порядка реакции

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что полученные при решении задач навыки играют огромную роль в подготовке эксперимента, поскольку позволяют последний планировать под определенный прием или метод обработки, а следовательно, сразу же учесть те требования к экспериментальным данным, которые предъявляются выбранным способом их обработки.

Перечень вопросов для предварительного ознакомления и подборок задач для самостоятельного решения позволяют не только должным образом обработать и найти количественные характеристики, но правильно подойти к постановке самого эксперимента, значительно сократив время и затрачиваемые усилия на обработку. Описание наиболее распространенных приемов, записи по экспериментально полученным характеристикам кинетических уравнений, методов обработки кинетических кривых, примеры использования этих приемов, методов с разъяснением всех нюансов, наборы модельных и конкретных задач для самостоятельного решения не только знакомят с практической кинетикой, позволяющей поставить соответствующий эксперимент, но и должным образом его обработать и найти количественные искомые параметры.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буданов, В. В. Химическая кинетика: учеб. пособие/ В. В. Буданов, Т. Н. Ломова, В. В. Рыбкин. – М.: Лань, 2014. – 288 с.
2. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 504 с.
3. Байрамов, В.М. Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями: учебное пособие / В.М. Байрамов – М.: Академия, -2003.-316 с.
4. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа / В. М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 251 с.
5. Иванов, А. М. Введение в кинетику сложных химических реакций / А. М. Иванов, С. Д. Пожидаева. – Курск: Из-во Курского гос.техн.ун-та, 2002. 222с.
6. Виноградова, Т. В. Кинетика простых гомогенных реакций: учебное пособие /Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, – 2014. – 75 с.
7. Заиков, Г. Е. Химическая кинетика. Теория и практика: учебное пособие: Г.Е. Заиков. – Казань: КНИТУ. 2013, – 80 с.
8. Пожидаева, С.Д. Скорость и избирательность гетерогенного гетерофазного взаимодействия оксида меди (II) с соляной кислотой в бисерной мельнице/ С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Д.А. Сотникова// Известия Юго-Западного государственного университета, 2012.-№3(42). Ч.1.–С.133-139.
9. Иванов, А.М. Кинетика реакций окисления цинка и ртути йодом в органических и водно-органических средах/ А.М. Иванов, Д.И. Калита, Ю.Л. Переверзева // Теорет. основы хим. технол. 2003. Т. 37. № 4. С. 436-440.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Иванов Анатолий Михайлович
Пожидаева Светлана Дмитриевна

ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИЧЕСКУЮ КИНЕТИКУ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие

Редактор Н.В. Комардина
Компьютерная верстка и макет

Пописано в печать . Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж .