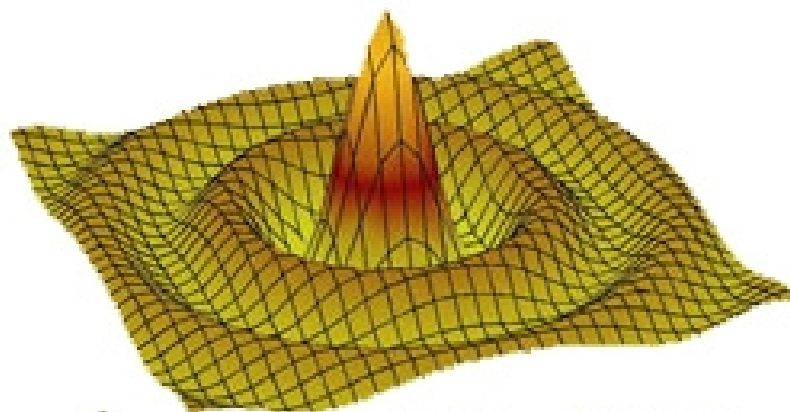


Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

Кинетика химических реакций

Учебное пособие



$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

Иваново 2010

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

Кинетика химических реакций

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 541.8

Поленов, Ю.В. Кинетика химических реакций: учеб. пособие / Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010.- 68 с. ISBN

В учебном пособии рассмотрены центральные вопросы кинетики гомогенных химических реакций. Пособие включает теоретическую часть, примеры решения основных типов задач по кинетике элементарных и сложных реакций, две многовариантные задачи, методики выполнения четырех лабораторных работ практикума по физической химии, контрольные вопросы.

Предназначено для проведения практических и лабораторных занятий по физической химии студентов Ивановского государственного химико-технологического университета направлений химия; материаловедение и технология новых материалов; метрология, стандартизация и сертификация; электроника и микроэлектроника; химическая технология и биотехнология; технология продуктов питания; защита окружающей среды дневной и заочной форм обучения.

Табл.9 Ил.6. Библиогр.: 8 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук Н.И.Гиричева (Ивановский государственный университет); доктор химических наук В.К.Абросимов (Институт химии растворов РАН, г.Иваново)

ISBN

© Поленов Ю.В., Егорова Е.В., 2010
© Ивановский государственный
химико- технологический
университет, 2010

Предисловие

Раздел химической кинетики является завершающим в преподаваемом студентам химико-технологических специальностей высших учебных заведений курсе физической химии. Это связано с тем, что для его освоения необходимы знания предшествующих разделов: химической термодинамики, строения молекул и химической связи, физико-химических свойств растворов. Химическая кинетика непосредственно связана с задачами, которые химик-технолог должен решать в производстве: расчетами времени протекания реакции и достижения максимального выхода продуктов, селективности процессов и т.д. Знание закономерностей протекания химических процессов во времени необходимо также для разработки новых технологий, расчетов оптимальных режимов работы реакторов. Кроме того, кинетика позволяет проникнуть в *механизм реакций*, т.е. выявить последовательность элементарных стадий сложной реакции.

Учебное пособие предназначено как для развития навыков практических расчетов, так и освоения экспериментальных методов изучения кинетики химических реакций. Теоретические сведения изложены в объеме, необходимом для решения задач и выполнения расчетов в лабораторном практикуме, а также для подготовки к теоретическим коллоквиумам. В пособии даны две многовариантные задачи (по 25 вариантов каждой), связанные с расчетом основных кинетических параметров для формального описания кинетики реакций, и примеры решения типовых задач. Большая подборка задач указанного типа необходима для методического обеспечения внеаудиторной работы студентов, которые изучают физическую химию по сокращенной программе.

Для лабораторного практикума предлагаются четыре «классические» лабораторные работы, которые, на наш взгляд, достаточно широко представляют многообразие физико-химических методов исследования кинетики (спектрофотометрия, потенциометрия, волюмометрия, химико-аналитический) и дают возможность понять особенности кинетического описания простых и сложных химических реакций.

Теоретическая часть

Основные понятия химической кинетики

Известно, что возможность или невозможность протекания химического превращения определяется изменением термодинамических потенциалов (ΔG , ΔA). Однако в ряде случаев термодинамически возможные процессы практически не совершаются из-за ничтожно малых скоростей. В связи с этим установление кинетических закономерностей является необходимым для определения возможности реального осуществления химической реакции.

Важнейшей кинетической характеристикой является *скорость химической реакции*, которая определяется как количество частиц (молекул, ионов, атомов) данного вида (N), реагирующих в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$r = \frac{dN}{\varphi dt}, \quad (1)$$

где φ – реакционный объем или площадь поверхности, если реакция протекает на поверхности конденсированной фазы.

При изучении гомогенных реакций пользуются величиной удельной скорости, которую относят к единице объема:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad (2)$$

где dn_i – количество прореагировавшего i -го вещества, ν_i – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед i -м реагентом, V – объем системы.

При постоянном объеме для закрытой системы скорость химической реакции можно выразить следующим уравнением:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}, \quad (3)$$

где C_i – концентрация реагирующего i -го вещества.

Принято считать скорость реакции положительной величиной, поэтому если при ее расчете используют изменение количества исходного вещества, то в

уравнениях (2) и (3) необходимо поставить знак минус, если же измерения проводят для продуктов реакции - знак плюс.

Для расчета скорости реакции достаточно определить скорость реакции по одному из веществ, изменения концентраций остальных можно установить на основании стехиометрии реакции. Например, для односторонней реакции, протекающей в закрытой системе и записываемой в виде стехиометрического уравнения



справедливо следующее выражение:

$$r = -\frac{1}{v_1} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{v_2} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{v_3} \cdot \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{v_4} \cdot \frac{dC_D}{dt}. \quad (5)$$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов, среди которых необходимо выделить изучаемую в *формальной кинетике* зависимость от концентраций реагирующих веществ. Основным законом, на котором основаны количественные закономерности протекания химических реакций во времени, является *кинетический закон действующих масс*:

скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

В основе закона лежит простой физический принцип: химическое взаимодействие возможно при столкновении реагирующих молекул, причем вероятность последнего пропорциональна произведению концентраций.

Для реакции (4) математическое выражение закона действующих масс имеет следующий вид:

$$r = kC_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (6)$$

где показатели степени при концентрациях реагентов n_A и n_B называют *частными порядками*. Для *элементарных реакций*, протекающих в одну стадию, частные порядки – целые числа, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении (4); в *сложных реакциях*, имеющих несколько стадий, порядок может быть дробным и даже отрицательным. Сумма показателей степеней $n = n_A + n_B$ называется *общим порядком реакции*. Последний для элементарных реак-

ций равен *молекулярности* - числу молекул, участвующих в одном элементарном акте химического превращения. Таким образом, простые моно-, би- и три-молекулярные реакции являются в то же время реакциями первого, второго и третьего порядков. Естественно, что для сложных реакций можно говорить лишь о молекулярности отдельных стадий, а не о молекулярности реакции в целом.

Молекулярность реакции – понятие теоретическое. Чтобы определить молекулярность, необходимо знать механизм процесса, его *лимитирующую стадию*, скорость которой определяет скорость процесса в целом. Порядок, в противоположность молекулярности, является экспериментальной величиной.

В формуле закона действующих масс (6) величина **k** называется *константой скорости* (удельной скоростью) химической реакции. Из уравнения (6) видно, что константа скорости численно равна скорости данной реакции при единичных концентрациях всех реагирующих компонентов.

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость реакции, кроме концентрации реагирующих веществ и времени.

Закон действующих масс выполняется при определенных условиях, которые для простой реакции заключаются в следующем:

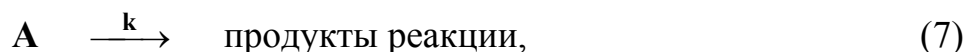
1. Химическая реакция протекает достаточно медленно по сравнению с физическими процессами обмена энергией между реагирующими молекулами. Нарушение этого принципа отражается на кинетическом уравнении. Например, мономолекулярная реакция в газовой фазе протекает по закону бимолекулярной, когда процесс лимитируется передачей энергии в бимолекулярных столкновениях.

2. Изменение концентрации реагентов заметно не меняет свойства среды (вязкость, полярность и т.д.) и физическое состояние реагентов.

3. Химическая реакция осуществляется только за счет тепловой энергии. Если реакция протекает под влиянием электромагнитного или радиационного излучений, электрического тока и т.д., то скорость зависит от этих факторов, а закон действующих масс изменяется.

Кинетические закономерности простых односторонних реакций

Для простой мономолекулярной односторонней реакции вида:



протекающей в закрытой системе, уравнение скорости в соответствии с определением (3) и законом действующих масс (6) можно записать в виде дифференциального уравнения первого порядка:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A. \quad (8)$$

Введем следующие обозначения: C_0 - начальная концентрация вещества A , C - текущая концентрация вещества A к моменту времени t . Тогда уравнение (8) можно записать в следующей форме:

$$-\frac{dC}{dt} = kC. \quad (9)$$

Это уравнение решается путем разделения переменных, и после интегрирования с учетом начальных условий ($C=C_0$ при $t=0$) получаем выражение относительно k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность $[\text{время}]^{-1}$. Кроме того, должна соблюдаться линейная зависимость в координатах $\ln C - t$. Потенцирование уравнения (10) дает возможность рассчитать текущую концентрацию реагента A , если значение константы скорости известно:

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (11)$$

Одной из величин, характеризующих скорость реакции является *время (период) полураспада* ($t_{1/2}$), определяемое как время, за которое реагирует половина исходного вещества. Время полураспада для реакции первого порядка можно выразить, подставив $C=C_0/2$ в уравнение (10):

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

Таким образом, для реакции *первого порядка* выполняются следующие закономерности: зависимость концентрации от времени экспоненциальная; зависимость логарифма концентрации от времени линейная; период полураспада не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

Достаточно легко решается задача нахождения константы скорости для односторонней реакции, в которой принимают участие несколько реагирующих веществ с равными начальными концентрациями:



Дифференциальное уравнение скорости для реакции (13) запишется следующим образом:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n. \quad (14)$$

В уравнении (14) порядок реакции n не равен единице.

Разделяя переменные и интегрируя уравнение в пределах от 0 до t и от C_0 до C , получим:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} C^{n-1}}. \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что константа скорости реакции n -го порядка имеет размерность [время⁻¹ · концентрация¹⁻ⁿ]. В координатах $1/C^{n-1} - t$ в данном случае должна соблюдаться линейная зависимость. Время полураспада находим аналогично реакции первого порядка, при этом получаем следующее выражение:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}. \quad (16)$$

Уравнение (16) показывает, что во всех случаях при $n \neq 1$ время полураспада будет зависеть от начальной концентрации, причем эта зависимость определяется величиной n .

Для реакций *нулевого порядка* в соответствии с уравнениями (15) и (16) наблюдается линейная зависимость концентрации от времени, период полураспада пропорционален начальной концентрации исходного вещества. Согласно

уравнениям (15) и (16) при равенстве концентраций исходных веществ для реакции *второго порядка* наблюдается линейная зависимость обратной концентрации от времени, а период полураспада обратно пропорционален начальной концентрации. Для реакций *третьего порядка* наблюдается линейная зависимость величины, обратной квадрату концентрации исходных веществ, от времени. Период полураспада таких реакций обратно пропорционален квадрату начальной концентрации.

Сложнее решается задача нахождения константы скорости при неравных начальных концентрациях реагентов. Для реакции типа:



дифференциальное уравнение скорости имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B \quad (17)$$

В уравнении (17) имеется три переменных величины, но их количество можно уменьшить, введя следующие обозначения: **a** и **b** - начальные концентрации веществ **A** и **B** соответственно (**a** ≠ **b**), **x** – убыль концентрации реагирующих веществ **A** и **B** к моменту времени **t**. С учетом этого уравнение скорости (17) будет иметь следующий вид:

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

Для интегрирования уравнения (18) после разделения переменных необходимо выполнить разложение на простые дроби, в результате получается следующее уравнение для константы скорости:

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

Последнее уравнение определяет линейную зависимость в координатах **ln [(a-x)/(b-x)] - t**.

Методы определения порядков реакций

Для формального описания кинетики химических реакций необходимо экспериментальное определение константы скорости и частных порядков по

каждому из реагирующих веществ. Если в реакцию вступают несколько реагентов, то для определения порядка используют два следующих приема.

1. Все реагенты берут в стехиометрическом соотношении. В этом случае концентрации реагентов изменяются в постоянной пропорции, и скорость реакции определяется концентрацией любого из исходных веществ. Так, например, если протекает реакция (4), то скорость ее согласно закону действия масс можно описать уравнением (6). В случае стехиометрического соотношения реагентов ($C_A : C_B = \nu_1 : \nu_2$) скорость реакции равна:

$$r = k(\nu_2/\nu_1)^{\nu_2} C_A^n, \quad (20)$$

где n – общий порядок реакции, определяемый одним из способов, описанных ниже.

2. «Метод изоляции» Оствальда. Один из реагентов берут в недостатке с таким расчетом, чтобы за время опыта можно было пренебречь расходом остальных. В этом случае изменение скорости реакции определяется только концентрацией реагента, взятого в недостатке: $r = k_{\text{усл}} C_i^{n_i}$, где $k_{\text{усл}}$ включает в себя произведение константы скорости и концентраций реагентов, взятых в избытке.

Порядок реакции по реагенту, взятому в недостатке (n_i), определяют одним из методов, описанных ниже.

Графический метод. Порядок по реагенту, концентрация которого практически не меняется в ходе кинетического эксперимента, можно определить из зависимостей скорости реакции от начальной концентрации этого реагента (C_0). Линейный характер зависимости $r - C_0$ свидетельствует о первом порядке по реагенту, взятому в избытке, линейность в координатах $r - (C_0)^2$ указывает на второй порядок, и т.д.

Дифференциальный метод Вант – Гоффа. Проводят серию опытов с различными исходными концентрациями реагентов. По начальным участкам кинетических кривых определяют начальную скорость реакции (r_0) методом гра-

фического или численного дифференцирования. Если все реагенты, за исключением одного, взяты в избытке, то частный порядок реакции для реагента, взятого в недостатке, находят по зависимости:

$$\ln r_0 = \ln k_{\text{учл}} + n_i \ln C_{0,i} . \quad (21)$$

Если реагенты взяты в стехиометрическом соотношении, то для реакции (4) определяется общий порядок реакции по уравнению:

$$\ln r_0 = \ln[k(v_2/v_1)^{n_B}] + n \ln C_{0A} . \quad (22)$$

Уравнения (21) и (22) можно применять для определения порядков реакций по данным одного опыта, если вместо начальных значений скоростей и концентраций реагентов использовать соответствующие текущие значения, определенные по кинетической кривой. На графике в координатах $\ln r - \ln C$ получается линейная зависимость, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен порядку реакции n , а начальная ордината соответствует $\ln k$.

Метод Оствальда – Нойеса. Время превращения (t_λ) определенной доли (λ) реагента и начальная концентрация реагента связаны между собой уравнением, которое можно получить, преобразуя уравнение (15), если полагать, что $C = C_0 \lambda$:

$$t_\lambda = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1}{\lambda^{n-1}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{C_0^{n-1}} . \quad (23)$$

Для определения порядка реакции используют логарифмическую форму уравнения (23), имеющую вид:

$$\ln t_\lambda = \ln \left[\frac{1}{k} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1}{\lambda^{n-1}} - 1 \right) \right] - (n-1) \ln C_0 . \quad (24)$$

Порядок реакции на основании уравнения (24) можно определить графически, если построить зависимость в координатах $\ln t_\lambda - \ln C_0$ и определить ее угловой коэффициент. Возможен также аналитический способ определения порядка на

основании двух числовых значений времени (t_{λ}^I и t_{λ}^{II}) при двух различных начальных концентрациях реагента (C_0^I и C_0^{II}) по уравнению:

$$n = \frac{\ln(t_{\lambda}^I/t_{\lambda}^{II})}{\ln(C_0^{II}/C_0^I)} + 1 . \quad (25)$$

Интегральные методы (графический и подстановки). Для определения целочисленных порядков возможно использование интегральных уравнений (10) и (15), связывающих концентрации реагентов, константы скорости и время; при этом используются как графический, так и аналитический варианты нахождения порядков и констант скоростей.

В *графическом варианте* по экспериментальным значениям концентраций реагента в зависимости от времени строят графики в различных координатах. Соблюдение линейной зависимости в тех или иных координатах свидетельствует о соответствующем порядке реакции (табл. 1).

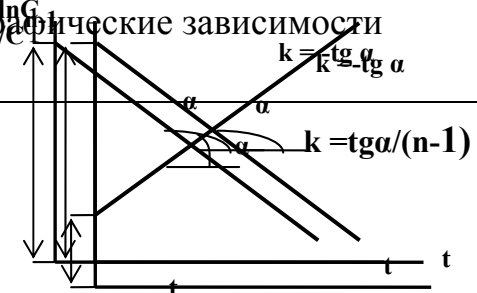
В *аналитическом варианте* проводится подбор кинетического уравнения нужного порядка. Для этого числовые значения концентраций и соответствующие им значения времени подставляют в выражение для константы скорости (табл. 1). Если при различных значениях времени и концентрации значения констант совпадают в пределах погрешности измерений, то порядок реакции соответствует выбранному уравнению. Если нет, то проводится аналогичный расчет для кинетических уравнений других порядков до тех пор, пока не будет найдено уравнение, для которого расчетные значения констант скоростей остаются постоянными. Если ни одно из рассмотренных уравнений для константы скорости не позволяет получить близкие друг к другу числовые значения, это означает, что данная реакция протекает по дробному порядку и имеет сложный характер.

Метод периода полураспада. Как было показано ранее, период полураспада для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации исходного вещества. На основании характера влияния C_0 на период полураспада делается заключение о порядке изучаемой реакции. Этот метод мо-

жет быть применен и в графическом варианте. Например, если экспериментальные точки ложатся на прямую, построенную в координатах $t_{1/2} - 1/C_0$, то порядок реакции равен двум.

Таблица 1

Кинетические уравнения реакций различных порядков, их линейная форма и вид графических зависимостей

Порядок реакции	Кинетические уравнения C	Графические зависимости
Целый	$k = \frac{C_0 - C}{t} \cdot 1/C_0^{n-1}$ $C = C_0 - kt$	
Половинный	$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$ $\ln C = \ln C_0 - kt$	
Почисленный (дробный (n-1))	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)kt$	

Кинетические закономерности сложных реакций

В основе описания закономерностей сложных реакций, состоящих из нескольких стадий, лежит *принцип независимости* протекания химических реакций:

если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется закону действующих масс и протекает независимо от других реакций.

Скорость *обратимой* мономолекулярной реакции первого порядка вида



на основании принципа независимости равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x), \quad (27)$$

где a и b – начальные концентрации веществ A и B соответственно; x – убыль концентрации вещества A и прибыль концентрации вещества B за время t .

Интегрирование уравнения (27) возможно после его преобразования к виду:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (28)$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, поэтому

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad (29)$$

и, как следует из уравнения (28),

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = \bar{x}, \quad (30)$$

где \bar{x} – убыль концентрации вещества A к моменту наступления равновесия.

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (27) в пределах от 0 до t и от 0 до x , с учетом равенства (30) получим:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\bar{x}}{x - \bar{x}}. \quad (31)$$

Отношение констант скоростей можно определить, если воспользоваться уравнением (27) и условием равновесия (29):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + \bar{x}}{a - \bar{x}} = K_c, \quad (32)$$

где K_c – константа равновесия реакции (26).

Для нахождения числовых значений констант скоростей прямой и обратной стадий реакции (26) необходимо решить систему уравнений (31) и (32).

При протекании *параллельных* реакций одно и то же вещество (или вещества) участвуют в нескольких реакциях, образуя различные продукты. В простейшем случае это две параллельные реакции первого порядка:



Считая обе реакции независимыми и подчиняющимися закону действующих масс, запишем уравнение скорости по исходному веществу в следующем виде:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x), \quad (34)$$

где a – начальная концентрация A ; x – убыль концентрации A за время t . При интегрировании последнего уравнения получаются выражения, аналогичные кинетическим уравнениям для реакции первого порядка:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (35); \quad a-x = ae^{-(k_1+k_2)t} \quad (36)$$

Уравнения (35) и (36) позволяют определить сумму констант скоростей. Для расчета отношения констант k_1/k_2 используем систему уравнений:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1(a-x) \quad (37); \quad \frac{dC_C}{dt} = k_2(a-x) \quad (38)$$

Разделив уравнение (37) на (38), получим:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2} \quad (39)$$

После разделения переменных в уравнении (39) и интегрирования в пределах от $b = c = 0$ (здесь b и c – начальные концентрации B и C) до текущих значений концентраций B и C , соответствующих времени t , получим искомое выражение для отношения констант скоростей реакции (33):

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_B}{C_C} \right)_t \quad (40)$$

В уравнении (40) можно использовать значения конечных концентраций продуктов реакции к моменту полного завершения реакции. Совместное решение

уравнений (35) и (40) позволяет определить числовые значения констант k_1 и k_2 .

Для параллельной реакции, стадии которой значительно различаются по скорости, согласно уравнению (34) скоростьопределяющей (лимитирующей) является более быстрая стадия.

Рассмотрим случай *последовательной* мономолекулярной реакции:



Предполагаем, что в начальный момент времени концентрация исходного вещества **A** равна **a**, вещества **B** и **C** отсутствуют. Пусть к моменту времени **t** убыль концентрации **A** составит **x**, а прибыль концентрации вещества **C** составит **y**. Тогда концентрации указанных веществ соответственно равны: **a-x**; **x-y**; **y**. Применяя закон действующих масс и принцип независимости, получаем систему дифференциальных уравнений скоростей для указанных веществ:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x); \quad (42)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) \quad (43); \quad \frac{dC_C}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2(x-y). \quad (44)$$

Решением уравнения для реакции первого порядка (42) является следующая зависимость:

$$a-x = ae^{-k_1t}. \quad (45)$$

После подстановки уравнения (45) в (43) получаем:

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1ae^{-k_1t} - k_2(x-y). \quad (46)$$

Решается уравнение (46) методом Эйлера. Для этого второе слагаемое правой части уравнения перенесем в левую и умножим обе части на величину e^{k_2t} :

$$\frac{d(x-y)}{dt} e^{k_2t} + k_2(x-y)e^{k_2t} = k_1ae^{(k_2-k_1)t}. \quad (47)$$

Нетрудно заметить, что в левой части уравнения (46) находится производная функции $(x-y)e^{k_2t}$. Интегрируя уравнение (47) по времени в пределах от 0 до t и принимая во внимание, что при $t=0$ $x-y=0$, получим:

$$(x-y)e^{k_2t} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1]. \quad (48)$$

Из последнего выражения можно получить уравнения, которые описывают зависимости концентраций промежуточного вещества B и продукта реакции C от времени:

$$C_B = (x-y) = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (49)$$

$$C_C = y = a(1 - e^{-k_1 t}) - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (50)$$

Время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта B можно определить из условия максимума функции (49):

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t_{\max}} - k_1 e^{-k_1 t_{\max}}) = 0. \quad (51)$$

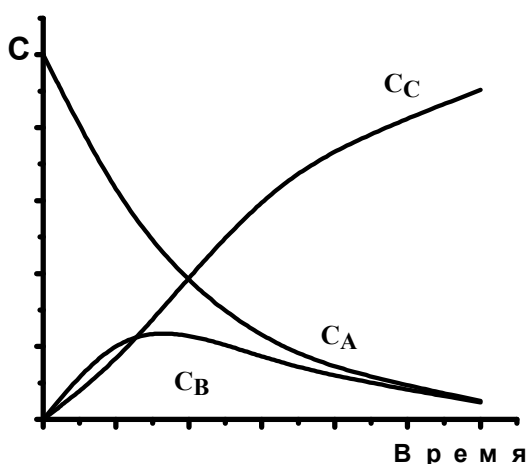


Рис.1. Зависимости концентраций участников последовательной реакции (41) от времени

Из уравнения (51) следует:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (52)$$

Уравнение для расчета максимальной концентрации промежуточного продукта $C_{B_{\max}}$ можно получить после подстановки выражения (52) в уравнение (49):

$$C_{B\max} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left[\exp\left\{-k_1 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}\right\} - \exp\left\{-k_2 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}\right\} \right] = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1 - k_2/k_1}}. \quad (53)$$

Из уравнения (53) следует, что максимальная концентрация промежуточного продукта определяется лишь отношением констант скоростей k_2/k_1 и не зависит от их значений.

Метод квазистационарных концентраций Боденштейна

Большинство химических реакций являются сложными, включающими обратимые, параллельные и последовательные стадии. Зависимость их скорости от концентрации часто не описывается формальным уравнением вида (6), и порядки реакции по реагентам изменяются во времени. Для кинетического описания сложных реакций в таком случае необходимо экспериментальное установление механизма. Определение констант скоростей отдельных стадий проводится с использованием зависимостей концентраций реагентов от времени, полученных опытным путем, при решении системы дифференциальных уравнений скорости численными методами.

Однако если в системе имеются последовательные стадии, и скорости образования и расходования промежуточных веществ равны, что, например, наблюдается в реакциях с участием реакционноспособных частиц (свободных радикалов, возбужденных молекул и т.п.), то в этом случае возможно описание кинетики приближенным *методом квазистационарных концентраций Боденштейна*. Указанный метод широко применяется при описании кинетики и установлении механизмов фотохимических, гомогенно-каталитических и ферментативных реакций.

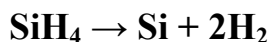
В квазистационарном приближении используется условие равенства нулю скорости по промежуточному веществу.

Для последовательной реакции (41)

$$\frac{dC_B}{dt} \approx 0. \quad (54)$$

На основании данного приближения можно получить алгебраические уравнения, описывающие скорости убыли исходных веществ или образования продуктов реакции, и заменить ими систему дифференциальных уравнений.

Например, при изучении кинетики реакции разложения силана



был установлен следующий механизм протекания данной реакции:



Уравнение скорости реакции по исходному веществу имеет вид:

$$-\frac{dC_{\text{SiH}_4}}{dt} = k_1 C_{\text{SiH}_4} - k_3 C_{\text{SiH}_2} C_{\text{H}_2}. \quad (58)$$

Для нахождения констант скоростей k_1 и k_3 необходимо решить систему трех дифференциальных уравнений скорости при наличии зависимостей концентраций от времени для трех ключевых веществ: SiH_4 , SiH_2 , H_2 (или Si). Это не представляется возможным, так как промежуточный продукт SiH_2 является неустойчивым соединением, и аналитическое определение его концентрации затруднено. Однако использование условия квазистационарности (54) позволяет получить уравнение скорости, не содержащее концентрацию промежуточного продукта.

$$\frac{dC_{\text{SiH}_2}}{dt} = k_1 C_{\text{SiH}_4} - k_2 C_{\text{SiH}_2} - k_3 C_{\text{SiH}_2} C_{\text{H}_2} = 0, \quad (59)$$

откуда следует, что

$$C_{\text{SiH}_2} = \frac{k_1 C_{\text{SiH}_4}}{k_2 + k_3 C_{\text{H}_2}}. \quad (60)$$

Подставив выражение (60) в уравнение для скорости разложения силана (58), найдем

$$-\frac{dC_{\text{SiH}_4}}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_{\text{SiH}_4}}{k_2 + k_3 C_{\text{H}_2}}. \quad (61)$$

Необходимо отметить, что в ряде случаев кинетическое уравнение, описывающее сложный химический процесс, содержит абсолютное значение константы скорости только одной из стадий. Тогда эту стадию, определяющую скорость процесса, называют *лимитирующей*. Так, например, при $k_2 \gg k_3 C_{\text{H}_2}$ в знаменателе дроби уравнения (61) можно пренебречь вторым слагаемым, и скорость реакции по исходному веществу будет определяться уравнением: $r = k_1 C_{\text{SiH}_4}$.

В любом процессе, состоящем из ряда последовательных стадий, лимитирующей является наиболее медленная стадия.

Зависимость скорости реакции от температуры

Для большинства химических реакций скорость реакции увеличивается с ростом температуры. Это связано с увеличением скорости теплового движения молекул и общего числа столкновений молекул реагирующих веществ. Существует эмпирическое правило Вант-Гоффа, установленное для гомогенных химических реакций в растворах, согласно которому скорость и константа скорости увеличиваются в 2÷4 раза при повышении температуры на 10°C. Точное отношение констант скоростей, называемое *температурным коэффициентом Вант-Гоффа*, определяется следующим уравнением:

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}}. \quad (62)$$

Химическое взаимодействие между молекулами происходит при их столкновении, однако частота столкновений неизмеримо выше, чем число молекул, реагирующих в единицу времени. Это вполне объяснимо, так как каждая час-

тица (атом, молекула или ион) представляет собой достаточно устойчивую структуру. Поэтому для того, чтобы произошло химическое взаимодействие необходимо, чтобы молекула (атом, ион) обладали избыточной энергией по сравнению со средней энергией частиц, так называемой *энергией активации*.

Последняя не является особым видом энергии, она представляет собой повышенную поступательную, вращательную, колебательную, электронную энергию взаимодействующих частиц. Их активация происходит при столкновении между собой и со стенками реакционного сосуда, поглощении электромагнитного излучения и т.п.

Доля частиц, энергия которых превышает энергию активации (E), согласно закону Больцмана равна $e^{-\frac{E}{RT}}$, поэтому константа скорости может быть представлена в виде:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (63)$$

Последнее уравнение называется интегральной формой *уравнения Аррениуса*. Для элементарных реакций в достаточно широком интервале температур постоянные A (*предэкспоненциальный множитель*) и E в уравнении (63) практически не зависят от температуры. Определив числовые значения энергии активации и предэкспоненциального множителя A , можно рассчитать константу скорости химической реакции при любой заданной температуре.

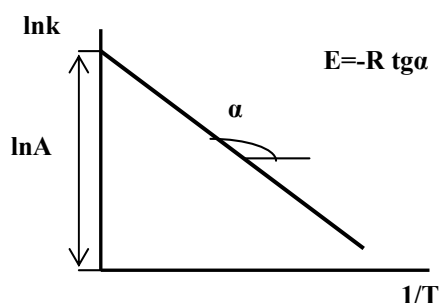


Рис.2. Температурная зависимость константы скорости реакции в линейных координатах уравнения Аррениуса

Постоянные уравнения Аррениуса обычно определяют опытным путем по температурной зависимости константы скорости. При наличии не менее пяти значений констант скоростей при различных температурах используют логарифмическую форму уравнения:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (64)$$

При этом определяют угловой коэффициент линейной зависимости $\ln k - 1/T$ и начальную ординату, которые численно равны величинам $-E/R$ и $\ln A$ соответственно (рис.2).

Если известны значения констант при двух температурах, то энергию активации можно рассчитать по уравнению:

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} . \quad (65)$$

Если порядок реакции не меняется с температурой, то для определения значения энергии активации достаточно измерить время превращения до одной и той же степени при разных температурах и одной и той же начальной концентрации:

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{t_{\lambda I}}{t_{\lambda II}}}{T_2 - T_1} . \quad (66)$$

Теория активных столкновений

В теории активных столкновений химическое взаимодействие рассматривается как результат столкновения активных молекул, представляющих собой сферические бесструктурные частицы. Для бимолекулярной реакции вида



число активных столкновений молекул в единицу времени в единице объема $Z_{AB, \text{акт}}$ согласно кинетической теории газов составит:

$$Z_{AB, \text{акт}} = n_A n_B d_{AB}^2 [8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)]^{1/2} e^{-\frac{E'}{RT}} , \quad (67)$$

где n_A и n_B – число молекул **A** и **B** в единице объема; $d_{AB} = r_A + r_B$ – сумма радиусов молекул **A** и **B**; M_A и M_B – массы моль **A** и **B** соответственно; E' – истинная энергия активации.

Скорость реакции равна количеству веществ (моль), реагирующих в единицу времени в единице объема, поэтому:

$$r = \frac{Z_{AB,акт}}{N_{AB}} = \frac{1}{N_{AB}} n_A n_B d_{AB}^2 [8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)]^{1/2} e^{-\frac{E'}{RT}}. \quad (68)$$

Согласно кинетическому закону действующих масс для рассматриваемой реакции

$$r = k C_A C_B. \quad (69)$$

Концентрации реагирующих веществ можно выразить через число молекул **A** и **B**:

$$C_A = n_A/N_{AB} \text{ и } C_B = n_B/N_{AB}.$$

Подставляя концентрации в уравнение (68), получим:

$$r = k n_A n_B / N_{AB}^2. \quad (70)$$

Приравнявая (70) и (68), находим:

$$k = N_{AB} d_{AB}^2 [8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)]^{1/2} e^{-\frac{E'}{RT}}. \quad (71)$$

Если принять

$$N_{AB} d_{AB}^2 [8\pi R \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)]^{1/2} = z, \quad (72)$$

то уравнение (71) будет иметь вид:

$$k = z T^{1/2} \exp(-E'/RT). \quad (73)$$

Логарифмируя это выражение, получим:

$$\ln k = \ln \text{const} + 0,5 \ln T - E'/RT, \quad (74)$$

дифференцируя (74) по T , находим:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E' + 0,5 RT}{RT^2}. \quad (75)$$

Сопоставляя это выражение с дифференциальной формой уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (76)$$

установим связь между истинной энергией активации и найденной из опытных данных: $E = E' + 0,5 RT$. (77)

При температурах, не превышающих несколько сотен градусов Кельвина, величиной $0,5 RT$ можно пренебречь и полагать, что энергии активации истинная и опытная приближенно равны. Отсюда следует, что предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (63) равен величине **const** в уравнении (73), т.е. физический смысл величины **A** заключается в том, что она соответствует числу столкновений реагирующих молекул в единицу времени, отнесенному к числу Авогадро, при концентрациях веществ, равных 1 моль в единице объема.

Теория активных столкновений дает возможность рассчитать предэкспоненциальные множители для ряда реакций, протекающих в газовой фазе, но не позволяет теоретически оценить энергию активации и ее необходимо определять экспериментально. Для большинства реакций константы скорости, вычисленные по уравнению (71), значительно превышают опытные значения. Это связано с тем, что молекулы представляют собой не бесструктурные частицы, и для их взаимодействия должно соблюдаться определенное благоприятное расположение активных групп. В связи с этим в выражение для константы скорости необходимо ввести дополнительный *стерический множитель* (**P**), характеризующий пространственные затруднения при осуществлении реакции. Таким образом, уравнение для константы скорости реакции в теории активных столкновений имеет следующий вид:

$$k = P z \exp(- E/RT). \quad (78)$$

Теория активированного комплекса

Теория активированного комплекса рассматривает элементарный акт взаимодействия молекул в виде постепенной перестройки химических связей, при этом система из реагирующих молекул должна пройти через переходное состояние – активированный комплекс. Для бимолекулярной реакции этот переход можно изобразить следующей схемой:



Предполагается, что на стадии образования активированного комплекса ABC^\ddagger устанавливается равновесие, характеризуемое константой равновесия

$$K_c^\ddagger = \frac{C_{ABC^\ddagger}}{C_A C_{BC}}. \quad (80)$$

Использование аппарата статистической термодинамики позволило получить следующее выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\Delta v^\ddagger} e^{\frac{\Delta S^{0^\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{0^\ddagger}}{RT}}, \quad (81)$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий долю активированных комплексов, переходящих в продукты реакции, для большинства реакций $\chi=1$; h – постоянная Планка; p^0 – стандартное давление; Δv^\ddagger - изменение числа частиц при образовании активированного комплекса; ΔS^{0^\ddagger} - энтропия активации; ΔH^{0^\ddagger} - энтальпия активации; k_B – постоянная Больцмана.

Если ввести обозначение

$$k = \chi \frac{k_B}{h} \left(\frac{p^0}{R} \right)^{\Delta v^\ddagger} e^{\frac{\Delta S^{0^\ddagger}}{R}} = \text{const}, \quad (82)$$

то уравнение (81) будет иметь следующий вид:

$$k = \text{const} \cdot T^{1-\Delta v^\ddagger} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{0^\ddagger}}{RT}}. \quad (83)$$

Логарифмирование уравнения (83) и последующее дифференцирование по температуре приводит к равенству:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H^{0\ddagger} + (1 - \Delta v^{\ddagger})RT}{RT^2} \quad (84)$$

Сопоставляя это выражение с дифференциальной формой уравнения Аррениуса (76) установим связь между энергией активацией и энтальпией активации в виде:

$$E = \Delta H^{0\ddagger} + (1 - \Delta v^{\ddagger}) RT \quad (85)$$

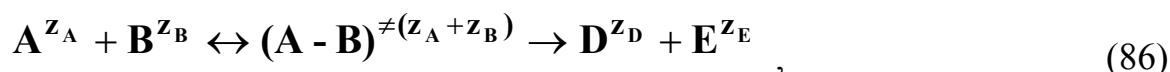
Энтропия активации вычисляется при помощи уравнений статистической термодинамики, если известно строение активированного комплекса. В настоящее время такие расчеты выполнены для простейших реакций, для которых вероятное строение активированного комплекса может быть предсказано теоретически.

Так как энтальпия активации связана с энергией активации, становится понятным то, что стерический множитель в уравнении (78) связан с энтропийным, фигурирующим в уравнении (81).

Теория активированного комплекса позволяет выполнить теоретические расчеты констант скорости при известной конфигурации реагирующих молекул в переходном состоянии, установить которую в большинстве случаев не представляется возможным. Однако теория позволяет получить в ряде случаев количественные или полуколичественные закономерности.

Кинетика ионных реакций в растворах

Предположим, что в водном растворе протекает химическая реакция с участием ионов вида:



где z_A, z_B, z_D, z_E – заряды частиц.

В соответствии с выражением для константы скорости в теории активированного комплекса:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_c^\neq = \chi \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{C_{AB^\neq(z_A+z_B)}}{C_{A^{z_A}} C_{B^{z_B}}}. \quad (87)$$

Согласно термодинамике неидеальных систем константа равновесия для реакций с участием ионов должна выражаться не через концентрации, а через активности:

$$K_a^\neq = \frac{C_{AB^\neq(z_A+z_B)}}{C_{A^{z_A}} C_{B^{z_B}}} \cdot \frac{\gamma_{AB^\neq(z_A+z_B)}}{\gamma_{A^{z_A}} \gamma_{B^{z_B}}}. \quad (88)$$

В уравнении (88) символом γ обозначены коэффициенты активности соответствующих ионов.

Выразив отношения концентраций из уравнения (88) и подставив в (87), получим следующее уравнение:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_a^\neq \cdot \frac{\gamma_{A^{z_A}} \gamma_{B^{z_B}}}{\gamma_{AB^\neq(z_A+z_B)}} = k_0 \cdot \frac{\gamma_{A^{z_A}} \gamma_{B^{z_B}}}{\gamma_{AB^\neq(z_A+z_B)}}. \quad (89)$$

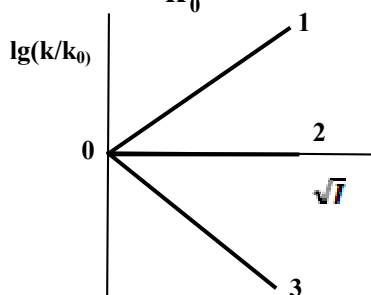
Согласно теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля, коэффициент активности иона в водном растворе приближенно может быть выражен следующим образом:

$$\lg \gamma = -0,51z^2 \sqrt{I}, \quad (90)$$

где z – заряд иона, I – ионная сила раствора.

Логарифмируя уравнение (89) и подставляя выражения для коэффициентов активности ионов в соответствии с уравнением (90), получаем следующее уравнение:

$$\lg \frac{k}{k_0} = -0,51 [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] \sqrt{I} = 1,02 Z_A Z_B \sqrt{I}, \quad (91)$$



Таким образом, для реакции между ионами логарифм константы скорости оказывается линейной функцией квадратного корня из ионной силы. На рис.3 приведены зависимости для раз-

Рис.3. Зависимость логарифма константы скорости от \sqrt{I} . $Z_A Z_B$: 1- (+1); 2-(0); 3- (-1)

личных значений произведений зарядов реагирующих ионов. В соответствии с теорией для ионов, обладающих одинаковым по знаку зарядом, логарифм константы скорости растет с ростом \sqrt{I} , причем тем сильнее, чем больше по абсолютной величине произведение зарядов. Если взаимодействующие ионы имеют противоположные заряды, то наблюдается уменьшение логарифма константы скорости с увеличением \sqrt{I} . При взаимодействии иона с незаряженной частицей логарифм константы скорости не зависит от корня квадратного из ионной силы раствора.

Необходимо отметить, что подобного рода зависимости хорошо соблюдаются на практике, что является подтверждением теории активированного комплекса.

Ионная сила раствора зависит от концентрации всех присутствующих в растворе ионов, а не только от участников реакции. Поэтому скорость реакции может изменяться при добавлении в раствор посторонних электролитов. Влияние добавки постороннего вещества на скорость реакции в растворе посредством изменения его ионной силы называется *первичным солевым эффектом*. Возможен *вторичный солевой эффект*, заключающийся в воздействии добавляемого электролита на концентрацию одного из реагентов, что приводит к изменению скорости реакции.

Примеры решения типовых задач

Задача 1.

Для реакции омыления метилуксусного эфира щелочью в случае равных концентраций эфира и щелочи при 298 К была получена следующая зависимость концентрации щелочи (С) от времени (t) (табл.2):

Таблица 2

t, мин	0	3	5	7	10	15	25
C, моль/л	0,01	0,0074	0,00634	0,0055	0,00464	0,00363	0,00254

Определить порядок реакции.

Решение задачи

Для определения порядка используем метод подбора кинетического уравнения. Проведем расчет констант скорости реакции, используя кинетические уравнения реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков соответственно (табл.3).

Таблица 3

Кинетическое уравнение	Время, мин					
	3	5	7	10	15	25
$k = \frac{C_0 - C}{t},$ моль/л·мин	0,00087	0,00073	0,00064	0,00054	0,00043	0,0003
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$ мин ⁻¹	0,100	0,091	0,085	0,077	0,068	0,055
$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right),$ л/(моль·мин)	11,71	11,55	11,69	11,55	11,70	11,75
$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right),$ л ² /(моль ² ·мин)	1380	1490	1650	1820	2200	2900

Из приведенных данных следует, что числовые значения констант скорости остаются постоянными в пределах погрешности расчета для реакции второго порядка.

Для определения порядка реакции графическим способом построим зависимости в линейных координатах для реакций различных порядков.

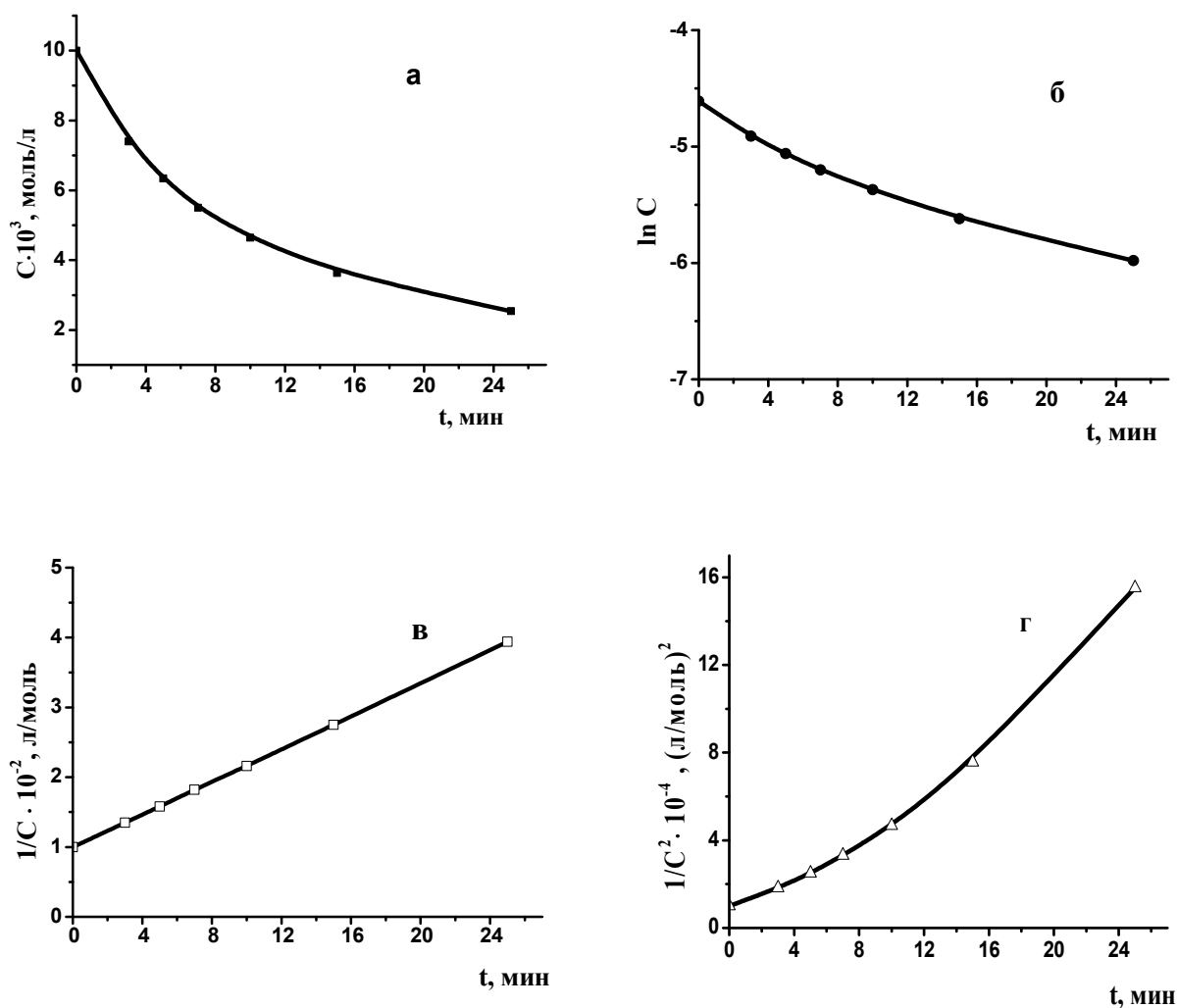


Рис.4. Графические зависимости для кинетических данных задачи 1, представленные в соответствующих линейных координатах реакций: а - нулевого, б - первого, в - второго, г- третьего порядков.

Из рис. 4 следует, что линейная зависимость соблюдается в координатах, соответствующих уравнению реакции второго порядка.

Задача 2.

Вещество А смешано с В и С в равных концентрациях ($C_0 = 1$ моль/л). Через 1000 с осталось 50 % А. Сколько вещества А останется через 2000 с, если реакция имеет нулевой, первый, второй, третий порядок?

Решение задачи

1. Для реакции нулевого порядка:

$$k = \frac{C_0}{2t_{1/2}}, \quad k = \frac{1}{2 \cdot 1000} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с},$$

$$C = C_0 - k t; \quad C = 1 - (5 \cdot 10^{-4} \cdot 2000) = 0.$$

2. Для реакции первого порядка:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{1000} = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}, \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

$$C = 1 \cdot \exp\{-6,93 \cdot 10^{-4}\} = 0,25 \text{ моль/л}.$$

Для реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{C_0 \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{1000 \cdot 1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с},$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt = 1 + 2000 \cdot 10^{-3} = 3 \text{ л/моль},$$

$$C = 0,33 \text{ моль/л}.$$

Для реакции третьего порядка:

$$k = \frac{1}{2C_0^2 \cdot t_{1/2}} = \frac{3}{2 \cdot 1^2 \cdot 1000} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с},$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2kt = 1 + 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2000 = 7 \text{ (л/моль)}^2,$$

$$\frac{1}{C} = 2,646 \text{ л/моль}, \quad C = 0,378 \text{ моль/л}.$$

Задача 3.

Разложение ацетона протекает согласно реакции: $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$. Получена зависимость общего давления от времени протекания реакции

(табл.4). Определить порядок реакции по ацетону и константу скорости реакции.

Таблица 4

$p, \text{ н/м}^2$	41589,6	54386,4	65050,4	74914,6
$t, \text{ мин}$	0	6,5	13,0	19,0

Решение задачи

Предположим, что реакция имеет первый порядок по ацетону. Указанная реакция протекает в газовой фазе и, поскольку для газов при небольших давлениях концентрация пропорциональна давлению, то для реакции первого порядка выражение для константы скорости имеет вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p}, \quad (92)$$

где p_0 – начальное давление ацетона.

Обозначим в момент времени t : $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} = x$, $p_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = p_0 - x$.

Общее давление в момент времени t : $p = p_0 - x + 3x = p_0 + 2x$. Из последнего

равенства следует, что: $x = \frac{p - p_0}{2}$, $p_0 - x = \frac{3p_0 - p}{2}$. (93)

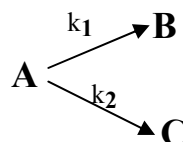
Подставляя (93) в (92), получаем: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p}$. (94)

После подстановки числовых значений текущих давлений и времени получаем следующие значения констант скорости: $k_1 = 0,0256 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,0255 \text{ мин}^{-1}$; $k_3 = 0,0257 \text{ мин}^{-1}$. Близкие значения констант скоростей, вычисленные в различные моменты времени, позволяют сделать вывод о том, что данная реакция имеет первый порядок по ацетону.

Среднее значение константы скорости: $k_{\text{ср}} = 0,0256 \text{ мин}^{-1}$.

Задача 4.

Реакция протекает по схеме:



Определить k_1 и k_2 , если известно, что в смеси продуктов реакции содержится 35 % вещества **B**, а концентрация вещества **A** уменьшается вдвое за 410 с.

Решение задачи

Сумма констант $k_1 + k_2$ связана с периодом полураспада вещества **A** следующим образом: $k_1+k_2 = \ln 2/t_{1/2}$, $k_1+k_2=0,69: 410 = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Отношение констант определяют по выходу веществ **B** (35 %) и **C** (65 %):

$k_1:k_2 = 35: 65 = 0,537$. Из отношения констант и их суммы получим:

$$k_1 + 0,537 \cdot k_2 = 1,68 \cdot 10^{-3}; \quad 1,537 \cdot k_2 = 1,68 \cdot 10^{-3}; \quad k_2 = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1};$$

$$k_1 = 1,68 \cdot 10^{-3} - 1,09 \cdot 10^{-3} = 0,59 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Задача 5.

Для реакции $2\text{HI} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H}_2 + \text{I}_2$ при разных температурах получены следующие значения констант скоростей (табл.5):

Таблица 5

T, K	$k_1, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
666,8	0,259	15,59
698,6	1,242	67,0

Найти зависимость k_1 и k_2 от температуры и значение константы равновесия реакции K_c при температуре 553 K.

Решение задачи

Согласно уравнению Аррениуса (64): $\ln k_1 = -E_1/RT + \ln A_1$

$$-1,35 = -E_1/8,31 \cdot 666,8 + \ln A_1; \quad 0,217 = -E_1/8,31 \cdot 698,6 + \ln A_1$$

$$\begin{cases} -7484,13 = -E_1 + 5543,8 \cdot \ln A_1 \\ 1260,38 = -E_1 + 5808,2 \cdot \ln A_1 \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получим: $\ln A_1 = 33,08$; $E_1 = 190,87 \text{ кДж/моль}$.

Таким образом, уравнение для расчета константы скорости прямой стадии будет иметь вид: $\ln k_1 = -22957,66/T + 33,08$.

Аналогично рассчитываем параметры уравнения Аррениуса для обратной стадии: $\ln k_2 = -21237,67/T + 34,60$.

Вычисляем значение константы равновесия при температуре 553 K по уравнению (32): $K_c = k_1(553)/k_2(553)$:

$$\ln K_c = \ln k_1(553) - \ln k_2(553) = -41,51 + 33,08 + 38,40 - 34,60 = -4,63;$$

$$K_c = 9,75 \cdot 10^{-3}.$$

Задача 6.

Реакция первого порядка протекает на 30 % при температуре 25 °С за 30 минут, а при температуре 40 °С – за 5 минут. Найти энергию активации реакции.

Решение задачи

Для реакции первого порядка можно записать:

$$k_{298} = \frac{1}{t_1} \ln \frac{100}{70}; \quad k_{313} = \frac{1}{t_2} \ln \frac{100}{70},$$

откуда следует, что $\frac{k_{313}}{k_{298}} = \frac{t_1}{t_2}$. Подставляем в уравнение (65) вместо отношения констант отношение времени превращения одинаковой доли исходного

вещества:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{t_1}{t_2}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot 313 \cdot \ln \frac{30}{5}}{313 - 298} = 92,63 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 7.

Доказать, что для параллельной реакции справедливо соотношение:

$$E_{\text{эф}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

Решение задачи

Согласно дифференциальной форме уравнения Аррениуса (76) для каждой элементарной стадии параллельной реакции:

$$\frac{d \ln k_i}{dT} = \frac{dk_i}{k_i dT} = \frac{E_i}{RT^2}, \quad (95)$$

Из уравнения (95) следует:

$$dk_i = \frac{k_i E_i}{RT^2} dT. \quad (96)$$

Реакция в целом протекает с эффективной константой скорости $k_{\text{эф}} = k_1 + k_2$,

значит

$$\begin{aligned} E_{\text{эф}} &= \frac{RT^2 dk_{\text{эф}}}{k_{\text{эф}} dT} = \frac{RT^2 d(k_1 + k_2)}{(k_1 + k_2) dT} = \frac{RT^2 (dk_1 + dk_2)}{(k_1 + k_2) dT} = \\ &= \frac{RT^2 \left(\frac{k_1 E_1}{RT^2} dT + \frac{k_2 E_2}{RT^2} dT \right)}{(k_1 + k_2) dT} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}. \end{aligned}$$

Задача 8.

В системе протекает последовательная реакция вида: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.

Максимальная концентрация вещества **B** равна $(0,77 \cdot C_0)$, где C_0 – начальная концентрация вещества **A**, и достигается через 170 мин после начала реакции.

Рассчитать k_1 и k_2 .

Решение задачи

Согласно уравнению (53):

$$C_{B,\text{max}} = C_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1}}. \quad \text{По условию задачи } 0,77C_0 = C_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1}} \text{ или}$$

$0,77 = (z)^{z/(1-z)}$, где $z = k_2/k_1$. Методом подбора, с учетом неравенства $0 < z < 1$, получим $z = 0,1$.

Из уравнения (52) следует, что $t_{\text{max}} = \frac{\ln z}{k_1(z-1)}$. Отсюда $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$,

$$k_2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}.$$

Задача 9.

Продуктами превращения A_1 и A_2 являются B_1 и C_1 ; B_2 и C_2 соответственно. В таблице 6 приведены концентрации указанных продуктов в различные моменты времени. Можно ли на основании этих данных сделать вывод в пользу схем последовательной или параллельной реакций?

Таблица 6

t	C_{B_1}	C_{C_1}	C_{B_2}	C_{C_2}
0,025	0,0232	0,0015	0,1161	0,0232
0,05	0,0434	0,0057	0,215	0,0432
0,075	0,0601	0,0121	0,302	0,0604
0,1	0,0746	0,0206	0,375	0,0752

Решение задачи.

Для параллельной реакции согласно уравнению (40) $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_B}{C_C}\right)_t = \text{const}$

Значения $\left(\frac{C_{B_1}}{C_{C_1}}\right)_t$ изменяются в пределах 3,5 – 15,5, тогда как $\left(\frac{C_{B_2}}{C_{C_2}}\right)_t \approx 5$ для

всех приведенных t. Таким образом, первая реакция является последовательной, а вторая – параллельной.

Многовариантные задачи

Задача 1. На основании приведенных в таблице 7 кинетических данных, полученных при температуре T_1 определить порядок реакции, константу скорости, время, за которое прореагирует 90 % исходного вещества. По приведенному значению энергии активации вычислить константу скорости при температуре T_2 , температурный коэффициент Вант – Гоффа, предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса.

В таблице 7 C_0 – начальные концентрации веществ.

Таблица 7

Вариант	Реакция, кинетические данные	T_1, K	T_2, K	$E, \text{кДж/моль}$
1	2	3	4	5
1	$2\text{HgCl}_2 + \text{HCOONa} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{HCl} + \text{CO}_2$ $C_{\text{HgCl}_2}, \text{моль/л}$ 1,02 0,509 0,250 0,130 $t, \text{час}$ 0 1 2 3	298	410	40

1	2	3	4	5
2	$2A_{(г)} = B_{(г)}$ $P_{общ} \cdot 10^{-3}, Па$ 84,2, 78,9, 69,5, 64,4 $t, мин$ 0 10,1 36,4 60,9	400	500	50
3	$AsH_{3(г)} = As_{(ТВ)} + H_{2(г)}$ $P_{общ}, мм Hg$ 733,3 805,8 818,1 835,3 $t, час$ 0 5,5 6,5 8,0	450	360	45
4	$A_{(г)} = B_{(г)}$ $P_{общ}, мм Hg$ 22,6 21,8 20,2 15,4 8,2 $t, с$ 0 90 270 810 1620	380	455	60
5	$C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$ $V_{N_2}, см^3$ 19,3 32,6 41,3 46,5 50,4 58,3 $t, мин$ 6 12 18 24 30 ∞	500	340	45
6	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ $C_{H_2O_2}, моль / л$ 0,35 0,23 0,11 0,06 0,03 $t \cdot 10^{-2}, с$ 0 5 13 20 31	350	300	40
7	$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ $C_{N_2O_5}, моль / л$ 1 0,71 0,5 0,35 0,17 $t, мин$ 0 1 2 3 5	450	390	55
8	$2A_{(ж)} = B_{(ж)}$ $C_B, моль / л$ 0,09 0,15 0,2 0,23 0,31 $t, мин$ 10 20 30 40 ∞	298	380	65
9	$2ClO = Cl_2 + O_2$ $C_{ClO} \cdot 10^6, моль / л$ 8,5 8,1 7,1 5,2 3,9 $t \cdot 10^{-3}, с$ 0,1 0,6 0,9 3,2 5,7	370	420	50
10	$A_{(г)} = B_{(г)}$ $P_0, мм Hg$ 50 100 200 400 $t_{1/2}, с$ 648 450 318 222	400	470	55
11	$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$ (концентрации исходных веществ равны) $C_0 \cdot 10^2, моль / л$ 5 3 2 1 0,75 $t_{1/2} \cdot 10^{-3}, с$ 117 196 295 590 785	320	380	45
12	$Cl + HClO = Cl_2 + OH$ (концентрации исходных веществ равны) $C_0, моль / л$ 0,1 0,05 0,03 0,02 $t_{1/2}, с$ 1,5 3,0 5,0 7,4	320	370	50

1	2	3	4	5
13	$\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{O}$ $\alpha, \%$ 32 50 65 73 78 t, c 1800 3180 4800 6000 7200	1200	1000	60
14	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (концентрация SO_3 взята в избытке) $C_{\text{C}_6\text{H}_6}, \text{ усл.ед.}$ 100 70 49 35 17 t, c 0 10 20 30 50	400	460	45
15	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (концентрация C_6H_6 взята в избытке) $C_{\text{O}, \text{SO}_3}, \text{ усл.ед.}$ 600 400 300 200 100 $t_{1/2}, c$ 50 76 100 149 300	350	300	45
16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} = \text{продукты}$ $P, \text{ мм Hg}$ 22,62 21,80 20,23 11,41 4,88 2,62 t, c 0 90 270 1620 3600 5100	325	360	45
17	$\text{A} \rightarrow \text{B}$ $C_A \cdot 10^2, \text{ моль/л}$ 12 8,9 6,6 5,9 4,5 3,6 $t, \text{ мин}$ 0 40 80 120 160 200	313	333	40
18	$\text{A} \rightarrow \text{B}$ $C_A \cdot 10^2, \text{ моль/л}$ 12 10 7,9 7,1 5,5 4,7 $t, \text{ мин}$ 0 40 80 120 160 200	308	340	50
19	$2\text{A} \rightarrow \text{B}$ $C_A \cdot 10^2, \text{ моль/л}$ 10 5,9 4,4 3,6 2,9 2,4 $t, \text{ мин}$ 0 2 4 6 8 10	298	350	30
20	$2\text{A} \rightarrow \text{B}$ $C_A \cdot 10^2, \text{ моль/л}$ 10 6,9 5,4 4,3 3,6 3,1 $t, \text{ мин}$ 0 2 4 6 8 10	298	340	35
21	$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ $C_A \cdot 10^2, \text{ моль/л}$ 10 7,7 6,1 5,1 4,1 3,8 $t, \text{ мин}$ 0 2 4 6 8 10 $C_{\text{0A}} = C_{\text{0B}}$	313	345	55

1	2	3	4	5
22	$\mathbf{A + B \rightarrow C}$ $C_A \cdot 10^2, \text{ моль/л} \quad 10 \quad 8,0 \quad 6,7 \quad 5,6 \quad 4,9 \quad 4,1$ $t, \text{ мин} \quad 0 \quad 2 \quad 4 \quad 6 \quad 8 \quad 10$ $C_{0A} = C_{0B}$	300	330	45
23	$\mathbf{A + B + C \rightarrow D}$ $C_A, \text{ моль/л} \quad 1,0 \quad 0,66 \quad 0,50 \quad 0,40 \quad 0,33 \quad 0,29$ $t, \text{ с} \quad 0 \quad 500 \quad 1000 \quad 1500 \quad 2000 \quad 2500$ $C_{0A} = C_{0B} = C_{0C}$	310	320	60
24	$\mathbf{A + B + C \rightarrow D + P}$ $C_A, \text{ моль/л} \quad 1,0 \quad 0,63 \quad 0,50 \quad 0,43 \quad 0,38 \quad 0,35$ $t, \text{ с} \quad 0 \quad 500 \quad 1000 \quad 1500 \quad 2000 \quad 2500$ $C_{0A} = C_{0B} = C_{0C}$	320	330	35
25	$\mathbf{B \rightleftharpoons C + D}$ $\mathbf{A + C \rightarrow P}$ $C_A \cdot 10^4, \text{ моль/л} \quad 1,0 \quad 0,93 \quad 0,83 \quad 0,74 \quad 0,66 \quad 0,57$ $t, \text{ мин} \quad 0 \quad 2,5 \quad 5,0 \quad 7,5 \quad 10 \quad 12,5$ $C_{0A} \ll C_{0B}$	298	310	65

Задача 2. При условии, что реакция протекает при постоянных объеме и температуре, методом Боденштейна получить выражение для скорости реакции по веществу **A**, используя условие квазистационарности по промежуточному веществу **B** (табл.8).

Таблица 8

Вариант	Схема реакции	Вещество А	Вещество В
1	2	3	4
1	$\mathbf{I_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2 I}$ $\mathbf{2 I + H_2 \xrightarrow{k_3} 2 HI}$	HI	I
2	$\mathbf{NO_2Cl \xrightarrow{k_1} NO_2 + Cl}$ $\mathbf{NO_2Cl + Cl \xrightarrow{k_2} NO_2 + Cl_2}$	NO ₂ Cl	Cl

1	2	3	4
3	$\begin{array}{l} \text{O}_3 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{O}_2 + \text{O} \\ \text{O}_3 + \text{O} \xrightarrow{k_3} 2\text{O}_2 \end{array}$	O_3	O
4	$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} \text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBrO} \xrightarrow{k_2} \text{H}_2\text{O} + \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 \end{array}$	H_2O_2	HBrO
5	$\begin{array}{l} \text{E} + \text{S} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{X} \\ \text{X} \xrightarrow{k_3} \text{P} \end{array}$	E	X
6	$\begin{array}{l} \text{A} + \text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{A}^* + \text{A} \\ \text{A}^* \xrightarrow{k_3} \text{продукты распада} \end{array}$	A	A^*
7	$\begin{array}{l} \text{N}_2\text{O}_5 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{NO}_2 + \text{NO}_3 \\ \text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{k_3} \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2 \end{array}$	N_2O_5	NO_3
8	$\begin{array}{l} 2\text{NO} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{N}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_3} 2\text{NOH} \end{array}$	H_2	N_2O_2
9	$\begin{array}{l} \text{HNO}_3 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{OH} + \text{NO}_2 \\ \text{OH} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3 \end{array}$	HNO_3	OH
10	$\begin{array}{l} \text{NO}_3^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{NO}_2^- + \text{O} \\ \text{NO}_3^- + \text{O} \xrightarrow{k_3} \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \end{array}$	NO_2^-	O
11	$\begin{array}{l} \text{NO} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{NOH}_2 \\ \text{NOH}_2 + \text{NO} \xrightarrow{k_3} 2\text{NOH} \end{array}$	NO	NOH_2

1	2	3	4
12	$ \begin{array}{c} \text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_3} \text{C} \\ \xrightarrow{k_4} \text{D} \end{array} \end{array} $	A	B
13	$ \begin{array}{l} \text{HOCH}_2\text{SO}_2^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{HSO}_2^- + \text{CH}_2\text{O} \\ \text{Ni}^{2+} + \text{HSO}_2^- \xrightarrow{k_3} \text{Ni} + \text{SO}_2 + \text{H}^+ \end{array} $	Ni^{2+}	HSO_2^-
14	$ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\cdot + \text{CHO}\cdot \\ \text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot \\ \text{CH}_3\text{CO}\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\cdot + \text{CO} \\ 2\text{CH}_3\text{CO}\cdot \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{COCOCH}_3 \end{array} $	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ $\text{CH}_3\cdot$
15	$ \begin{array}{l} \text{HOCH}_2\text{SO}_2^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{HSO}_2^- + \text{CH}_2\text{O} \\ \text{FeEdta}^- + \text{HSO}_2^- \xrightarrow{k_3} \text{FeEdta}^{2-} + \text{HSO}_2\cdot \\ \text{FeEdta}^- + \text{HSO}_2\cdot \xrightarrow{k_4} \text{FeEdta}^{2-} + \text{SO}_2 + \text{H}^+ \end{array} $	FeEdta^-	HSO_2^- $\text{HSO}_2\cdot$
16	$ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2 \text{Cl} \\ \text{Cl} + \text{CO} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \text{COCl} \\ \text{COCl} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_5} \text{Cl} + \text{COCl}_2 \end{array} $	Cl_2	Cl COCl
17	$ \begin{array}{l} \text{CH}_4 + \text{M} \xrightarrow[k_2]{k_1} \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot + \text{M} \\ \text{CH}_3\cdot + \text{CH}_4 \xrightarrow{k_3} \text{C}_2\text{H}_6\cdot + \text{H}\cdot \\ \text{H}\cdot + \text{CH}_4 \xrightarrow{k_4} \text{H}_2 + \text{CH}_3\cdot \\ \text{H}\cdot + \text{CH}_3\cdot + \text{M} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{M} \end{array} $	CH_4	$\text{H}\cdot$ $\text{CH}_3\cdot$

1	2	3	4
18	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{CuH}^+ + \text{H}^+$ $\text{CuH}^+ + \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{k_3} 2\text{Cu}^+ + \text{H}^+$	H_2	CuH^+
19	$\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{AB}$ $\text{AB} \xrightarrow{k_3} \text{B} + \text{P}$	A	AB
20	$\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \text{B}$	A	C
21	$\text{OX}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{HOX} + \text{OH}^-$ $\text{HOX} + \text{J}^- \xrightarrow{k_3} \text{HOJ} + \text{X}^-$	J^-	HOX OX^-
22	$\text{R} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{X}$ $\text{X} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_3} \text{P} + \text{H}^+$	P	X
23	$\text{R} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{RH}^+$ $\text{RH}^+ \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \text{X} + \text{H}^+$ $\text{X} \xrightarrow[k_5]{k_4} \text{P}$	X	RH^+
24	$\text{A} + \text{C} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{A}^* + \text{C}$ $\text{A}^* + \text{K} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \text{M}$ $\text{M} \xrightarrow{k_5} \text{K} + \text{P}$	M	A^*
25	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2 \text{OH}^\cdot$ $\text{OH}^\cdot + \text{CO} \xrightarrow{k_2} \text{CO}_2\text{H}^\cdot$ $\text{CO}_2\text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_3} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\cdot$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\cdot \xrightarrow{k_4} \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$ $2\text{HO}_2^\cdot \xrightarrow{k_5} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	H_2O_2	OH^\cdot $\text{CO}_2\text{H}^\cdot$

Лабораторные работы

Целью лабораторного практикума по разделу физической химии «Кинетика химических реакций» является освоение методик кинетического эксперимента, определения кинетических параметров реакций: константы скорости, порядка реакции, температурного коэффициента скорости, энергии активации. На примерах различных реакций прорабатываются основные понятия теории кинетики: механизм сложной реакции, лимитирующая стадия, кинетическая модель процесса, энтальпия и энтропия активации. Особое внимание уделяется оценке погрешностей определяемых на опыте величин.

Лабораторная работа № 1

Изучение кинетики реакции омыления этилацетата в щелочной среде [6]

Цель работы. Исследование зависимости скорости реакции взаимодействия этилацетата с едким натром от температуры, определение константы скорости, энергии активации, энтропии активации.

Реакция омыления этилацетата едким натром в водном растворе протекает по следующему уравнению:



Из него следует, что концентрация ионов гидроксила в ходе протекания реакции будет уменьшаться, т.е. уменьшится рН раствора. Поэтому для изучения кинетики этой реакции может быть использован потенциометрический метод контроля рН реакционной смеси, в котором индикаторным электродом служит стеклянный, а вспомогательным – хлорсеребряный электрод. Схема электрохимической цепи, используемой в данном методе, имеет следующий вид:



Кинетические опыты проводятся в условиях, когда имеется избыток этилацетата по сравнению с едким натром. Поэтому уравнение скорости можно записать следующим образом:

$$-\frac{dC_{\text{NaOH}}}{dt} = k_{\text{усл}} C_{\text{NaOH}} \cdot \quad (98)$$

В уравнении (98) $k_{\text{усл}} = k C_{\text{эт}}$ – условная константа скорости реакции, C_{NaOH} – концентрация едкого натра в реакционной смеси к моменту времени t , $C_{\text{эт}}$ – концентрация этилацетата, остающаяся в процессе реакции неизменной.

После интегрирования уравнения (98) получим:

$$k_{\text{усл}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}}}, \quad (99)$$

где $C_{0,\text{NaOH}}$ – начальная концентрация NaOH в кинетическом опыте.

Преобразуем уравнение (99) к форме, позволяющей использовать для расчета значения pH раствора. Поскольку в кинетических опытах используются разбавленные растворы, можно принять, что

$$C_{\text{NaOH}} \approx a_{\text{NaOH}} \approx a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}, \quad (100)$$

где K_w – ионное произведение воды. Выразим активность ионов водорода через pH раствора:

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}. \quad (101)$$

С учетом выражений (100) и (101) уравнение (99) преобразуется к виду:

$$k_{\text{усл}} = \frac{1}{t} \ln 10^{\text{pH}_0 - \text{pH}} = \frac{2,303(\text{pH}_0 - \text{pH})}{t}. \quad (102)$$

Для определения наблюдаемой константы скорости можно воспользоваться графическим методом, в котором уравнение (102) преобразуют к линейному виду:

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{k_{\text{усл}}}{2,303} t, \quad (103)$$

и строят график зависимости в координатах $\text{pH} - t$. Угловой коэффициент данной линейной зависимости численно равен величине $(-k_{\text{усл}} / 2,303)$.

Порядок выполнения работы

Для измерения рН реакционной смеси используется универсальный иономер ЭВ-74. Перед началом работы необходимо ознакомиться с правилами работы на иономере, изложенными в практикуме [7], а также с устройством термостата.

Термостат устанавливают на указанную преподавателем температуру, которая может варьироваться в пределах от 15 до 40⁰С. После установки заданной температуры приступают к настройке иономера по стандартному буферному раствору. В тщательно вымытый стеклянный стаканчик емкостью около 100 мл наливают 50 мл стандартного буферного раствора и помещают стаканчик в термостат. Электроды и термометр, смонтированные вместе в специальной крышке для стаканчика, тщательно промывают не менее 3 раз дистиллированной водой, осторожно протирают насухо фильтровальной бумагой и погружают в стаканчик со стандартным буферным раствором. После термостатирования всей системы в течение 15-20 минут приступают к настройке иономера. Следует помнить, что величина рН стандартного буферного раствора зависит от температуры. На колбе со стандартным буферным раствором указано значение рН при 25⁰С. Иономер необходимо настроить по значению рН, соответствующему температуре опыта (табл.9).

Таблица 9

Значения рН стандартного буферного раствора (0,01 М раствора тетраборно-кислого натрия) при различных температурах

t, °С	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
рН	9,46	9,40	9,33	9,28	9,22	9,18	9,14	9,10	9,07	9,04	9,01

Для проведения кинетических измерений используется водный раствор едкого натра с концентрацией 0,002-0,01 моль/л. Раствор NaOH следует приготовить в плоскодонной колбе со шлифом один раз для всех кинетических опытов, поскольку разное содержание CO₂ в воде, применяемой для разбавления, может привести к изменению природы реакционной среды.

После настройки иономера заменяют стандартный буферный раствор в стаканчике на 50 мл приготовленного раствора нужной концентрации, предварительно тщательно вымыв дистиллированной водой стаканчик, электроды и термометр и просушив их фильтровальной бумагой. Через 15-20 минут термостатирования приливают пипеткой, снабженной резиновой грушей или пластиковым шприцем, (Осторожно! Этилацетат – токсичное вещество!) определенный объем этилацетата (0,5 – 2,0 мл) и перемешивают раствор стеклянной палочкой до полного растворения этилацетата. Погружают электроды и термометр в реакционную смесь. Через 5 минут с момента вливания этилацетата приступают к измерениям pH. Проводят запись значений pH и времени до тех пор, пока pH реакционной смеси не уменьшится на одну единицу. Температуру контролируют по термометру, находящемуся в стаканчике.

По результатам опытов рассчитывают константы скорости, используя уравнение (102) или график зависимости pH от времени. Можно провести точный расчет константы скорости линейным методом наименьших квадратов. Определив средние значения констант скоростей при различных температурах, вычисляют энергию активации и предэкспоненциальный множитель (уравнения) и сравнивают полученные значения с табличными [8].

По зависимости условных констант скорости от концентрации этилацетата (опыты с различными объемами $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) делают вывод о порядке реакции по этилацетату и об общем порядке реакции. Можно также вычислить истинную константу скорости реакции омыления этилацетата и сравнить полученное значение с табличной величиной [8].

*Вычисление случайной и систематической погрешностей
в определении наблюдаемой константы скорости*

Случайная погрешность в определении величины наблюдаемой константы скорости реакции рассчитывается по формуле:

$$\Delta k_{\text{случ}} = t(f) \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\overline{k_{\text{усл}}} - k_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (104)$$

В уравнении (104) k_i – условная константа скорости, вычисленная для i -го момента времени по уравнению (102); $\overline{k_{\text{усл}}}$ – среднеарифметическое значение условной константы скорости; n – число измерений констант скорости; $t(f)$ – значение коэффициента Стьюдента, зависящее от числа степеней свободы ($f=n-1$) и доверительной вероятности p [5].

Для определения относительной систематической погрешности в определении наблюдаемой константы скорости необходимо прологарифмировать уравнение (102):

$$\ln k_{\text{усл}} = -\ln t + \ln 2,303 + \ln (pH_0 - pH). \quad (105)$$

После дифференцирования выражения (105) получим:

$$d \ln k_{\text{усл}} = -d \ln t + d \ln (pH_0 - pH). \quad (106)$$

Используя соотношение $d \ln x = dx/x$, преобразуем последнее выражение к виду:

$$\frac{dk_{\text{усл}}}{k_{\text{усл}}} = -\frac{dt}{t} + \frac{dpH_0}{pH_0 - pH} - \frac{dpH}{pH_0 - pH}. \quad (107)$$

Принято вычислять максимальное значение систематической погрешности, когда знаки перед каждым слагаемым в формуле (107) являются одинаковыми. Поэтому запишем все слагаемые правой части уравнения (107) со знаком плюс:

$$\frac{dk_{\text{усл}}}{k_{\text{усл}}} = \frac{dt}{t} + \frac{dpH_0}{pH_0 - pH} + \frac{dpH}{pH_0 - pH}. \quad (108)$$

Перейдем от дифференциалов к конечным изменениям величин в формуле (108) и, учитывая, что $\Delta pH_0 = \Delta pH$, получаем:

$$\delta k_{\text{усл}} = \frac{\Delta k_{\text{усл}}}{k_{\text{усл}}} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta pH}{pH_0 - pH}. \quad (109)$$

По уравнению (109) рассчитывают максимальную величину относительной систематической погрешности на основании систематических погрешностей измерения времени (Δt) и pH раствора (ΔpH).

Значение абсолютной систематической погрешности $\Delta k_{\text{усл, сист}}$ находится следующим образом:

$$\Delta k_{\text{усл, сист}} = \delta k_{\text{усл}} \cdot k_{\text{усл}} \cdot \quad (110)$$

Общая погрешность в определении величины наблюдаемой константы скорости:

$$\Delta k_{\text{усл}} = \Delta k_{\text{случ}} + \Delta k_{\text{усл, сист}} \cdot \quad (111)$$

Значение наблюдаемой константы скорости реакции омыления этилацетата в щелочной среде с учетом случайной и систематической погрешностей в ее определении записывают таким образом:

$$k_{\text{усл}} = \overline{k_{\text{усл}}} \pm \Delta k_{\text{усл}} \cdot \quad (112)$$

Лабораторная работа № 2 **Изучение кинетики гомогенно-каталитического** **разложения пероксида водорода**

Цель работы. Исследование зависимости скорости реакции разложения пероксида водорода от количества катализатора, температуры и экспериментальная проверка кинетического уравнения.

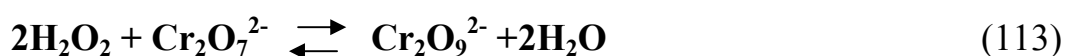
Разложение пероксида водорода в водном растворе ускоряется ионами металлов и оксоанионами, среди которых можно назвать следующие: Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} .

Кинетика указанной реакции может быть рассмотрена на основании следующих положений теории гомогенного катализа, сформулированных Е.Н.Шпитальским [3].

1. Катализатор образует с реагирующим веществом реакционноспособное неустойчивое промежуточное соединение.

2. Образование промежуточного соединения является относительно быстрым обратимым процессом.
3. Неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно распадается с образованием продуктов реакции и катализатора.
4. Общая скорость процесса пропорциональна концентрации промежуточного продукта.

Образование промежуточного продукта реакции пероксида водорода и катализатора (иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) можно выразить уравнением:



Константа равновесия реакции (90) будет равна:

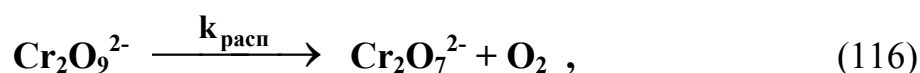
$$K_c = \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 (C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0} - C_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}})}, \quad (114)$$

где $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0}$ - начальная концентрация катализатора.

Из последнего уравнения следует, что:

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}} = \frac{K_c C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0}}{1 + K_c C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}. \quad (115)$$

Поскольку скорость процесса в целом определяется скоростью распада промежуточного вещества



получим:

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{расп}} C_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}} = \frac{k_{\text{расп}} K_c C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0}}{1 + K_c C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}. \quad (117)$$

Необходимо отметить, что данный подход к выводу уравнения скорости реакции с использованием константы равновесия является приближенным. В

действительности, в процессе протекания стадии (113) равновесие не устанавливается, поэтому указанная стадия называется «квазиравновесной».

Экспериментальные данные показывают, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора независимо от условий проведения опыта. Зависимость же скорости от концентрации пероксида водорода изменяется при повышении температуры. Так, при 0⁰С порядок по Н₂О₂ равен нулю, а при 56⁰С – двум. Изложенные факты можно объяснить, если предположить, что реакция (113) является экзотермической. Из термодинамики известно, что константа равновесия такой реакции уменьшается при повышении температуры. Действительно, при низких температурах $K_c C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \gg 1$ (118), и уравнение (117) преобразуется к виду:

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{расп}} C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0} \quad (119)$$

При высоких температурах $K_c C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \ll 1$ (120), и кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{расп}} K_c C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0} \quad (121)$$

Изменение порядка реакции может наблюдаться также при изменении концентрации пероксида. Так, при относительно больших концентрациях Н₂О₂ возможно соблюдение условия (118), и наблюдаемый порядок по пероксиду - нулевой, при малых концентрациях возможно соблюдение неравенства (120), и наблюдаемый порядок – второй.

Экспериментальную проверку уравнения (117) можно провести, если использовать его линейную форму:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{\text{расп}} K_c C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0}} \cdot \frac{1}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2} + \frac{1}{k_{\text{расп}} C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0}} \quad (122)$$

где $r = - \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt}$.

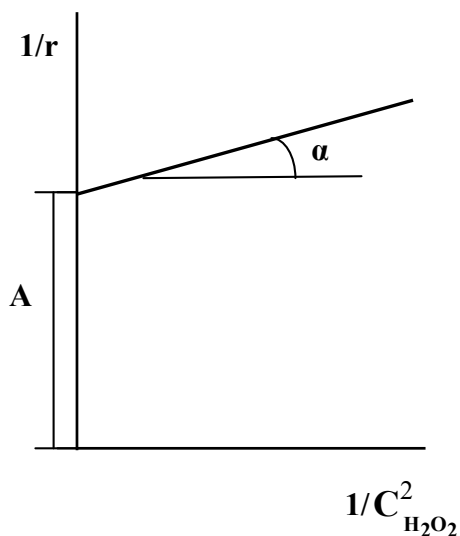


Рис.5. Зависимость величины обратной скорости от обратной величины квадрата концентрации пероксида водорода

Согласно уравнению (122), при постоянной концентрации катализатора должна наблюдаться линейная зависимость в координатах $1/r - 1/C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ (рис.5). Скорости реакции при различных концентрациях пероксида водорода можно определить графическим или численным дифференцированием, имея экспериментально полученную зависимость концентрации пероксида водорода от времени. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет рассчитать константу скорости

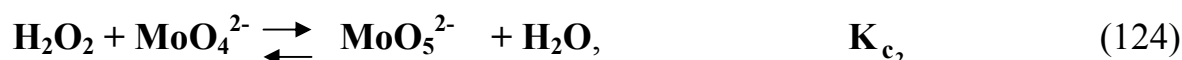
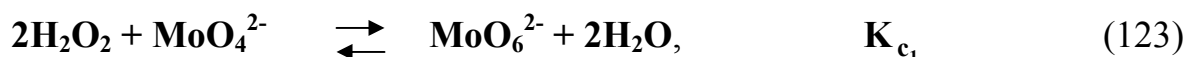
распада промежуточного соединения $A = \frac{1}{k_{\text{расп}} C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0}}$, а угловой коэффициент

наклона линейной зависимости – константу равновесия стадии (113) $\text{tg } \alpha =$

$$\frac{1}{k_{\text{расп}} K_C C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},0}}$$

При использовании в качестве катализатора молибдат – ионов (MoO_4^{2-}) реакция разложения пероксида водорода протекает иначе. В данном случае наблюдается образование двух промежуточных продуктов: активного (MoO_6^{2-}) и неактивного (MoO_5^{2-}).

Схема превращений при разложении пероксида водорода запишется так:



Запишем выражения для констант равновесия реакций (123) и (124):

$$K_{c_2} = \frac{C_{\text{MoO}_6^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 (C_{\text{MoO}_4^{2-},0} - C_{\text{MoO}_6^{2-}}) - C_{\text{MoO}_5^{2-}}}, \quad (126)$$

$$K_{c_2} = \frac{C_{\text{MoO}_5^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{O}_2} (C_{\text{MoO}_4^{2-},0} - C_{\text{MoO}_6^{2-}} - C_{\text{MoO}_5^{2-}})}. \quad (127)$$

Решая совместно уравнения (126) и (127), получим выражение для концентрации MoO_6^{2-} :

$$C_{\text{MoO}_6^{2-}} = \frac{K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 C_{\text{MoO}_4^{2-},0}}{1 + K_{c_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2} + K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}. \quad (128)$$

Общее кинетическое уравнение разложения пероксида водорода при условии, что лимитирующей стадией является процесс разложения активного промежуточного вещества (125), записывается следующим образом:

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = \frac{k_{\text{расп}} K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 C_{\text{MoO}_4^{2-},0}}{1 + K_{c_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2} + K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}. \quad (129)$$

В предельных случаях уравнение (129) может переходить в кинетически более простые формы. Например, при $K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \ll 1 \ll K_{c_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ получим уравнение второго порядка по пероксиду водорода:

$$-dC_{\text{H}_2\text{O}_2} / dt = k_{\text{расп}} K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 C_{\text{MoO}_4^{2-},0}. \quad (130)$$

При $1 \ll K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \gg K_{c_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ получим уравнение нулевого порядка:

$$-dC_{\text{H}_2\text{O}_2} / dt = k_{\text{расп}} C_{\text{MoO}_4^{2-},0}. \quad (131)$$

При $1 \ll K_{c_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ получим уравнение первого порядка:

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = \frac{k_{\text{расп}} K_{c_1} C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{MoO}_4^{2-},0}}{K_{c_2}}. \quad (132)$$

В общем случае порядок реакции по пероксиду водорода будет дробным, а скорость реакции будет описываться уравнением (129).

Установка и порядок ее подготовки к работе

Установка для исследования каталитического разложения пероксида водорода представлена на рис. 6.

Реакционный сосуд (1) с раствором кислоты (щелочи) и катализатора устанавливается на магнитной мешалке (5) и укрепляется на штативе. Перемешивание раствора осуществляется с помощью мешалки (4), помещаемой в сосуд, и магнитной мешалки (5). Пероксид водорода подается с помощью дозатора (3). Выделяющийся в процессе разложения пероксида кислород из реакционного сосуда (1) поступает в газовую бюретку (6), снабженную уравнивающей склянкой (7). По мере накопления в бюретке выделяющегося кислорода его сбрасывают в атмосферу с помощью трехходового крана (8).

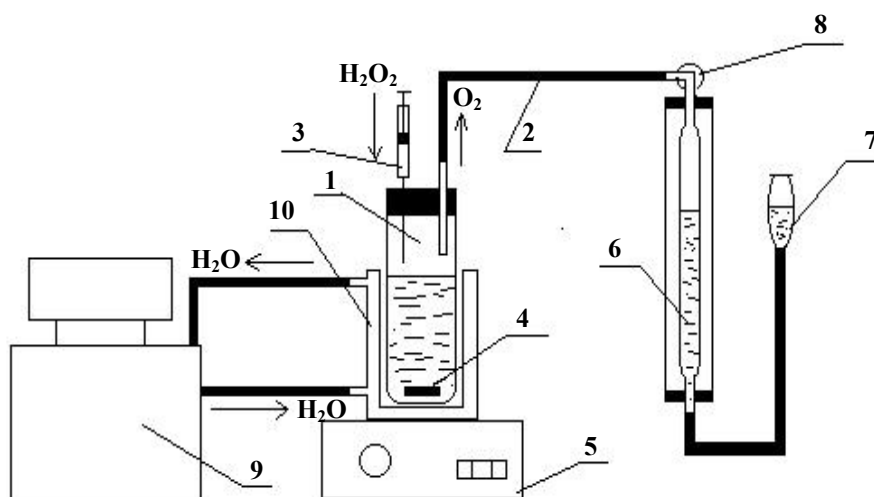


Рис.6. Схема установки для изучения кинетики гомогенного разложения пероксида водорода : 1- реакционный сосуд; 2 – патрубок; 3 – дозатор пероксида водорода; 4 – мешалка; 5 – магнитная мешалка; 6 – газовая бюретка; 7 – уравнивающая склянка; 8 – трехходовой кран; 9 – термостат; 10 – водяная рубашка.

Если опыт проводится при температуре выше комнатной, то перед началом опыта необходимо включить термостат (9), с помощью которого осуществляется прокачка воды через водяную рубашку (10) реакционного сосуда, и нагреть его до необходимой температуры. В реакционный сосуд заливают необходимые объемы растворов кислоты (щелочи) и катализатора, затем закрывают пробкой и соединяют с газовой бюреткой. В дозатор (медицинский шприц) на-

бирают необходимое количество пероксида водорода (Осторожно! Едкое вещество! Избегать попадания на кожу!) и плотно вставляют шприц в пробку.

Перед началом опыта необходимо проверить герметичность системы. Для этого поворачивают трехходовой кран в такое положение, чтобы газовая бюретка сообщалась с атмосферой, и перемещают уравнительную склянку приблизительно до середины бюретки. После этого трехходовым краном соединяют бюретку с реакционным сосудом и поднимают уравнительную склянку на четверть высоты бюретки, создавая давление в системе. Если уровень жидкости в бюретке не поднимается в течение нескольких минут, то система герметична, и можно приступить к проведению опыта. В противном случае необходимо найти места утечки и герметизировать систему.

Порядок проведения опыта

Убедившись, что система герметична, включают магнитную мешалку, выдерживают систему в течение 10 минут для установления заданной температуры, затем заполняют бюретку жидкостью до нулевой отметки, соединив трехходовым краном систему с атмосферой и подняв уравнительную склянку. После этого устанавливают трехходовой кран в положение, обеспечивающее соединение бюретки только с реакционным сосудом. Нажатием на поршень шприца вводят раствор пероксида водорода в сосуд, и включают секундомер.

В процессе разложения пероксида водорода выделяющийся в результате реакции кислород поступает в бюретку, уровень жидкости в ней понижается. В начале опыта (3 – 5 минут) необходимо записывать показания бюретки (V_t) через каждые 30 секунд, затем интервал между измерениями можно увеличить. По мере выделения кислорода, уравнительную склянку следует опускать так, чтобы жидкости в последней и в бюретке находились на одном уровне. Таким способом давление газа в бюретке в каждый момент измерения приводится к атмосферному.

Если объем выделяющегося газа превысит емкость бюретки, то поворотом трехходового крана необходимо быстро вытеснить кислород в атмосферу, за-

полнив бюретку водой. Затем следует перевести кран в исходное положение, и продолжить отсчеты. Опыт заканчивается, когда кислород перестает выделяться в ходе реакции.

Для проведения опытов рекомендуется брать раствор серной кислоты с концентрацией $0,001 \div 0,005$ н. (объем кислоты выбирается таким образом, чтобы общий объем реакционной смеси составлял 30 мл). Объем раствора пероксида водорода $0,5 \div 2,0$ мл. Катализаторы: $0,5$ н. растворы $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ объемом $0,1 \div 0,3$ мл.

При проведении опытов с использованием в качестве катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, с концентрацией $0,5$ н. рекомендуется брать раствор КОН с концентрацией $0,05 \div 0,1$ н. (объем щелочи выбирается таким образом, чтобы общий объем реакционной смеси составлял 30 мл). Объемы растворов пероксида водорода и катализатора те же, что и для кислой среды.

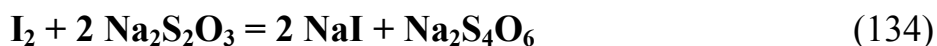
Определение содержания пероксида водорода в исходном растворе

Содержание (концентрацию) пероксида водорода в исходном растворе определяют иодометрическим методом. Для этого исходный раствор пероксида водорода объемом 10 мл разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 500 мл. В трех конических колбах объемом 250 мл с притертыми пробками растворяют в 40 мл дистиллированной воды по 1 г иодида калия квалификации «х.ч.». Затем раствор KI в колбах подкисляют 10 мл 2 н. H_2SO_4 и добавляют по 10 мл приготовленного раствора пероксида водорода из колбы объемом 500 мл. При этом появляется бурая окраска, вызываемая появлением иода за счет реакции:



Для ускорения реакции (133) в колбы добавляют катализатор – по 2-3 капли раствора молибдата аммония.

Закрытые пробками колбы выдерживают в течение 5 минут в темном месте, после чего выделившийся иод оттитровывают $0,1$ н. раствором тиосульфата натрия до желто-соломенного цвета. При этом протекает следующая реакция:



Затем добавляют 1 мл раствора крахмала, в результате чего раствор окрашивается в синий цвет, и титруют тиосульфатом до обесцвечивания. По среднему значению объема раствора тиосульфата, пошедшего на титрование (V_{cp}), определенному на основании результатов трех параллельных опытов, рассчитывают концентрацию исходного раствора пероксида водорода (C , моль/л):

$$C = \frac{500 \cdot N_{\text{тиос}} \cdot V_{\text{cp}}}{10 \cdot 4 \cdot 10}, \quad (135)$$

где $N_{\text{тиос}}$ - концентрация тиосульфата (моль · экв/л).

По числовому значению исходной концентрации пероксида водорода рассчитывается максимальный объем кислорода (V_{∞}), который образуется в результате полного разложения пероксида водорода, взятого для кинетического опыта.

Обработка кинетических данных

При обработке опытных данных необходимо учитывать, что значение V_{∞} (при условии, что $V_0 = 0$) пропорционально начальной концентрации пероксида водорода, а $(V_{\infty} - V_t)$ – его текущей концентрации.

Вариант 1. Исследуют зависимость скорости реакции разложения пероксида водорода от концентрации катализатора (бихроматы калия и аммония, молибдат аммония) при постоянной температуре. Для этого проводят несколько опытов с различными объемами катализатора, сохраняя при этом объем пероксида водорода и общий объем реакционной смеси постоянными.

Для расчета скорости реакции (r) строят графики в координатах $(V_{\infty} - V_t) - t$ и определяют угловые коэффициенты касательных, проведенных к кинетическим кривым в различные моменты времени или проводят численное дифференцирование полученных кинетических кривых. Производят построение графических зависимостей в координатах, необходимых для проверки линейной формы кинетического уравнения (117) или (129).

Вариант 2. Исследуют зависимость скорости реакции от концентрации пероксида водорода при постоянной температуре с использованием в качестве ка-

тализатора бихромата калия или аммония. Для этого проводят несколько опытов с различными объемами пероксида водорода, сохраняя при этом объем катализатора и общий объем реакционной смеси постоянными. Определяют порядки реакции путем построения графиков в координатах: $(V_{\infty} - V_t) - t$; $\ln (V_{\infty} - V_t) - t$; $1/(V_{\infty} - V_t) - t$; $1/(V_{\infty} - V_t)^2 - t$. На основании анализа кинетического уравнения (117) делают вывод о соотношении скоростей отдельных стадий процесса в зависимости от концентрации пероксида водорода.

Вариант 3. Исследуют зависимость скорости реакции от температуры с использованием в качестве катализатора бихромата калия или аммония, молибдата аммония. Для этого проводят по два опыта с различными концентрациями пероксида водорода (C_0^I и C_0^{II}) при двух различных температурах. Для каждого опыта определяют скорости реакции (r_0^I и r_0^{II}) по начальным участкам кинетических кривых $(V_{\infty} - V_t) - t$, и для каждой из температур определяют порядки реакции методом Вант - Гоффа по уравнению:

$$n = \frac{\ln r_0^I - \ln r_0^{II}}{\ln C_0^I - \ln C_0^{II}}. \quad (136)$$

Делают вывод о влиянии температуры на порядок реакции и объясняют полученный результат, анализируя уравнения (117) и (129). Используя уравнение Аррениуса (65), вычисляют наблюдаемую энергию активации реакции.

Вариант 4. Исследуют зависимость скорости реакции при постоянной температуре с использованием в качестве катализатора молибдата аммония от концентрации пероксида водорода и катализатора. Для этого проводят несколько опытов с различными объемами пероксида водорода и молибдата аммония, сохраняя при этом объем катализатора и общий объем реакционной смеси постоянными. Определяют порядки реакции путем построения графиков в координатах: $(V_{\infty} - V_t) - t$; $\ln (V_{\infty} - V_t) - t$; $1/(V_{\infty} - V_t) - t$; $1/(V_{\infty} - V_t)^2 - t$. На основании анализа кинетического уравнения (129) делают вывод о соотношении скоростей отдельных стадий процесса в зависимости от концентраций пероксида водорода и катализатора.

Лабораторная работа № 3

Изучение кинетики реакции разложения мурексида в кислой среде

Цель работы. 1. Определение скорости разложения мурексида в кислой среде при двух температурах. Расчет энергии активации и энтропии активации. 2. Изучение влияния концентрации ионов водорода на скорость разложения мурексида. Определение константы диссоциации слабой кислоты на основании данных о кинетике разложения мурексида.

В водных растворах мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил ($C_4H_5N_3O_3$) и аллоксан ($C_4H_2N_2O_4$):



Реакция катализируется ионами водорода, которые в водном растворе присутствуют в гидратированной форме H_3O^+ , и описывается кинетическим уравнением вида:

$$r = k C_{H^+} C_M, \quad (138)$$

где C_{H^+} и C_M – концентрации ионов водорода и мурексида соответственно.

При избытке концентрации кислоты можно полагать, что концентрация ионов водорода в ходе реакции не меняется, уравнение (113) можно записать следующим образом:

$$r = k_{\text{набл}} C_M, \quad (139)$$

$$\text{где } k_{\text{набл}} = k C_{H^+}. \quad (140)$$

Уравнение реакции псевдопервого порядка (139) дает возможность определить константы скорости разложения мурексида, используя зависимости его концентрации от времени реакции. Так как разложение мурексида в кислой среде сопровождается изменением окраски от фиолетовой до бесцветной, для изучения кинетики реакции удобно использовать спектрофотометрический метод. Однако использование этого метода для исследования кинетики реакции возможно только тогда, когда измеряемая величина – оптическая плотность A -

при определенной длине волны поглощаемого света линейно зависит от концентрации мурексида в растворе, т.е. выполняется закон Бера:

$$A = \varepsilon C \square, \quad (141)$$

где $A = \lg(I_0/I)$ – оптическая плотность (I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего через раствор света);

C – концентрация раствора, моль/л; \square – длина кюветы с раствором (1 см);

ε – молярный коэффициент поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при данной длине волны.

Известно, что закон Бера выполняется только для достаточно разбавленных растворов и при использовании монохроматического света. Таким образом, перед выполнением кинетического эксперимента необходимо так подобрать концентрацию мурексида и длину волны поглощаемого излучения $\lambda_{\text{погл}}$, чтобы уравнение (141) было справедливо. Используемое значение $\lambda_{\text{погл}}$ должно отвечать также области максимального поглощения света раствором мурексида, чтобы малым изменениям концентрации в ходе кинетического эксперимента соответствовали значительные изменения оптической плотности раствора. Указанным условиям отвечают растворы мурексида с концентрацией $(2,0 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Измерения оптической плотности реакционной смеси проводят с использованием зеленого светофильтра ($\lambda_{\text{погл}} = 540$ нм).

Порядок выполнения работы

Реакционную смесь готовят в специальном сосуде, имеющем внешнюю и внутреннюю части. Во внутреннюю часть наливают 5 мл раствора мурексида, а во внешнюю – 5 мл кислоты, указанной преподавателем. Сосуд с растворами помещают в термостат. Через 10-15 мин сосуд вынимают из термостата и встряхивают. Реакционную смесь наливают в кювету фотоэлектроколориметра и измеряют оптическую плотность через определенные промежутки времени. Опыт прекращают, когда оптическая плотность исследуемого раствора достигает значений, близких к 0,1. Затем проводят опыт при другой температуре.

Значение константы скорости рассчитывают по формуле:

$$k_{\text{набл}} = (1/t) \ln (A_0/A) , \quad (142)$$

где A_0 и A – оптические плотности реакционной смеси при $t = 0$ и в момент времени t . Можно определить константу скорости графическим способом, построив график зависимости $\ln A - t$. Числовое значение константы скорости равно положительному значению углового коэффициента данной линейной зависимости.

Используя средние значения констант скорости при двух температурах, рассчитывают энергию активации реакции по уравнению (65).

При исследовании влияния концентрации ионов водорода на скорость реакции можно использовать растворы серной или соляной кислот с концентрациями 0,001 – 0,005 моль/л.

При определении константы диссоциации слабой кислоты исследуют разложение мурексида в присутствии сильной и слабой кислот. На основании данных о разложении мурексида в присутствии сильной кислоты по значению константы скорости $k_{\text{набл}}$ определяют константу k , используя формулу (140). Исследование кинетики разложения мурексида в растворе слабой кислоты позволяет рассчитать степень диссоциации слабой кислоты α по уравнению:

$$\alpha = \overline{k_{\text{набл}}} / k C , \quad (143)$$

где $\overline{k_{\text{набл}}}$ -среднее значение константы скорости разложения мурексида в растворе слабой кислоты; C – концентрация раствора слабой кислоты.

Константу диссоциации рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C / (1-\alpha). \quad (144)$$

Рекомендуемые кислоты для определения константы диссоциации: муравьиная (0,005 моль/л), лимонная (0,005 моль/л), уксусная (0,1 моль/л).

Лабораторная работа № 4

Изучение кинетики реакции этерификации

Цель работы. Определение констант скоростей прямой и обратной стадий и концентрационной константы равновесия реакции этерификации при различных температурах, расчет энергий активации и теплового эффекта реакции.

Взаимодействие уксусной кислоты и этилового спирта в водном растворе (реакция этерификации) протекает как обратимая реакция согласно стехиометрическому уравнению:



Эта реакция при комнатной температуре протекает медленно, поэтому ее проводят при 60-80°C в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. При избытках этанола и воды по сравнению с кислотой и этилацетатом процесс образования сложного эфира является обратимой реакцией первого порядка, и для расчета констант скоростей можно использовать уравнения (31) и (32). Чтобы вещества, участвующие в реакции, не улетучивались при нагревании, реакцию проводят в колбе, снабженной обратным холодильником. Изменение концентрации уксусной кислоты в течение реакции определяют методом титрования.

Порядок выполнения работы

Нагревают термостат, предварительно настроив его на заданную преподавателем температуру. Приготавливают реакционную смесь, используя сосуд, состоящий из внешней и внутренней частей. Во внешнюю часть сосуда пипеткой наливают 20 мл 96% этилового спирта, во внутреннюю - 10 мл 3 н. раствора уксусной кислоты и 5 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Помещают сосуд в термостат на 5 минут для того, чтобы растворы приобрели температуру опыта. После окончания выдержки быстро смешивают растворы, переливают реакционную смесь в колбу, снабженную обратным холодильником, и отбирают пипеткой, снабженной резиновой грушей или шприцом, 1 мл для анализа на содержание кислоты.

Начальное и последующие определения содержания кислоты проводят следующим образом. Указанный объем реакционной смеси (1 мл) выливают в коническую колбу с 50 мл холодной дистиллированной воды. Резкое охлаждение и разбавление пробы тормозит протекание реакции и позволяет тем самым зафиксировать состояние смеси на момент отбора пробы. Разбавленную пробу титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина и записывают объем едкого натра, пошедший на титрование. Реакционные пробы в ходе реакции отбирают вначале через 5 минут, затем интервалы времени увеличивают до 10 -15 минут. Отбор проб и титрование необходимо проводить до совпадения двух последних результатов, что означает достижение равновесного состояния.

Кинетические опыты проводят при двух температурах, различающихся между собой минимум на 10⁰С.

Порядок выполнения расчетов

При расчете кинетических параметров реакции (145) по уравнениям (31) и (32) необходимо учитывать, что количество этанола, прореагировавшего к моменту равновесия, пропорционально разности ($V_0 - V_\infty$), а к текущему моменту времени – ($V_0 - V_t$). V_0 – объем раствора NaOH, пошедший на титрование пробы реакционной смеси в начале реакции; V_t – объем раствора NaOH, пошедший на титрование пробы в текущий момент времени t ; V_∞ - объем раствора NaOH, пошедший на титрование пробы при достижении равновесия.

Тогда сумму констант скорости прямой и обратной стадий можно выразить уравнением:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0 - V_\infty}{V_t - V_\infty} . \quad (146)$$

Определив среднее значение суммы констант из нескольких, рассчитанных для различных моментов времени реакции, и их отношение по уравнению:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{V_0 - V_\infty}{V_\infty} = K_c , \quad (147)$$

можно найти числовые значения констант k_1 и k_2 в отдельности.

Энергии активации прямой и обратной стадий реакции рассчитывают по уравнению (65), используя соответствующие константы скоростей, полученные для различных температур. Разность значений энергий активаций прямой и обратной стадий равна тепловому эффекту реакции. Необходимо отметить, что числовое значение последнего является весьма приближенной величиной, так как погрешности определения констант скоростей и энергий активации велики.

Контрольные вопросы к лабораторным работам

1. Что называется скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит? В чем отличие записи $\frac{dn_B}{V \cdot dt}$ от $\frac{dC_B}{dt}$?
2. Сформулируйте кинетический закон действующих масс. В каких случаях он не соблюдается? Каков физический смысл константы скорости реакции? Какова ее размерность?
3. Что такое частный и общий порядки реакции, молекулярность? В каких случаях порядок и молекулярность совпадают?
4. Каким образом на основании экспериментальных данных можно вычислить истинную и среднюю скорости реакции?
5. Что подразумевают под термином «реакция псевдопервого порядка»?
6. Запишите кинетическое уравнение для односторонней реакции первого порядка в дифференциальной и интегральной формах.
7. Каким образом на основании опытных данных для реакции первого порядка можно определить константу скорости?
8. В чем заключается «метод изоляции» Оствальда? Для каких целей он используется?
9. Как зависит константа скорости реакции от температуры? Почему?

10. Что такое энергия активации химической реакции? Каким образом она определяется на основании экспериментальных данных?
11. Почему при расчете константы скорости реакции разложения мурексида вместо концентраций можно использовать значения оптической плотности?
12. Как провести определение константы диссоциации слабой кислоты, исследуя кинетику реакции разложения мурексида?
13. В растворе какой кислоты скорость реакции разложения мурексида будет больше при одинаковых концентрациях и температуре: муравьиной ($K_{\text{дис}}=1,77 \cdot 10^{-4}$), уксусной ($K_{\text{дис}}=1,75 \cdot 10^{-5}$), бензойной ($K_{\text{дис}}=6,3 \cdot 10^{-5}$), дихлоруксусной ($K_{\text{дис}}=3,32 \cdot 10^{-2}$), $K_{\text{дис}}$ – константа диссоциации?
14. Каким образом можно доказать, что реакция разложения мурексида имеет первый порядок по концентрации мурексида?
15. Почему при изучении кинетики омыления этилацетата можно пользоваться потенциометрическим методом измерения pH?
16. От каких факторов зависит условная константа скорости реакции омыления этилацетата?
17. Каким образом можно определить числовое значение $k_{\text{усл}}$ реакции омыления этилацетата по зависимости pH реакционной смеси от времени?
18. Каким образом можно определить порядок реакции омыления этилацетата по концентрации этилацетата?
19. В чем заключается сущность гомогенного окислительно-восстановительного катализа?
20. Сформулируйте основные положения теории гомогенно-каталитических реакций Шпитальского.
21. Что такое лимитирующая стадия сложной реакции? Какая стадия является лимитирующей в процессе разложения пероксида водорода?
22. Что такое «квазиравновесная» стадия? Как получить уравнение для скорости гомогенно-каталитического разложения пероксида водорода из условия «квазиравновесия»?

23. В чем заключается сущность метода квазистационарных концентраций Боденштейна? Как вывести уравнение для скорости гомогенно-каталитического разложения пероксида водорода из условия «квазистационарности»?
24. Каким образом произвести экспериментальную проверку общего кинетического уравнения для гомогенно-каталитического разложения пероксида водорода?
25. Почему при изменении температуры происходит изменение порядка реакции по концентрации пероксида водорода?
26. Как проверить герметичность установки для изучения кинетики разложения пероксида водорода?
27. Каким образом в кинетических уравнениях для реакции разложения пероксида водорода для определения порядка реакции и константы скорости можно использовать объем выделяющегося кислорода?
28. Запишите кинетические уравнения для обратимой реакции этерификации, протекающей при эквивалентных количествах реагентов и при избытке спирта и воды.
29. Получите кинетическое уравнение для расчета суммы констант прямой и обратной стадий обратимой мономолекулярной реакции.
30. Получите кинетическое уравнение для расчета отношения констант прямой и обратной стадий обратимой мономолекулярной реакции.
31. Каким образом для расчета кинетических параметров обратимой реакции этерификации вместо концентраций можно использовать объемы едкого натра, идущие на титрование кислоты?
32. Изобразите энергетические профили хода экзотермической и эндотермической реакций, укажите на них энергии активации прямой и обратной стадий, тепловые эффекты реакции.

Список литературы

1. Физическая химия / под ред. К.С.Краснова. - М.: Высшая школа, 2001, Т.2.- 320 с.
2. Кнорре, Д.Г. Курс химической кинетики / Д.Г. Кнорре, Н.М. Эмануэль. -М.: Высш. шк., 1974.- 400 с.
3. Лебедев, В.П. Химическая кинетика и катализ / В.П.Лебедев, Г.М. Панченков. - М.: Химия, 1985.- 590 с.
4. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В.Кудряшов, Г.С. Каретников. - М.: Высш. шк., 1991.- 528 с.
5. Практикум по физической химии / под ред. В.В.Буданова, Н.К.Воробьева. - М.: Химия, 1986.- 352 с.
6. Методические указания к лабораторной работе «Изучение кинетики омыления этилацетата в щелочной среде» / сост.: Г.Ф.Титова, О.К.Шебанова; Иван. хим.-технол. ин-т. - Иваново, 1986.- 24 с.
7. Методические указания к лабораторной работе «Кинетика гомогенно-каталитического разложения пероксида водорода» / сост.: А.А.Трофименко; Иван. хим.-технол. ин-т. - Иваново, 1989.- 24 с.
8. Краткий справочник физико – химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Изд.10-е; испр. и доп. – СПб.: Иван Федоров, 2003. - 240 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Теоретическая часть	
Основные понятия химической кинетики	4
Кинетические закономерности простых односторонних реакций	7
Методы определения порядков реакций	9
Кинетические закономерности сложных реакций	14
Метод квазистационарных концентраций Боденштейна	18
Зависимость скорости реакции от температуры	20
Теория активных столкновений	22
Теория активированного комплекса	25
Кинетика ионных реакций в растворах	26
Примеры решения типовых задач	29
Многовариантные задачи	36
Лабораторные работы	
Лабораторная работа №1. Изучение кинетики реакции омыления этилацетата в щелочной среде	43
Лабораторная работа №2. Изучение кинетики гомогенно-каталитического разложения пероксида водорода	48
Лабораторная работа №3. Изучение кинетики реакции разложения мурексида в кислой среде	58
Лабораторная работа №4. Изучение кинетики реакции этерификации	61
Контрольные вопросы к лабораторным работам	63
Список литературы	66

Учебное издание

Учебное издание

Поленов Юрий Владимирович

Егорова Елена Владимировна

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие

Редактор В.Л.Родичева

Подписано в печать 25.03 .2010. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 3,83. Уч.-изд. л. 4,39. Тираж 300 экз. Заказ ***

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7