

ЛЕКЦИЯ № 6

Методика решения задач по физической химии (2)

Задачи по кинетике

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий химическую реакцию как процесс, протекающий во времени, механизм этого процесса, зависимость скорости реакции от условий ее осуществления.

Скорость химической реакции, протекающей в газовой фазе или в растворе, – изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Как правило, берется молярная концентрации и время в секундах. Тогда размерность скорости химической реакции – моль/(л·с).

Различают среднюю и истинную скорости химической реакции. В реакции $2A + B = 3C$ **средняя скорость** реакции для интервала времени $t_2 - t_1$ будет равна:

$$v_{\text{ср}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} \right) = - \left(\frac{\Delta c_B}{\Delta \tau} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta c_C}{\Delta \tau} \right). \quad (1)$$

Поскольку вещества А и В расходуются в результате взаимодействия, изменение их концентрации во времени будет отрицательным, поэтому в уравнении для средней скорости реакции, выраженной через концентрации веществ А и В, будет стоять знак минус.

В уравнении (1) принято ставить знак минус, если скорость реакции рассчитывается по изменению концентраций исходных веществ, при расчетах по изменению концентраций продуктов реакции – знак плюс.

Истинная скорость реакции – предел выражения $\frac{\Delta c}{\Delta \tau}$ при $\Delta \tau \rightarrow 0$, стремящемся к 0:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{1}{n} \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \pm \frac{1}{n} \cdot \frac{dc}{d\tau}, \quad (2)$$

где n – это стехиометрический коэффициент перед соответствующим веществом, c – изменение концентрации соответствующего вещества (моль/л), τ – изменение времени (с, мин., ч и т.д.). Знак « \pm » ставится в том случае, когда изменение c отрицательно, т.е. расчет скорости реакции ведется по изменению концентрации исходного вещества.

Истинная скорость химической реакции в определенный момент времени (t) есть первая производная от концентрации по времени.

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (если среди реагентов имеются газы). Присутствие катализатора также влияет на скорость протекания реакции.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации

Зависимость скорости химической реакции от концентрации выражается **основным законом химической кинетики – законом действующих масс**: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (c_i) в некоторых степенях (n_i), определяемых экспериментально.

$$v = k \prod_i c_i^{n_i}. \quad (3)$$

Уравнение (3) называют также **кинетическим уравнением химической реакции**.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (3) называется *константой скорости* химической реакции, а n_i – экспериментально определяемый показатель степени при концентрации i -го компонента – *порядком реакции по компоненту i* . Сумма всех показателей степеней ($\sum n_i$) называется суммарным порядком, или просто порядком реакции. Порядок реакции может быть целым, дробным, положительным, отрицательным, в том числе и нулем.

Для реакции $2A + B = 3C$ закон действующих масс имеет вид:

$$v_{\text{исм}} = kc_A^2c_B, \quad (5)$$

если реакция протекает так, как она записана, т.е. представляет собой *элементарный акт*. В общем случае для этой реакции выражение закона действующих масс будет иметь вид:

$$v_{\text{исм}} = kc_A^m c_B^n. \quad (6)$$

Если реакция разбивается на несколько стадий (элементарных актов), скорость всего процесса определяется наиболее медленной из них (если стадии последовательные) или наиболее быстрой (если стадии параллельные). Стадия, определяющая скорость всего процесса, называется *лимитирующей*.

В уравнениях (3) – (5) k (константа скорости химической реакции) численно равна скорости химической реакции, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно единице.

Такая зависимость скорости химической реакции от концентрации будет справедлива только для гомогенных реакций, протекающих в жидкой или газообразной фазах. В этом случае реакция идет во всем объеме. Если реакция протекает с участием твердых веществ, скорость реакции будет зависеть также от размера и характера поверхности, на которой происходит реакция. Скорости реакции в гетерогенных системах определить значительно сложнее.

В химической кинетике реакции классифицируют по *молекулярности*, т.е. по числу частиц, участвующих в элементарном акте химического превращения (моно-, би- и тримолекулярные реакции, см. таблицу), и *по порядку кинетического уравнения* (порядку реакции) – сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ.

Таблица

Примеры, иллюстрирующие молекулярность реакции

Молекулярность	Пример в общем виде	Пример конкретной реакции
1	$A = 2B$	$I_2 = 2I(\text{ат.})$
2	$2A = B$	$2I(\text{ат.}) = I_2$
3	$2A + B = 2C$	$2I(\text{ат.}) + H_2(\text{г.}) = 2HI(\text{г.})$

Молекулярность более трех практически не имеет места из-за очень малой вероятности одновременного результативного столкновения более чем трех частиц.

Общий порядок реакции можно определить по размерности константы скорости химической реакции. Для реакции n -го порядка:

$$v = kc^n,$$

$$k = \frac{v}{c^n}, \quad k = \left\{ \frac{\text{моль} / (\text{л} \cdot \text{с})}{(\text{моль} / \text{л})^n} = \frac{\text{л}^{n-1}}{\text{моль}^{n-1} \cdot \text{с}} \right\}.$$

Напомним, что истинная скорость реакции – это первая производная от концентрации по времени. Для реакции первого порядка:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc. \quad (6)$$

После решения дифференциального уравнения получается уравнение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k\tau. \quad (7)$$

Выразим из него константу скорости:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (8)$$

где c_0 – исходная концентрация вещества, по которому определяется порядок реакции, c – концентрация вещества в момент времени τ , а k – константа скорости данной реакции. Время, за которое прореагирует половина вещества ($c = c_0/2$), называется временем полупревращения, или периодом полураспада ($T_{1/2}$). Если $c = c_0/2$ и $\tau = T_{1/2}$, то

$$\ln 2 = kT_{1/2}, \quad \text{а} \quad k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}.$$

подставляя выражение для k в уравнение (7), получим уравнение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = \frac{\tau}{T_{1/2}} \ln 2. \quad (9)$$

Задача 1.

В гомогенной системе протекает одностадийная (элементарная) реакция: $2A + B = C$. Напишите кинетическое уравнение реакции, укажите общий порядок реакции и порядки по каждому из реагирующих веществ.

Р е ш е н и е

Кинетическое уравнение реакции:

$$v = kc_A^2c_B;$$

порядок реакции $2 + 1 = 3$;

порядок по веществу А равен двум, по В равен единице.

Задача 2.

В ходе элементарной реакции $A + 2B = AB_2$ (при неизменной концентрации А) повышение концентрации вещества В в два раза вызвало возрастание скорости реакции в 3,2 раза. Чему равен порядок реакции по веществу В?

Р е ш е н и е

$$v = 3,2v_0;$$

$$\frac{v}{v_0} = \frac{kc_A^m(2c_B)^n}{kc_A^m c_B^n} = 3,2; \quad 2^n = 3,2.$$

Отсюда $n = 1,68$.

Задача 3.

В некоторой химической реакции первого порядка начальная концентрация исходного вещества составляла 0,48 моль/л, а через 15 мин. составила 0,11 моль/л. Вычислите константу скорости реакции.

Р е ш е н и е

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{15} \ln \frac{0,48}{0,11} = 0,0982 \text{ мин}^{-1}.$$

Задача 4.

Чему равна размерность константы скорости реакции второго порядка?

Р е ш е н и е

$$v = kc^2.$$

Отсюда

$$k = \frac{v}{c^2} = \left\{ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \cdot \frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2} = \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}} \right\}.$$

Задача 5.

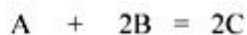
Для одностадийной (элементарной) реакции $A + 2B = 2C$ начальные концентрации веществ А, В и С соответственно равны (моль/л): 0,1; 0,18 и 0. Через 10 с после начала реакции концентрация вещества А стала 0,02 моль/л. Константа скорости прямой реакции равна 1,2.

Определите:

- 1) среднюю скорость прямой реакции через концентрацию вещества А;
- 2) среднюю скорость прямой реакции через концентрацию вещества С;
- 3) истинную скорость прямой реакции в начальный момент времени;
- 4) истинную скорость прямой реакции через 10 с после начала реакции;
- 5) порядок прямой реакции;
- 6) размерность константы скорости прямой реакции.

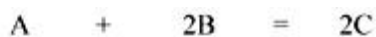
Р е ш е н и е

Запишем уравнение реакции и под ним таблицу, в которую занесем данные задачи.



Было, моль/л	0,1	0,18	0
Прореагировало, моль/л	?	?	?
Осталось/образовалось, моль/л	0,02	?	?

Если через 10 с концентрация вещества А стала 0,02 моль/л, то в реакцию вступило $0,1 - 0,02 = 0,08$ (моль/л) вещества А. Согласно стехиометрии процесса с 1 моль А реагирует 2 моль В и при этом получается 2 моль С. Следовательно, можно заполнить таблицу под уравнением реакции следующим образом:



Было, моль/л	0,1	0,18	0
Прореагировало, моль/л	$0,1 - 0,02 = 0,08$	$0,08 \cdot 2 = 0,16$	
Осталось/образовалось, моль/л	0,02	$0,18 - 0,16 = 0,02$	$0,08 \cdot 2 = 0,16$

$$1) v_{\text{ср}} = -\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} = -\frac{-0,08(\text{моль/л})}{10 \text{ с}} = 0,008 \text{ моль / (л} \cdot \text{с)}.$$

$$2) v_{\text{ср}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta c_C}{\Delta \tau} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,16(\text{моль/л})}{10 \text{ с}} = 0,008 \text{ моль / (л} \cdot \text{с)}.$$

$$3) v_{\text{ист1}} = k c_A c_B^2 = 1,2 \cdot 0,1 \cdot 0,18^2 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}.$$

$$4) v_{\text{ист2}} = k c_A c_B^2 = 1,2 \cdot 0,02 \cdot 0,02^2 = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}.$$

5) Порядок прямой реакции: $1 + 2 = 3$.

6) Константа скорости обратной реакции имеет размерность:

$$k_{\text{обр}} = \frac{v}{c^3} = \left\{ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \cdot \frac{\text{Л}^3}{\text{МОЛЬ}^3} = \frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}} \right\}.$$

Задача 6.

В таблице представлены результаты исследования кинетики гипотетической реакции $3A + B \rightarrow 2C + 2D$ (при постоянной температуре):

№ эксперимента	Исходная концентрация, моль/л		Начальная скорость, моль/(л·с)
	компонент А	компонент В	
1	0,02	0,02	0,04
2	0,04	0,02	0,16
3	0,02	0,04	0,04

Определите порядок реакции по веществу А и по веществу В и вычислите значение константы скорости реакции.

Решение

Запишем кинетическое уравнение:

$$v = k c_A^m c_B^n.$$

В кинетике есть следующий метод определения порядка реакции: проводят ряд экспериментов по измерению начальной скорости, поддерживая концентрации всех компонентов кроме одного постоянной. В следующей серии опытов изменяется концентрация другого компонента. Из таблицы видно, что в опытах (1) и (3) концентрация вещества А была постоянной, а изменялась концентрация вещества В. Составим систему кинетических уравнений для этих опытов:

$$\begin{cases} 0,04 = k \cdot 0,02^m \cdot 0,02^n \\ 0,04 = k \cdot 0,02^m \cdot 0,04^n. \end{cases}$$

Поделив почленно второе уравнение на первое, получаем $1 = 2^n$, следовательно, $n = 0$.

В опытах (1) и (2) постоянной остается концентрация вещества В, а изменяется концентрация вещества А. Система кинетических уравнений для этих опытов с учетом найденного выше порядка n (напомним, что возведение любого числа в нулевую степень обращает число в единицу) следующая:

$$\begin{cases} 0,04 = k \cdot 0,02^m \cdot 1 \\ 0,16 = k \cdot 0,04^m \cdot 1. \end{cases}$$

Откуда $m = 2$.

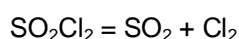
Рассчитаем значение k , подставив полученные значения m и n в любое из кинетических уравнений:

$$0,04 = k \cdot 0,02^2 \cdot 0,02^0,$$

$$k = \frac{0,04}{0,02^2} = 100 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Задача 7.

Реакция:



описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константа скорости реакции при 293 К составляет $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте:

1) какое потребуется время, чтобы концентрация SO_2Cl_2 в реакционной смеси уменьшилась в 2 раза по сравнению с исходной?

2) Во сколько раз уменьшится концентрация SO_2Cl_2 через 5 мин. после начала реакции?

Р е ш е н и е

Для реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

1) Если $c = c_0/2$, то

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_0/2} = \frac{1}{2,2 \cdot 10^{-5}} \ln 2 = 3,15 \cdot 10^4 \text{ с} = T_{1/2}$$

2) Пусть через 5 мин. исходная концентрация уменьшится в x раз, тогда $c = c_0/x$.

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0/x} = \frac{1}{\tau} \ln x,$$

$$\ln x = k \tau = 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 60 = 6,6 \cdot 10^{-3};$$

$x = 1,0007$ раз, т.е. концентрация SO_2Cl_2 практически не изменится, ведь время полупревращения составляет 8,75 часа.

Если в реакции принимают участие **газообразные** вещества, то **скорость химической реакции зависит от давления**. Давление изменяет концентрации газообразных веществ, т.к. газы легко сжимаются. При увеличении давления в n раз концентрация газа увеличивается в n раз. Твердые и жидкие вещества практически не сжимаемы, поэтому давление не влияет на скорость химической реакции, если все исходные вещества находятся в конденсированной фазе.

Задача 8.

Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость химической реакции $\text{A (тв.)} + 2\text{B (г.)} = 2\text{C (тв.)}$ при увеличении давления в два раза, если кинетическое уравнение этой реакции:

$$v = k c_{\text{B}}^2.$$

Р е ш е н и е

Среди исходных веществ только вещество В является газообразным. При увеличении давления в два раза вдвое увеличится и концентрация вещества В:

$$v_1 = k c_{\text{B}}^2,$$

$$v_2 = k (2c_{\text{B}})^2 = 4k c_{\text{B}}^2 = 4v_1.$$

Таким образом, скорость реакции увеличится в 4 раза.

Зависимость скорости химической реакции от температуры

Зависимость скорости реакции от температуры описывается **правилом Вант-Гоффа**, найденным эмпирически:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6)$$

где v_1 – скорость реакции при температуре T_1 , v_2 – скорость реакции при температуре T_2 , γ – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), для большинства химических реакций лежащий в интервале 2–4.

При повышении температуры увеличивается доля активных частиц^{*}, и, как следствие, увеличивается скорость химической реакции. Константа скорости химической реакции не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры. Эту зависимость достаточно точно определяет **уравнение Аррениуса**:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (7)$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; E_a – энергия активации процесса (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная

($8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$); T – температура, К.

Энергия активации – это минимальная избыточная (по отношению к средней энергии системы) энергия, необходимая для начала реакции.

При изменении температуры (при неизменных концентрациях) скорость реакции изменяется пропорционально изменению константы скорости:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2 c_A^m c_B^n}{k_1 c_A^m c_B^n}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Чем больше скорость реакции, тем меньше время ее протекания, поэтому можно записать следующее соотношение:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}.$$

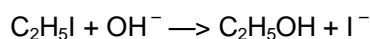
Эти соотношения пригодятся для решения задач.

Правило Вант-Гоффа применимо в ограниченных интервалах температур^{**}. Уравнение Аррениуса более универсально.

Задача 9. (Региональный (III) этап, 2004 г., 11-й класс.)

*Для того чтобы между людьми
завязалась дружба,
надо много душевного труда.*

Температурный коэффициент Вант-Гоффа для реакции:



в температурном интервале 25–60 °С равен 3,0.

1. Как изменяется скорость (константа скорости) химической реакции при увеличении температуры?
2. Какова причина такого изменения скорости?
3. Напишите математические уравнения, показывающие зависимость скорости (константы скорости) химической реакции от температуры (уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса). Какое из этих уравнений универсальней, т.е. работает в большем интервале температур?
4. Во сколько раз изменится константа скорости реакции при возрастании температуры с 25 °С до 60 °С?
5. Рассчитайте энергию активации приведенной реакции.

Р е ш е н и е

1. При увеличении температуры константа скорости химической реакции, а значит и ее скорость, увеличиваются.
2. Очень часто в качестве причины, увеличивающей скорость химической реакции при увеличении температуры, называют увеличение числа столкновений молекул. Этот фактор действительно имеет место, но он крайне незначителен (например, при увеличении температуры с 300 К до 310 К число столкновений увеличивается на 2%). Прочитайте эпиграф. Это натолкнет вас на мысль, что для совершения любого процесса необходима энергия выше, чем обычная, средняя энергия. Для того чтобы молекулы прореагировали друг с другом, им недостаточно просто столкнуться. Необходимым условием является наличие у них минимальной дополнительной энергии для этого взаимодействия. Такие молекулы называют «активными». Поэтому правильным ответом на этот вопрос является следующий: скорость химической реакции увеличивается при увеличении температуры, т.к. при этом увеличивается число (или доля) молекул, обладающих энергией, достаточной для их взаимодействия.
3. Уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_1 и v_2 – скорости, а k_1 и k_2 – константы скоростей реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a / RT},$$

где k – константа скорости реакции при температуре T (К); e – основание натурального логарифма, равное 2,7183; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; E_a – энергия активации реакции (минимальная, по сравнению со средней, избыточная энергия молекул, необходимая для их взаимодействия).

Уравнение Аррениуса более универсально.

$$4. \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{\frac{60 - 25}{10}} = 3^{3,5} = 46,8,$$

т.е. константа скорости при увеличении температуры возрастет в 46,8 раз.

5. Запишем два уравнения Аррениуса для двух температур:

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{-E_a/RT_1} \\ k_2 = Ae^{-E_a/RT_2} \end{cases}$$

Такую систему уравнений можно решить следующим образом: поделим второе уравнение на первое и прологарифмируем полученное выражение.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-E_a/RT_2}}{Ae^{-E_a/RT_1}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)},$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right),$$

$$E_a = \frac{T_2 \cdot T_1 \cdot R}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1},$$

$$E_a = \frac{298 \cdot 333 \cdot 8,314}{(333 - 298)} \cdot \ln 46,8 = 90\,600 \text{ Дж/моль.}$$

Задача 10. (Заключительный этап, 2008 г., 10-й класс.)

Реакция... образования HCl из H₂ + Cl₂ занимает особое место в истории развития цепной теории. Лауреат Нобелевской премии по химии, академик Н.Н. Семенов

Приводим реакцию к порядку

Реакция H₂ + Cl₂ идет по радикально-цепному механизму. Ее может инициировать синий или ультрафиолетовый свет (разрывается связь Cl–Cl, E_{дисс} = 242 кДж/моль) или нагревание (разрывается та же связь, т.к. для связи H–H E_{дисс} = 436 кДж/моль). При малой скорости инициирования реакция идет спокойно. При этом, в соответствии с принципом стационарности Боденштейна, скорость изменения концентрации всех активных частиц (их концентрация пренебрежимо мала по сравнению с H₂ и Cl₂) можно приравнять к нулю, т.е. суммарная скорость их образования равна суммарной скорости расщедования.

В о п р о с ы.

1. Запишите полный механизм термической реакции (реакции инициирования, продолжения и обрыва цепи) в предположении, что обрыв цепей происходит в результате рекомбинации атомов хлора.

Указание: обозначьте константы скорости реакций инициирования и обрыва цепи соответственно k_{ин} и k_{обр}, а константы скорости двух реакций продолжения цепи соответственно k₁ и k₂.

2. Используя принцип стационарности, докажете, что скорости двух реакций продолжения цепи с константами скорости k₁ и k₂ равны друг другу, а скорость стадии инициирования равна скорости стадии обрыва цепи.

3. Обе стадии продолжения цепи – элементарные реакции, константы скорости которых определяются уравнением Аррениуса:

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right),$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

где $A_1 = A_2 = 10^{11}$ л/(моль·с), $E_1 = 25$ кДж/моль, $E_2 = 2$ кДж/моль. Исходя из этих значений, докажите, что обрыв цепей происходит почти исключительно на атомах хлора.

Указание: состав исходной смеси 1:1; $T = 200$ °C; $R = 8,31$ Дж/(моль·K); $\exp(x) = e^x = 10^{0,434x}$.

4. Выведите кинетическое уравнение, т.е. зависимость скорости образования HCl от концентраций исходных веществ – H₂ и Cl₂. Определите частные порядки реакции по H₂ и Cl₂, т.е. степени x и y в уравнении $v = k_{\text{эфф}} [\text{H}_2]^x [\text{Cl}_2]^y$ и полный порядок реакции $n = x + y$.

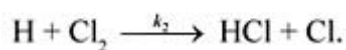
Р е ш е н и е

1. Механизм реакции таков***:

Инициирование:



Две реакции продолжения цепи:



Обрыв цепи:****



2. Скорость изменения концентрации атомов H (они образуются на первой стадии продолжения цепи и расходятся на второй стадии):

$$v_{\text{H}} = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0.$$

Квадратными скобками обозначены концентрации; в данном случае вместо них можно использовать и парциальные давления газов. Отсюда:

$$k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = k_2[\text{H}][\text{Cl}_2], \text{ т.е. } v_1 = v_2.$$

Это типично для всех цепных реакций в стационарном режиме. Аналогично из принципа стационарности по атомам Cl получаем, что:

$$v_{\text{Cl}} = 2k_{\text{ин}}[\text{Cl}_2] - k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0.$$

Откуда:

$$k_{\text{ин}}[\text{Cl}_2] = k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2[\text{M}].$$

3. Из равенства скоростей двух реакций продолжения цепи следует, что

$$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{H}]} = \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) = \exp\left(\frac{23\,000}{8,31 \cdot 473}\right) \approx 350.$$

Концентрация атомов хлора в сотни раз превышает концентрацию атомов водорода. Поэтому обрыв цепей в результате реакции $\text{Cl} + \text{H} + \text{M} = \text{HCl} + \text{M}$ в сотни раз менее вероятен, а в результате реакции $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ практически невероятен.

4. Запишем выражение для скорости образования продукта реакции (молекулы HCl образуются на обеих стадиях продолжения цепи):

$$v_{\text{HCl}} = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] = 2k_1[\text{Cl}][\text{H}_2].$$

Выражение для концентрации атомов хлора получаем из равенства $k_{\text{ин}}[\text{Cl}_2] = k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2[\text{M}]$:

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}[\text{Cl}_2]}{k_{\text{обр}}[\text{M}]}}.$$

Окончательное уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} v_{\text{HCl}} &= 2k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = 2k_1 \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}[\text{Cl}_2]}{k_{\text{обр}}[\text{M}]}}[\text{H}_2] = \\ &= k_{\text{эфф}}[\text{Cl}_2]^{0.5}[\text{H}_2], \end{aligned}$$

где $k_{\text{эфф}} = 2k_1 \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обр}}[\text{M}]}}$ – определяемая из эксперимента константа скорости при $[\text{M}] = \text{const}$.

Порядок реакции по водороду – 1, по хлору – 0,5, полный порядок реакции – 1,5.

Зависимость скорости химической реакции от присутствия катализатора

Скорость химической реакции существенно изменяется в присутствии **катализатора**.

Катализ (от греч. *katalysis* – разрушение), изменение скорости химической реакции при воздействии веществ (катализаторов), которые участвуют в реакции, но не входят в состав продуктов. Катализатор не находится в стехиометрических отношениях с продуктами и регенерируется после каждого цикла превращения реагентов в продукты. Как правило, термин «катализ» относят к ускорению реакции; вещества, замедляющие реакцию, называются *ингибиторами*. Каталитическое действие на реакцию могут оказывать образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества или продукты (*автокатализ*).

Задача 11. (Вступительный экзамен по химии, факультет фундаментальной медицины МГУ, 1999 г.)

Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль, а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается до значения 53 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 20 °С?

Р е ш е н и е

Составим систему:

$$\begin{cases} k_1 = A e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \\ k_2 = A e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}. \end{cases}$$

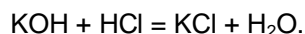
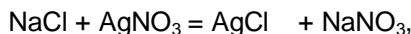
Решим ее:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}} = e^{\frac{80\,000 - 53\,000}{8,31 \cdot 293}} = e^{11,1} = 66\,171.$$

Скорость реакции при введении катализатора увеличится в $e^{11,1}$ раз.

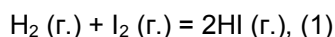
Задачи на химическое равновесие

Химические реакции классифицируются на обратимые и необратимые. *Необратимыми* называются химические реакции, в которых все исходные вещества целиком превращаются в продукты реакции. Это происходит, если продукты выводятся из сферы реакции. Практически необратимыми являются реакции, в результате которых выделяется осадок, газ или образуется малодиссоциирующее соединение:

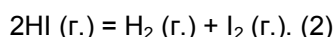


Во время химической реакции по мере накопления продуктов могут создаваться условия для протекания реакции в противоположном направлении. Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются *обратимыми*.

Например, при 200 °С происходит и взаимодействие паров йода с водородом:

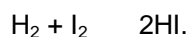


и разложение HI на H₂ и I₂:



В этих условиях не будет ни полного разложения HI по реакции (2), ни полного образования йодоводорода по реакции (1).

В уравнениях обратимых реакций принято вместо знака равенства ставить стрелки « \rightleftharpoons », объединяя тем самым две реакции в одно уравнение:



Реакцию (1) называют *прямой*, реакцию (2) – *обратной*.

В обратимых реакциях скорость прямой реакции вначале имеет максимальное значение, а затем уменьшается из-за уменьшения концентраций исходных веществ. И наоборот, скорость обратной реакции вначале минимальна, а по мере накопления продуктов прямой реакции она увеличивается, т.к. продукты прямой реакции являются исходными веществами для обратной реакции. Наконец наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными – с течением времени не происходит изменения количеств исходных веществ и продуктов реакции в реакционной смеси.

Такое состояние называется *химическим равновесием*.

В общем виде уравнение обратимой химической реакции имеет вид:



Количественно равновесие описывается значением константы равновесия:

$$K = \frac{[c_C]^p [c_D]^q}{[c_A]^m [c_B]^n}, (1)$$

где K – константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации.

В выражении для константы равновесия стоят концентрации веществ, которые устанавливаются при равновесии – равновесные концентрации; p, q, m, n – соответствующие стехиометрические коэффициенты. Значение константы равновесия постоянно при данной температуре. Зная начальные концентрации веществ, можно рассчитать равновесный состав смеси.

В случае гетерогенных реакций в выражении константы равновесия учитываются лишь концентрации газообразных веществ (или только растворенных веществ для реакций в растворах).

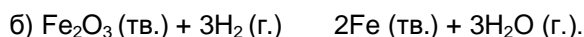
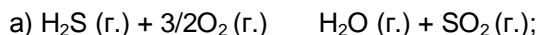
Константа равновесия характеризует выход прямой реакции.

При $K \gg 1$, $[c_C]^p [c_D]^q \gg [c_A]^n [c_B]^m$, выход реакции практически равен 100%.

При $K \ll 1$, $[c_A]^n [c_B]^m \gg [c_C]^p [c_D]^q$, выход реакции практически равен нулю.

Задача 12.

Запишите выражения для констант равновесия химических реакций:



Р е ш е н и е

$$\text{а) } K = \frac{[\text{SO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]^{3/2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}; \quad \text{б) } K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}.$$

Задача 13.

Вычислить константу равновесия обратимой химической реакции, протекающей в гомогенной системе: $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, если равновесные концентрации А, В и С соответственно равны (моль/л) – 0,3; 1,1; 2,1.

Р е ш е н и е

$$K = \frac{[c_C]}{[c_A][c_B]^2} = \frac{2,1}{0,3 \cdot 1,1^2} = 5,79.$$

Задача 14.

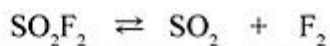
В реакционный сосуд объемом 2 л поместили 0,8 моль SO_2F_2 , 0,2 моль SO_2 и 0,2 моль F_2 . Через некоторое время в сосуде установилось равновесие:



Константа равновесия при условиях опыта равна 4. Вычислить равновесные концентрации реагентов.

Р е ш е н и е

Обратим внимание на условие задачи, а именно на объем реакционного сосуда. Следовательно, исходные концентрации реагентов соответственно равны (моль/л): $c(\text{SO}_2\text{F}_2) = 0,8/2 = 0,4$ моль/л; $c(\text{SO}_2) = c(\text{F}_2) = 0,2/2 = 0,1$ моль/л. Пусть к моменту равновесия разложилось x моль/л SO_2F_2 . Тогда образовалось по x моль фтора и оксида серы:



Было, моль/л	0,4	0,1	0,1
Прореагировало, моль/л	x		
Осталось/образовалось на момент равновесия, моль/л	0,4 - x	0,1 + x	0,1 + x

$$K = \frac{[\text{SO}_2][\text{F}_2]}{[\text{SO}_2\text{F}_2]} = \frac{(0,1+x)(0,1+x)}{(0,4-x)} = 4.$$

Решая квадратное уравнение:

$$x^2 + 1,2x - 0,39 = 0,$$

получаем:

$$x_{1,2} = -0,6 \pm \sqrt{0,36 + 0,39} = -0,6 \pm 0,866,$$

$$x_1 = 0,266, x_2 = -1,466.$$

Отрицательный корень уравнения отбрасываем.

$$x = 0,27 \text{ (моль/л)}.$$

Отсюда: $[\text{SO}_2\text{F}_2] = 0,4 - 0,27 = 0,13$ моль/л; $[\text{SO}_2] = [\text{F}_2] = 0,1 + 0,27 = 0,37$ моль/л.

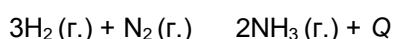
Смещение химического равновесия

Смещение химического равновесия подчиняется **принципу Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие (изменять концентрацию реагентов, температуру, давление), то равновесие смещается в сторону уменьшения этого воздействия до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равно внешнему воздействию. В этот момент система придет к *новому равновесию*.

Подчеркнем, что само состояние химического равновесия зависит от концентрации реагирующих веществ, давления (если в системе есть газы) и температуры. А константа равновесия как количественная характеристика химического равновесия зависит только от температуры.

Задача 15.

В каком направлении сместится равновесие в реакции



а) при увеличении концентрации азота или водорода;

б) при уменьшении концентрации аммиака;

в) при увеличении температуры;

г) при уменьшении давления?

Р е ш е н и е

а) Повышение концентрации любого из исходных веществ, согласно принципу Ле Шателье, должно вызвать процесс, стремящийся ослабить оказанное воздействие, т.е. привести к уменьшению концентрации азота или водорода. Равновесие смещается в сторону образования аммиака (прямая реакция).

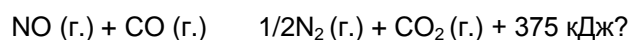
б) Уменьшение концентрации аммиака смещает равновесие в сторону его образования (прямая реакция).

в) Повышение температуры, согласно принципу Ле Шателье, должно вызвать эндотермическую, т.е. в данном случае обратную реакцию. Равновесие смещается в сторону разложения аммиака.

г) При уменьшении давления равновесие смещается в направлении процесса, в результате которого получается наибольшее число моль газообразных веществ (по стехиометрии 4 моль газов исходных веществ и 2 моль газов продуктов), равновесие сместится влево, в сторону разложения аммиака (обратная реакция).

Задача 16. (Заключительный (V) этап, 1981 г., 8-й класс.)

Какие изменения температуры (T) и давления (p) способствуют образованию CO_2 по реакции



(1) повышение T и повышение p ;

(2) повышение T и понижение p ;

(3) понижение T и повышение p ;

(4) понижение T и понижение p .

Р е ш е н и е

Подробное обоснование было дано в решении задачи 15. Правильный ответ (3).

* Частиц, обладающих запасом энергии, достаточным для осуществления химического процесса. Увеличение скорости с повышением температуры объясняется не увеличением количества столкновений молекул – это увеличение сравнительно невелико. Решающим фактором является увеличение числа активных молекул.

** Подробнее см.: Энциклопедия для детей. Т.17. Химия. М.: Аванта+, 2004.

*** Механизм цепных реакций см.: Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лукин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для вузов. М.: Экзамен, 2005, 480 с.

**** М – это инертная посторонняя частица, либо принимающая, либо снимающая возбуждение, т.е. способствующая обрыву или инициированию цепи соответственно.