

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков

**СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

Рекомендовано в качестве учебного пособия

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 541.124 (076)
ББК 24.54я73
К61

Колпакова Н.А.

К61

Сборник задач по химической кинетике / Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. — 280 с.

Пособие содержит более 40 примеров задач с решениями и более 400 задач для самостоятельного решения по разделам «Кинетика химических реакций» и «Катализ» в курсе физической химии.

Сборник предназначен для студентов химических специальностей вузов.

УДК 541.124 (076)
ББК 24.54я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГУ

Л.Н. Курина

Доктор химических наук, профессор ТГПУ

С.В. Ковалёва

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время в учебной литературе отсутствует сборник задач по химической кинетике, который удовлетворял бы требованиям организации как аудиторной, так и самостоятельной работы студентов по разделам физической химии «Кинетика химических реакций» и «Катализ» в технических вузах. Имеющийся в практике вузов «Сборник примеров и задач по физической химии» авторов Е.В. Киселевой, И.В. Кудряшова и Г.С. Каретникова [2] не вполне отвечает задачам обучения. В нем отсутствуют такие разделы, как кинетика реакций в открытых системах, кинетика твердофазных процессов, кинетика ферментативных реакций, вопросы кинетики гомогенного, ферментативного и гетерогенного катализа. Раздел «Адсорбция» практически не связан с кинетикой гетерогенных процессов и гетерогенным катализом. Недостаточно разработаны разделы методов определения порядков химических реакций, теорий кинетики.

Между тем, для многих магистрантов и студентов, обучающихся в технических вузах, требуется более углубленное изучение основных разделов кинетики химических реакций.

Главная цель пособия — показать будущим исследователям и инженерам-технологам, как следует применять теоретические знания при решении задач различной степени сложности. Научить студентов вдумчиво относиться к полученным опытным данным, правильно применять известные формулы и уравнения, привить навыки моделирования химических процессов. Особое внимание в сборнике обращено на размерность кинетических величин, рассмотрены соотношения между различными единицами измерения констант скоростей.

Данное учебное пособие написано по сценарию, который разработан в Томском политехническом университете. По этому сценарию ранее составлены и вышли в издательстве «Высшая школа» сборники задач по химической термодинамике и электрохимии. Мы руководствовались теоретическими основами разделов «Кинетика химических реакций» и «Катализ», которые изложены в базовом учебнике: А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко «Физическая химия» — М.: Высшая школа, 1973, 1999, 2000, 2001, 2003, 2006 гг. Однако мы нашли нужным вынести в предисловие к каждой главе некоторые основы теоретических вопросов, которые необходимо знать, чтобы решать задачи. Все это позволит студентам более глубоко разобраться в основах физической химии по разделам «Кинетика химических реакций» и «Катализ» и поможет при самостоятельном усвоении этих разделов курса физической химии.

Сборник состоит из одиннадцати глав, куда вошло более 400 задач по основным разделам кинетики химических реакций и катализу. В каждом параграфе дается краткий теоретический материал, в котором больше внимания уделяется тем специфическим вопросам, которые недостаточно подробно описаны в учебниках и учебных пособиях. После теоретического материала в каждой главе приведены примеры с решениями на основные расчетные формулы и основные типы задач.

Большое внимание при составлении сборника уделено соответствию расчетных упражнений современному уровню вычислительной техники, а также развитию навыков студентов работать со справочной литературой. Единицы величин приведены в СИ, обозначения основных величин даны в соответствии с требованиями ИЮПАК.

Раздел 2.2 — «Кинетика химических реакций в открытых системах» написан В.А. Колпаковым; раздел 3.2 — «Дифференциальные методы определения порядка реакции» написан С.В. Романенко; глава 8 — «Кинетика твердофазных реакций» написана Н.А. Колпаковой и А.Н. Дьяченко. Остальные главы написаны авторами совместно. Авторы выражают искреннюю благодарность профессору Томского государственного университета Л.Н. Куриной и профессору Северной государственной технологической академии А.С. Буйновскому за ценные замечания при просмотре рукописи.

Авторы

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Химическая кинетика — это наука о закономерностях протекания химических реакций во времени и механизме этих реакций.

1. Скоростью образования i -го компонента (скорость химической реакции по i -му веществу) (r_i) называется изменение количества этого вещества (числа молекул или количества молей) в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$r_i = \frac{1}{R} \frac{dn_i}{dt}, \quad (1.1)$$

где R — величина реакционного пространства, dn_i — изменение количества молей i -го компонента.

Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем ($R \equiv V$). Если реакция гетерогенная и протекает на границе фаз, то реакционным пространством является поверхность ($R \equiv S$).

Замкнутая (закрытая) система не обменивается веществом с окружающей средой, но может обмениваться энергией (теплотой и/или работой). Замкнутой системе в химической технологии соответствует прерывный процесс, например, в чанах или автоклавах, когда объем системы (V) во время реакции не меняется, при этом $c_i = \frac{n_i}{V}$. Тогда вместо (1.1) получим:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt}. \quad (1.2)$$

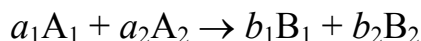
Выражение (1.2) справедливо только в частном случае гомогенных реакций при постоянном объеме. Если в реакции участвует несколько веществ, то скорость реакции можно выразить через концентрацию любого из них. Скорость реакции по компоненту может принимать как положительные, так и отрицательные значения, в зависимости от того является ли данный компонент исходным веществом или продуктом реакции.

2. Скорость реакции — это изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени в единице реакционного пространства (R), рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента (ν_i):

$$v = \frac{1}{\nu_i} r_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{R dt} = \frac{d\xi}{R dt}, \quad (1.3)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента в уравнении реакции, $d\xi$ — изменение химической переменной (величина пробега реакции). Для исходных веществ стехиометрические коэффициенты принимаются *отрицательными*, потому что концентрации этих веществ со временем в ходе реакции *убывают*. Таким образом, *скорость химической реакции всегда положительна*.

Изменения количеств всех веществ, участвующих в некоторой химической реакции, связаны через стехиометрические коэффициенты. Например, для реакции



изменение количеств реагентов будут

$$\frac{dn_{A_1}}{-a_1} = \frac{dn_{A_2}}{-a_2} = \frac{dn_{B_1}}{b_1} = \frac{dn_{B_2}}{b_2} = d\xi.$$

Тогда между скоростями образования и расходования реагентов будет существовать соотношение, определяемое видом химической реакции. Например, для рассматриваемой реакции это соотношение имеет вид:

$$\frac{1}{-a_1} \frac{dn_{A_1}}{V dt} = \frac{1}{-a_2} \frac{dn_{A_2}}{V dt} = \frac{1}{b_1} \frac{dn_{B_1}}{V dt} = \frac{1}{b_2} \frac{dn_{B_2}}{V dt} = \frac{d\xi}{V dt}. \quad (1.4)$$

Скорость реакции не зависит от выбора реагента, она всегда положительна, поэтому для исходных веществ $\left(\frac{dn_i}{dt} < 0\right)$ стехиометрический коэффициент нужно брать со знаком минус, а для продуктов реакции $\left(\frac{dn_i}{dt} > 0\right)$ — со знаком плюс.

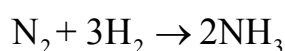
Выражение для скорости гомогенной реакции в закрытой системе ($R = V = \text{const}$) запишется¹ как

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}, \quad (1.5)$$

а для скорости гетерогенной реакции

$$v = \frac{1}{\nu_i S} \frac{dn_i}{dt}. \quad (1.6)$$

Например, для реакции



скорости реакции по веществам будут равны:

$$r_{\text{N}_2} = \frac{dn_{\text{N}_2}}{V dt}; \quad r_{\text{H}_2} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{V dt}; \quad r_{\text{NH}_3} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{V dt}. \quad (1.7)$$

Следовательно, скорость, измеренная по убыли водорода, не равна скорости, измеренной по убыли азота.

Скорость всей реакции связана со скоростями по веществам уравнением:

$$v = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{V dt} = -\frac{dn_{\text{H}_2}}{3V dt} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{2V dt}. \quad (1.8)$$

В случае протекания сложных химических реакций *скорость по веществу* — это алгебраическая сумма скоростей получения и расходования данного вещества на отдельных стадиях этого процесса (*принцип независимости протекания реакций*):

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_j \nu_{ij} v_j, \quad (1.9)$$

где r_i — скорость реакции по i -му веществу, v_j — скорость j -й стадии, ν_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й стадии.

Например, для реакции

¹ Во многих учебных изданиях молярную концентрацию обозначают квадратными скобками.



скорость по веществу В будет равна:

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = v_1 - v_2 + v_3. \quad (1.11)$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость можно определять через парциальные давления веществ.

В химической кинетике концентрацию чаще всего выражают в моль/дм³ или 1/см³ (число молекул в кубическом сантиметре). Время же может измеряться в любых единицах (с, мин, ч, столетия и др.). Для газовой фазы иногда используют единицы давления (Па, торр и атм). Поэтому, размерность скорости может быть записана как: моль/(дм³ · [время]), 1/(см³ · [время]) или Па/[время].

3. Системы, в которых имеет место материальный обмен с окружающей средой, называются *открытыми системами*. Большинство промышленных химических процессов осуществляется в открытых системах. В этом случае реакция проводится в реакторе непрерывного действия, в котором исходные вещества непрерывно подаются в реактор, а продукты реакции непрерывно выводятся из него.

Наиболее простыми типами открытых систем являются реактор идеального смешения и реактор идеального вытеснения. В *реакторе идеального смешения* непрерывно с определенной объемной скоростью v (м³/с) подается реакционная смесь. Одновременно реакционная смесь, содержащая продукты реакции, выводится из реактора. Как правило, скорость подачи реакционной смеси равна скорости вывода продуктов реакции из реактора. Принимается, что реакционная смесь в реакторе идеального смешения перемешивается настолько хорошо, что во всех точках реакционного пространства состав смеси практически одинаков.

В *реакторе идеального вытеснения* реакционная смесь движется так, что перемешивание вдоль реактора отсутствует (ламинарный поток), то есть некоторый элементарный объем движется как поршень в цилиндре. По мере продвижения этого элементарного объема через реактор идеального вытеснения в нем протекает соответствующая химическая реакция и концентрация реагентов изменяется.

4. *Механизм химической реакции* — это детальное описание отдельных элементарных стадий реакции, а также совокупность всех элементарных

стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в конечные продукты.

5. *Кинетическая схема реакции* — совокупность предполагаемых элементарных стадий, из которых складывается суммарный химический процесс.

6. *Элементарная стадия реакции* — это стадия химического превращения одной или нескольких частиц, при протекании которого преодолевается один (и только один) энергетический барьер. Избыток энергии над средним уровнем, необходимый реагентам для преодоления потенциального барьера, называется *энергией активации химической реакции* E_a .

7. *Простая (элементарная) реакция* — это реакция, состоящая из одной элементарной стадии, т. е. совокупности большого числа однотипных элементарных актов химического превращения.

8. *Сложная реакция* — это реакция, которая складывается из нескольких элементарных стадий. В ходе сложной реакции часто образуются промежуточные вещества, которые подвергаются дальнейшему превращению. Часто это активные частицы с неспаренными электронами — так называемые радикалы.

9. *Формально простая реакция.*

Установить все элементарные стадии химической реакции не всегда удастся. Поэтому для описания кинетических закономерностей реакций ввели понятие «формально простые реакции». К ним относят любые сложные реакции, для которых условно (формально) принято, что они протекают через один потенциальный барьер.

10. *Молекулярность* — число частиц, участвующих в одном элементарном акте химической реакции. В случае мономолекулярной реакции в элементарном акте участвует одна частица, в случае бимолекулярной реакции — две, тримолекулярной — три. Тримолекулярные реакции встречаются очень редко. Четырехмолекулярные реакции не встречаются, так как одновременная встреча четырех частиц — событие исключительно маловероятное.

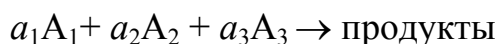
Например, реакция $I_2 \rightarrow 2I$ — мономолекулярная, так как в ее основе лежит процесс распада исходного вещества. Реакция рекомбинации атомов водорода в молекулу с участием третьей частицы ($H + H + M \rightarrow H_2 + M$) является примером тримолекулярной реакции.

Термин «молекулярность» применим только для описания элементарных стадий.

11. *Формальная кинетика* — это раздел химической кинетики, в котором рассматривается зависимость скорости химической реакции от различных факторов: концентрации реагентов и температуры. Этот метод в настоящее время является основным методом решения кинетических задач. Основным постулатом химической кинетики является закон действующих масс:

скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степени их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

На основании этого закона для любой реакции



скорость реакции может быть записана как:

$$v = k c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} c_{A_3}^{a_3}. \quad (1.12)$$

Экспериментально установлено, что этот закон строго соблюдается только для элементарных стадий реакций. Показатели степени a_1 , a_2 , a_3 называются порядками реакции по веществу A_1 , A_2 и A_3 соответственно.

Для формально простой реакции закон действующих масс записывается аналогично:

$$v = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} c_{A_3}^{n_3}. \quad (1.13)$$

Если реакция протекает в газовой фазе, то уравнение формальной кинетики можно записать:

$$v = k p_{A_1}^{n_1} p_{A_2}^{n_2} p_{A_3}^{n_3}, \quad (1.14)$$

где n_1 , n_2 , n_3 — порядки реакции по веществам A_1 , A_2 и A_3 (частные порядки реакций); $n = n_1 + n_2 + n_3$ — общий порядок реакции.

11. *Порядок химической реакции* — это сумма показателей степеней концентраций в уравнении скорости химической реакции.

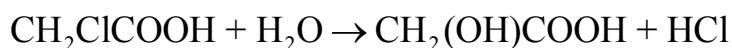
Значения n_1 , n_2 , n_3 могут быть не равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Они могут принимать значения 0, 1, 2 и т. д., быть дробными или отрицательными. Дробный порядок реакции,

определенный по экспериментальным данным, указывает на сложный механизм протекания реакции.

Например, для реакции $A + B \rightarrow C$ скорость реакции по веществу С, определенная экспериментально, имеет вид: $\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_B^{-1}$. Это говорит о том, что с ростом концентрации вещества В скорость образования вещества С уменьшается.

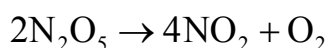
Если реакция протекает в избытке какого-то реагента, то порядок реакции по этому реагенту будет практически равен нулю, так как изменение его концентрации будет оказывать незначительное влияние на скорость реакции.

Например, реакция взаимодействия монохлоруксусной кислоты с водой

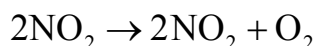


является бимолекулярной реакцией. Если этот процесс проводить в избытке воды, то скорость этой реакции будет зависеть только от концентрации монохлоруксусной кислоты, то есть с кинетической точки зрения это реакция первого порядка.

Порядок реакции — это величина формальная, позволяющая наилучшим способом описать экспериментальную зависимость скорости реакции от концентрации. Далеко не всегда существует связь между стехиометрией химической реакции и ее порядком². Например, реакция



протекает как реакция первого порядка, а реакция



протекает как реакция второго порядка. Поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (температура, концентрация веществ, наличие катализатора и др.), могут влиять и на величину порядка реакции.

Постоянство частных порядков реакции при всех концентрациях реагентов, т. е. от начального момента реакции до ее завершения, характерно лишь для *одностадийных односторонних* реакций. Для сложных реакций при значительном изменении концентрации реагентов постоянство частных порядков нередко нарушается. Например, протекание

² Порядок реакции совпадает со стехиометрическим коэффициентом только в случае элементарной химической реакции.

практически односторонней и в стехиометрическом представлении кажущейся простой реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ описывает кинетическое уравнение

$$v = \frac{kc_{\text{H}_2}c_{\text{Br}_2}^{1,5}}{c_{\text{Br}_2} + k'c_{\text{HBr}}}, \quad (1.15)$$

которое указывает на многостадийный характер реакции. Скорость данной реакции в начальный момент времени будет равна:

$$v_0 = kc_{0,\text{H}_2}c_{0,\text{Br}_2}^{0,5}, \quad (1.16)$$

то есть в начальный момент времени для этой многостадийной реакции порядок реакции по c_{Br_2} равен 0,5. По мере течения реакции, то есть уменьшения c_{Br_2} и при увеличении $k'c_{\text{HBr}}$ порядок реакции будет возрастать от 0,5 до 1,5. Поэтому для многостадийных процессов принято указывать, какой порядок реакции приводится в кинетическом уравнении: определенный по начальным скоростям или полученный из кинетических кривых. В последнем случае необходимо указывать до каких степеней превращения соблюдается постоянство порядка реакции.

Итак, различие понятий «порядок» и «молекулярность» реакции можно свести к следующему:

- молекулярность имеет вполне определенный физический смысл, а порядок реакции — это величина формальная;
- порядок реакции может принимать любые значения: целые, дробные и даже отрицательные; численные значения молекулярности ограничены числами 1, 2 и 3;
- понятие «порядок» реакции можно использовать для любых реакций, как сложных, так и элементарных; понятие «молекулярность реакции» применимо только к элементарным стадиям химических реакций.

12. *Принцип независимости протекания реакций.* В случае протекания сложных химических реакций скорость по веществу — это алгебраическая сумма скоростей получения и расходования данного вещества на отдельных стадиях этого процесса.

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_j \nu_{ij} v_j = \sum_j \nu_{ij} k_j \prod_{s(j)} c_{sj}^{n_{sj}}, \quad (1.17)$$

где r_i — скорость реакции по i -му веществу, v_j — скорость j -й стадии, ν_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й стадии, k_j — константа скорости j -й стадии, c_{sj} — концентрация s -го исходного вещества в j -й стадии, n_{sj} — порядок реакции по s -му веществу в j -й стадии.

13. Все задачи химической кинетики разделяются на прямые и обратные. *Прямая задача химической кинетики* — это расчет скорости протекания реакции на основе информации о ее механизме, константах скоростей отдельных стадий реакции и о ее начальных условиях.

Обратная задача химической кинетики — это процедура определения механизма сложного процесса, констант скоростей отдельных стадий реакции на основе опытных данных.

1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Термин «*скорость реакции*» означает скорость, с которой образуются продукты реакции, либо скорость, с которой расходуются реагенты.

Для кинетических измерений можно использовать любые методы, как химического анализа, так и физические методы измерений. При этом реакцию можно проводить как в реакторе с постоянным объемом ($V = \text{const}$, закрытая система), так и в реакторе, где объем системы постоянно меняется (открытая система).

1. За ходом реакции можно следить *по объему выделенного газа*.

Например, за ходом химической реакции взаимодействия $\text{MgCO}_3(\text{т})$ с разбавленной соляной кислотой (кислота взята в большом избытке)



удобно следить по изменению объема выделенного CO_2 за равные промежутки времени. Измерение убыли $\text{MgCO}_3(\text{т})$ за равные промежутки времени производить неудобно. По полученным данным можно построить *кинетическую кривую скорости*. Она показывает изменение со временем количества образующегося продукта или уменьшение количества исходного реагента. Угол наклона касательной к кривой скорости реакции в какой-либо точке этой кривой показывает, насколько быстро протекает реакция в данный момент времени. Чем круче угол наклона

касательной к кривой скорости, тем быстрее протекает реакция. Угол наклона касательной к кривой скорости, соответствующий начальной скорости реакции, максимален.

Скорость реакции в начальный момент времени, как правило, максимальна.

Постепенно, по мере протекания реакции, скорость реакции убывает (наклон касательной к кривой уменьшается). Когда реакция заканчивается, то кривая скорости становится горизонтальной и скорость реакции становится равной нулю.

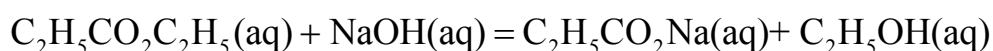
Пользуясь кинетической кривой можно вычислить скорость этой реакции в любой момент времени ее протекания.

2. Если при протекании реакции в газовой фазе образуется несколько газообразных веществ, то в этом случае за ходом реакции можно следить *по изменению общего давления газообразных веществ*. Однако такие измерения имеют смысл, если число молей газообразных реагентов отличается от числа молей продуктов реакции.

Для реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г})$ не происходит изменение числа молей, поэтому общее давление газов и объем системы изменяться не будут. И метод измерения общего давления смеси газов в этом случае не отражает кинетику протекания реакции.

В то же время для реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ на три моля газообразных реагентов приходится два моля продуктов. При протекании реакции во времени будет наблюдаться уменьшение общего давления газовой смеси или уменьшение объема реакционной смеси, что позволяет рассчитать парциальные давления компонентов в любой момент времени.

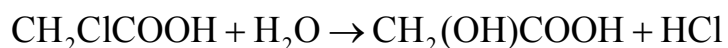
3. *Методы химического анализа.* Экспериментальные данные о скорости реакции во многих случаях можно получать, отбирая небольшие образцы реакционной смеси и анализируя их. Этот метод можно использовать, например, для измерения скорости омыления этилацетата



Через некоторые промежутки времени по мере протекания этой реакции из реакционной смеси берут образец (аликвоту) постоянного объема и титруют его кислотой. Это позволяет иметь кинетические данные об изменении концентрации NaOH в ходе реакции. Пользуясь этими

данными можно оценить скорость и константу скорости данной реакции.

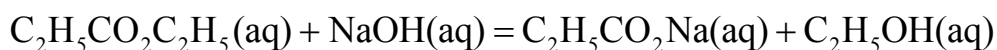
В некоторых случаях титрант титрует не только реагенты, но и продукты реакции. Например, за ходом реакции взаимодействия монохлоруксусной кислоты с водой



можно следить, титруя образец реакционной смеси, взятый в различные моменты времени протекания реакции, щелочью. Однако расход щелочи во времени будет увеличиваться, так как если в начальный момент времени щелочь будет реагировать только с монохлоруксусной кислотой, то во все остальные моменты времени титруются все три кислоты. Для расчета скорости разложения монохлоруксусной кислоты необходимо по общему количеству щелочи, пошедшей на титрование, рассчитать изменение концентрации щелочи, эквивалентное убывающей во времени концентрации монохлоруксусной кислоты.

4. *Оптические методы оценки изменения концентрации реагентов.* Если в реакции принимают участие окрашенные соединения, то можно использовать колориметр, позволяющий измерять интенсивность окраски. Если в реакции принимает участие оптически активное соединение, то можно следить за скоростью реакции с помощью поляриметра, который позволяет измерять угол оптического вращения. Этот метод особенно удобен для исследования скоростей реакций с участием оптически активных веществ, например, сахаров.

5. *Электрохимические методы оценки изменения концентрации реагентов.* Измерение скорости многих неорганических и органических реакций удобно проводить, наблюдая изменения *электропроводности* реакционной смеси в ходе реакции. Этот метод, например, можно использовать для измерения скорости омыления этилацетата:



Два инертных электрода, подключенные к прибору для измерения электропроводности погружают в реакционную смесь. В рассматриваемом случае электропроводность раствора обусловлена гидроксидом натрия, поскольку он является единственным сильным электролитом в смеси. По мере протекания реакции происходит расходование гидроксида натрия и, следовательно, уменьшение электропроводности раствора (измеряемое на опыте сопротивление раствора увеличивается).

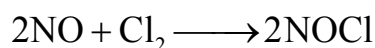
Преимущество этого метода над методом титрования заключается в том, что он избавляет от необходимости отбирать образцы из реакционной смеси и их титровать.

Например, методом электропроводимости очень удобно следить за ходом химической реакции разложения мочевины.

В процессе разложения мочевины в растворе появляются ионы, что приводит к постепенному во времени увеличению электропроводимости.

1.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Оцените порядок данной реакции по каждому веществу и общий порядок реакции:



Запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.

Решение. На основе метода формальной кинетики скорость данной реакции равна:

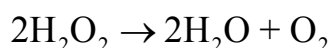
$$v = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{Cl}_2}.$$

Общий порядок данной реакции равен 3; порядок по компоненту NO — второй, по компоненту Cl₂ — первый.

Уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{NOCl}}}{dt}.$$

Пример 2. Скорость газофазной реакции

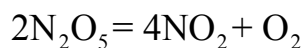


может быть выражена через парциальное давление p_i , концентрацию c_i и изменение количества молей одного из веществ n_i . Получите соотношения, связывающие эти выражения.

Решение. Так как $p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$, то

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d p_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = -\frac{RT}{2} \frac{d n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V dt} = -\frac{RT}{2} \frac{d c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt}.$$

Пример 3. Скорость реакции



при температуре 55 °С равна $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль дм⁻³ с⁻¹. Получите численные значения скоростей по компонентам N_2O_5 , NO_2 и O_2 .

Решение. Скорость реакции связана со скоростью расходования N_2O_5 и скоростями образования NO_2 и O_2 соотношением

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d c_{\text{NO}_2}}{dt} = \frac{d c_{\text{O}_2}}{dt} = 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{дм}^3 \text{ с}).$$

Из этого соотношения видно, что скорость расходования N_2O_5 в два раза меньше, чем скорость образования NO_2 и в два раза больше, чем скорость образования O_2 :

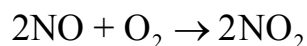
$$r_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{d c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = -1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{дм}^3 \text{ с});$$

$$r_{\text{NO}_2} = \frac{d c_{\text{NO}_2}}{dt} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{дм}^3 \text{ с});$$

$$r_{\text{O}_2} = \frac{d c_{\text{O}_2}}{dt} = 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{дм}^3 \text{ с})$$

Скорость расходования N_2O_5 — отрицательная величина, а скорость образования NO_2 и O_2 — величина положительная.

Пример 4. Для реакции



начальные концентрации веществ NO и O_2 соответственно равны 1,5 и 3,0 моль/дм³. Во сколько раз скорость реакции при $c_{\text{NO}} = 1,0$ моль/дм³

меньше начальной скорости, если порядки реакции по обоим веществам равны единице?

Решение. Начальная скорость реакции равна: $v_0 = kc_{0,\text{NO}}c_{0,\text{O}_2} = k \cdot 1,5 \cdot 3,0 = 4,5k$.

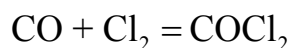
Если в реакцию к моменту времени t вступило $0,5$ моль/дм³ NO, то O₂ вступило в реакцию $0,25$ моль/дм³. Концентрация O₂ к моменту времени t станет равна $2,75$ моль/дм³.

Скорость реакции к моменту времени t равна: $v = kc_{\text{NO}}c_{\text{O}_2} = k \cdot 1,0 \cdot 2,75 = 2,75k$.

Отношение скоростей будет равно: $\frac{v_0}{v} = \frac{4,5}{2,75} = 1,64$.

1.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Экспериментально определено, что скорость химической реакции



в любой момент времени протекания реакции равна: $v = k(c_{\text{CO}})^0(c_{\text{Cl}_2})^{1,5}$.

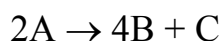
Укажите общий порядок данной реакции. Можно ли считать, что данная реакция является элементарной? Зависит ли скорость протекания этой реакции от концентрации CO?

2. Реакция $2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ протекает в газовой фазе. Скорость данной реакции равна: $v = kp_{\text{N}_2\text{O}_5}^2$. Укажите порядок реакции. Запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.

3. Реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ является формально простой. Найдите порядок данной реакции по каждому веществу и общий порядок этой реакции.

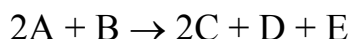
На основе метода формальной кинетики запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.

4. Укажите порядок простой реакции по каждому веществу и общий порядок реакции



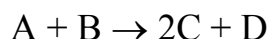
На основе метода формальной кинетики запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.

5. Укажите порядок реакции по каждому веществу и общий порядок реакции, если она протекает в одну стадию



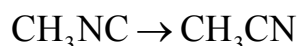
На основе метода формальной кинетики запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.

6. Укажите порядок реакции по каждому веществу и общий порядок реакции, если она протекает в одну стадию



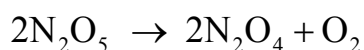
На основе метода формальной кинетики запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.

7. Реакция изомеризации



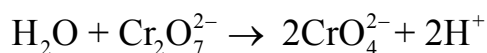
которая протекает в газовой фазе, имеет первый порядок по компоненту при высоких давлениях и второй — при низких. Как будут выглядеть выражения для скорости реакции по исходному веществу в первом и во втором случаях?

8. Скорость газофазной реакции



может быть выражена через парциальное давление p_i , концентрацию c_i и изменение количества молей одного из веществ. Получите соотношения, связывающие эти выражения.

9. Химическая реакция

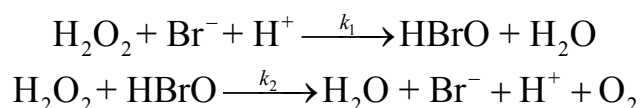


которая протекает в жидкой фазе, характеризуется кинетическим уравнением, идентичным стехиометрическому. Запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам. Установите связь между рН и концентрацией $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, если в первоначальный момент времени продукты реакции отсутствовали и вода взята в большом избытке.

10. Как соотносятся величины константы скорости для реакции третьего порядка, если концентрации выражены в $1/\text{см}^3$ и моль/ дм^3 ?

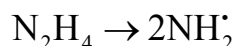
11. Как соотносятся величины константы скорости для реакции второго порядка, если концентрации выражены в $1/\text{см}^3$ и моль/ дм^3 ?

12. Каталитическая реакция разложения пероксида водорода протекает по следующему механизму:



На основе метода формальной кинетики запишите уравнение для скорости разложения H_2O_2 .

13. Разложение N_2H_4 протекает по уравнению

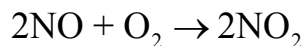


Скорость реакции при температуре 383°C равна $10^{18} \text{ Па с}^{-1}$. Получите численные значения скорости расходования N_2H_4 и скорости образования $\text{NH}_2\cdot$.

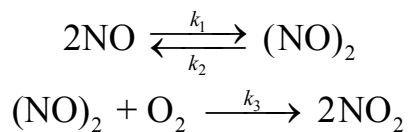
14. Реакция образования фосгена COCl_2 из CO и Cl_2 описывается кинетическим уравнением $\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{dt} = k \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{Cl}_2}}{k' + k''c_{\text{Cl}_2}}$. Определите общий порядок реакции при: а) высоких; б) низких концентрациях хлора.

15. Во сколько раз увеличится скорость прямой и обратной элементарных реакций $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{D}$ в газовой фазе при увеличении давления в три раза?

16. Для тримолекулярной реакции

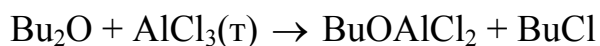


предложен следующий механизм:



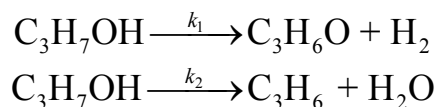
Напишите кинетические уравнения, описывающие зависимость скорости реакции от концентрации для всех участвующих в реакции частиц.

17. Реакция разложения *n*-дибутилового эфира (Bu_2O) на твердом AlCl_3 протекает согласно уравнению:



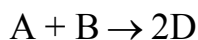
Запишите кинетическое уравнение для скорости расходования *n*-дибутилового эфира и скоростей получения продуктов реакции. Чему равен порядок данной химической реакции, если $\text{AlCl}_3(\text{т})$ взят в большом избытке?

18. При разложении изопропилового спирта на ванадиевом катализаторе протекают параллельно реакции его дегидрирования и дегидратации:



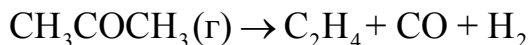
Запишите кинетическое уравнение для скорости расходования изопропилового спирта и скоростей получения продуктов реакции.

19. Для реакции второго порядка



начальные концентрации веществ А и В соответственно равны 0,5 и 2,5 моль/дм³. Во сколько раз скорость реакции при $c_{\text{A}} = 0,1$ моль/дм³ меньше начальной скорости?

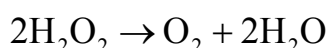
20. При 504 °С ацетон разлагается по реакции



Константа скорости данного процесса равна $4,27 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Рассчитайте, чему будет равно парциальное давление ацетона и общее давление газовой смеси через 1200 с от начала опыта если начальное давление ацетона было равно 1 атм?

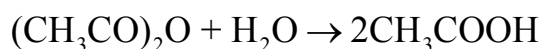
21. Как соотносятся величины константы скорости для реакции нулевого порядка, если концентрации выражены в $1/\text{см}^3$ (число молекул в кубическом сантиметре) и моль/ дм^3 ?

22. Химическая реакция



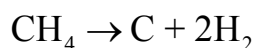
протекающая в газовой фазе, характеризуется кинетическим уравнением, идентичным стехиометрическому. Запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.

23. Константа скорости реакции



при $t = 288 \text{ К}$ равна $0,04554 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация уксусного ангидрида была равна $0,500 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте скорость реакции через 20 минут от начала процесса.

24. Реакция термического распада метана в присутствии водорода

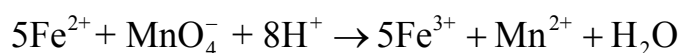


описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt} = -k \frac{c_{\text{CH}_4}^2}{c_{\text{H}_2}^3}$$

Определите порядок реакции по метану и по водороду, а также общий порядок реакции.

25. Окисление сульфата железа(+2) перманганатом калия описывается ионным уравнением:



В некоторый момент времени скорость образования иона Mn^{2+} составила $0,213 \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с})$. Чему равна скорость образования Fe^{3+} и скорость расходования H^+ в этот момент времени?

ГЛАВА 2. РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОДНОСТОРОННИХ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ПОРЯДКОВ ПО ОПЫТНЫМ ДАННЫМ

Все задачи химической кинетики, решаемые методом формальной кинетики, делятся на прямые и обратные задачи.

В *прямых задачах* по известным значениям кинетических параметров сложной реакции (константы скоростей элементарных стадий этой реакции заданы) находят уравнения кинетических кривых.

В *обратных задачах*, наоборот, по опытным кинетическим кривым находят кинетические параметры: значения констант скоростей, порядок реакции, механизм реакции.

Только для сравнительно несложных химических процессов можно одновременно решить и прямую и обратную задачи.

Константа скорости химической реакции k численно равна скорости химической реакции, когда концентрации всех реагентов равны единице: $v = k$. Константа скорости называется иногда удельной скоростью химической реакции.

Значения констант скоростей реакций не зависят от способа проведения процесса, а определяются только кинетическими особенностями данной реакции. Поэтому константа скорости, рассчитанная по данным, полученным в закрытых системах, должна быть такой же, как и для открытой системы.

2.1. КИНЕТИКА ОДНОСТОРОННИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

В таблице 2.1 приведены основные кинетические характеристики для односторонних реакций различных порядков, позволяющие по опытным данным рассчитывать константы скоростей химических реакций, если реакция проводится в закрытой системе ($V = \text{const}$).

Константы скоростей химических реакций имеют размерность, зависящую от порядка реакции, размерности концентрации и размерности времени. В общем случае

$$[k] = [\text{концентрация}]^{1-n}[\text{время}]^{-1}.$$

Например:

- 1) для реакции нулевого порядка: $[k] = \text{моль}/(\text{дм}^3 [\text{время}])$
[время] = (с, мин, ч и т. п.);

- 2) для реакции первого порядка: $[k] = [\text{время}]^{-1}$ (с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} и т. п.);
- 3) для реакции второго порядка: $[k] = \text{см}^3/(\text{моль с}) = 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль с}) = 0,166 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$;
- 4) для реакции третьего порядка: $[k] = \text{см}^6/(\text{моль}^2 \text{ с}) = 10^{-6} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \text{ с}) = 2,76 \cdot 10^{-48} \text{ см}^6/\text{с}$.

Кинетическая кривая — график зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени. Обычно строится в координатах: концентрация–время или функция концентрации–время. Уравнение кинетической кривой — это кинетическая кривая, выраженная в аналитической форме, например в форме уравнения прямой (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1

Выражения для основных кинетических характеристик односторонних реакций различных порядков в закрытых системах

Порядок реакции	Выражение для константы скорости	Значение периода полураспада	Уравнение кинетической прямой
Нулевой	$k = (c_0 - c)/t$	$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$	$c = c_0 - kt$ (2.1)
Первый	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$	$\ln c = \ln c_0 - kt$ (2.2)
Второй ($c_A = c_B = c$)	$k = \frac{1}{t} \frac{(c_0 - c)}{c_0 c}$	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$ (2.3)
Второй ($c_A \neq c_B$)	$k = \frac{\ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}}{t(c_{A,0} - c_{B,0})}$	—	$\ln \frac{(c_A - x)}{(c_B - x)} = \ln \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} + k_2(c_{A,0} - c_{B,0})t$ (2.4)
Третий ($c_A = c_B = c_C$)	$k = \frac{1}{t} \frac{(c_0^2 - c^2)}{2c_0^2 c^2}$	$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt$ (2.5)
n -й (кроме первого)	$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right)$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_0^{n-1}}$	$k = \frac{c^{1-n} - c_0^{1-n}}{t(n-1)}$ (2.6)

2.2. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Обычно в кинетических уравнениях фигурирует как переменная величина *время от начала реакции*. Это удобно при изучении реакции в

условиях замкнутого объема, куда в момент времени $t = 0$ вводится определенное количество реагентов.

Иной режим протекания химических превращений в условиях открытой системы, когда происходит непрерывно обмен веществом с окружающей средой³. В механически создаваемом потоке веществ протекают многие непрерывные процессы химической промышленности. К условиям проведения реакций в потоке часто обращаются и в исследовательской практике при изучении, например, быстрых реакций.

Реакции в открытых системах описывают включая в дифференциальные уравнения дополнительные члены: скорость введения реагентов в реактор, скорость удаления продукта и непрореагировавших реагентов из реактора.

Обычно условия в реакторе резко отличаются от условий в подводящих и отводящих магистралях, и превращение веществ происходит лишь во время нахождения их в реакторе. Реактор может быть зоной облучения, может быть заполнен гранулами катализатора или иметь более высокую температуру, чем температура поступающих реагентов. В реакторе поддерживаются постоянными температура и давление. Постоянство давления обеспечивается равенством объемных скоростей подвода реагентов и отвода смеси продуктов и непрореагировавших веществ. От скорости подачи реагентов, объема и конфигурации реактора и других характеристик зависит тот или иной гидродинамический режим потока — ламинарный или турбулентный.

Ламинарный режим можно рассматривать как совокупность независимых друг от друга (замкнутых) перемещающихся мини-реакторов. В установившемся режиме подачи реагентов и отвода смеси продуктов из реактора характерной будет неизменность концентраций реагентов и продуктов в каждом сечении реактора. Кинетическое описание процессов в подобном *реакторе идеального вытеснения* практически не отличается от такового для замкнутых систем. Измеряя концентрационную характеристику в выбранном сечении реактора, ее относят ко времени.

Чем дальше от места ввода реагентов расположено то или иное сечение, тем меньше будет концентрация реагентов и больше — продуктов. *Глубину протекания реакции* в различных точках вдоль трубки находят путем измерения тех или иных физических свойств раствора — оптической плотности, электропроводности; возможна регистрация спектров ЯМР, а для реакций с участием свободных радикалов — изме-

³ Такой обмен — подвод и отвод реагентов через границы системы — на клеточном уровне характерен для всех живых организмов. Разность концентраций вне и внутри клетки — движущая сила потока реагентов и продуктов.

рение интенсивности сигнала ЭПР. Последовательно измеряя концентрацию реагентов или продуктов в различных точках реактора, получают полную кинетическую кривую. В современных установках непрерывного потока используется аппаратура для регистрации концентраций с небольшой постоянной времени. Перемещая с постоянной скоростью детектор вдоль трубки (сканируя реакционную зону) или реакционную трубку через детектор, за несколько секунд получают полную кинетическую кривую.

При турбулентном режиме в результате интенсивного перемешивания реакционный объем однороден по концентрации. В установившемся режиме концентрации реагентов и продуктов реакции одни и те же в каждом элементе объема реактора и не изменяются во времени. Все молекулы реагентов пребывают в реакторе в среднем одно и то же время. Это время можно уменьшать или увеличивать, увеличивая или уменьшая объемную скорость подвода реагентов и отвода смеси продуктов и реагентов. Постоянство концентраций реагентов определяется равенством скорости их введения в *реактор идеального смешения*, суммой скорости их перехода в продукты и скорости отвода непрореагировавших реагентов из реактора.

Такие, неизменные во времени, концентрации называют *стационарными*.

2.2.1. Кинетика химических реакций в реакторе идеального смешения

Уравнения, описывающие зависимость концентрации компонентов в реакторе идеального смешения существенно сложнее, чем в закрытой системе. Как уже отмечалось, в открытых системах производная от концентрации по времени не является скоростью реакции. Кроме того, уравнение материального баланса не может быть непосредственно выведено из стехиометрического уравнения. Приведем вывод некоторых основных соотношений, описывающих протекание реакций простых типов в реакторе идеального смешения.

Пусть в реактор, объем которого $V(\text{м}^3)$, вводится реакционная смесь с объемной скоростью $\nu(\text{м}^3/\text{с})$. Одновременно из реактора выводится реакционная смесь с той же объемной скоростью. При этом объем реакционного пространства будет оставаться постоянным. В результате интенсивного перемешивания концентрация в любой точке реактора одинакова и не меняется во времени. При входе в реактор концентрация вещества уменьшается скачком. Концентрация реакционной смеси вы-

ходящей из реактора такая же, как в любой точке реакционного пространства.

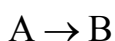
Количество i -го вещества, которое вводится в реактор, в единицу времени с конвективным потоком будет равно $\nu c_{i,0}$ (кмоль/с). За это же время из реактора с конвективным потоком выводится количество i -го вещества, равное νc_i . Расход (образование) i -го вещества в ходе химической реакции составит $r_i V$ (кмоль/с). Тогда

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu c_{i,0} - \nu c_i + r_i V. \quad (2.7)$$

Скорость химической реакции должна определяться при условиях, соответствующих условиям на выходе из реактора.

Полученное уравнение описывает зависимость концентрации реагентов в реакторе идеального смешения для реакций любых порядков.

Рассмотрим кинетику реакций в реакторе идеального смешения на примере реакции первого порядка



Для данной реакции запишем уравнение материального баланса по веществу А. Так как для реакции первого порядка $\nu = -r_A = kc_A$, то уравнение материального баланса будет иметь вид:

$$\frac{dn_A}{dt} = \nu c_{A,0} - \nu c_A - kc_A V, \quad (2.8)$$

или

$$\frac{dn_A/V}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{\nu_0 c_{A,0} - \nu_0 c_A - kc_A V}{V}. \quad (2.9)$$

Разделив переменные, получим:

$$\frac{V dc_A}{\nu c_{A,0} - (\nu + kV)c_A} = dt. \quad (2.10)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от 0 до t и от $c_{A,0}$ до c_A дает:

$$c_A = \frac{\nu c_{A,0}}{\nu + kV} \left(1 + \frac{kV}{\nu} e^{-\frac{\nu+kV}{V}t} \right). \quad (2.11)$$

Уравнение зависимости концентрации вещества В от времени протекания реакции можно вывести из уравнения материального баланса по веществу В. Если в поступающем в реактор растворе отсутствует вещество В, то есть $c_{B,0} = 0$ то, с учетом того, что $c_A = c_{A,0} - c_B$, уравнение материального баланса запишется:

$$\frac{dn_B}{dt} = -c_B \nu + k c_A V = kV c_{A,0} - (\nu + kV) c_B. \quad (2.12)$$

Решив это дифференциальное уравнение, получим:

$$c_B = \frac{kV c_{A,0}}{\nu + kV} \left(1 - e^{-\frac{\nu+kV}{V}t} \right). \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) можно получить также из соотношения $c_B = c_{A,0} - c_A$.

Из уравнений (2.11) и (2.13) следует, что при $t \rightarrow \infty$ концентрации А и В достигают предельных постоянных значений. Это означает, что сумма скоростей расходования вещества А за счет химической реакции и за счет ухода из реактора вместе с реакционной смесью становится равной скорости его поступления в реактор. Для вещества В установление постоянной концентрации означает, что скорость его накопления в результате образования из вещества А становится равной скорости его ухода из реактора. Такой режим процесса называется *стационарным режимом*, а концентрации А и В, соответствующие этому режиму, называются *стационарными*:

$$c_{A,ст} = \frac{\nu c_{A,0}}{\nu + kV}; \quad c_{B,ст} = \frac{kV c_{A,0}}{\nu + kV}. \quad (2.14)$$

Установление стационарного режима является важнейшей особенностью процессов, протекающих в открытых системах при постоянной скорости массопередачи.

Нахождение стационарных концентраций может быть выполнено без интегрирования уравнений, путем приравнивания нулю производной от концентраций компонентов реакционной смеси от времени. Тогда

$$v(c_{i,0} - c_i) + r_i V = 0 \text{ и } \frac{V}{v} = \frac{c_{i,0} - c_i}{-r_i}. \quad (2.15)$$

Используя это уравнение, легко получить выражения для стационарных концентраций компонентов в случае реакций любых порядков.

Следует отметить, что время достижения состояния, близкого к стационарному, может оказаться весьма малым. Близким к стационарному можно считать состояние, когда отклонение текущей концентрации от стационарной не превышает 5%. Например, при

$$\frac{c_B}{c_{B(\text{ст})}} = \left(1 - e^{-\frac{v+kV}{V}t} \right) = 0,95, \quad k = 0,5 \text{ с}^{-1}, \quad v = 0,01 \text{ м}^3/\text{с} \text{ и } V = 1 \text{ м}^3$$

времени достижения стационарного состояния будет равно 5,87 с.

Степень превращения компонентов зависит от скорости химической реакции и от времени пребывания реакционной смеси в реакторе.

Среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе определяется объемом реактора и объемной скоростью подачи: $\bar{t} = V/v$.

Как правило, V и v варьируются таким образом, чтобы среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе было больше или равно (с определенным приближением) времени наступления стационарного режима. Тогда

$$\bar{t} = \frac{c_{i,0} - c_i}{-r_i}. \quad (2.16)$$

Отсюда, для реакции первого порядка

$$\bar{t} = \frac{c_{A,0} - c_A}{kc_A}; \quad c_{A(\text{ст})} = \frac{c_{A,0}}{1 + k\bar{t}}; \quad c_{B(\text{ст})} = \frac{c_{A,0}k\bar{t}}{1 + k\bar{t}}. \quad (2.17)$$

Для решения практических задач удобно концентрации реагентов выражать через степень превращения α . Так как $c_i = c_{i,0} - \alpha c_{i,0} = c_{i,0}(1 - \alpha)$, то $\bar{t} = \frac{\alpha c_{i,0}}{-r_i}$. Тогда для реакции первого порядка

$$\bar{t} = \frac{\alpha}{k(1 - \alpha)}, \quad \alpha = 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}} = \frac{k\bar{t}}{1 + k\bar{t}}. \quad (2.18)$$

Для реакции второго порядка $2A \rightarrow B$

$$\bar{t} = \frac{\alpha}{kc_{A,0}(1-\alpha)^2}, \quad (2.19)$$

для параллельной реакции

$$\bar{t} = \frac{\alpha}{(k_1 + k_2)(1-\alpha)}. \quad (2.20)$$

Представленные уравнения позволяют, при заданном объеме и производительности реактора по исходному веществу, определить концентрацию реагентов на выходе из реактора или среднее время пребывания \bar{t} реагента в реакторе. Уравнения позволяют также оценить размеры реакционного пространства ($V = \nu\bar{t}$) при заданной степени химического превращения.

Иногда скорость сложных химических реакций выражается в виде кинетических уравнений дробного порядка. В этом случае аналитическое решение оказывается невозможным и приходится прибегать к численным или графическим методам решения.

2.2.2. Кинетика химических реакций в реакторе идеального вытеснения

Скорость химической реакции по i -му веществу в реакторе идеального вытеснения с постоянной площадью сечения S равна:

$$r_i = \frac{\nu dc_i}{S dl}. \quad (2.21)$$

Полученное уравнение можно проинтегрировать относительно l . Тогда

$$\frac{S}{\nu} l = \int_{c_{i,0}}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i}. \quad (2.22)$$

Это уравнение позволяет определить изменение концентрации i -го компонента вдоль реактора для реакций любых порядков.

Так, например, для реакции первого порядка, протекающей в жидкой фазе

$$\begin{array}{c}
 \text{A} \xrightarrow{k} \text{B} \\
 \ln \frac{c_{\text{A},0}}{c_{\text{A}}} = \frac{kSl}{\nu} \quad \text{или} \quad c_{\text{A}} = c_{\text{A},0} e^{-\frac{kSl}{\nu}} .
 \end{array}
 \quad (2.23)$$

Для реакции второго порядка

$$\begin{array}{c}
 2\text{A} \rightarrow \text{продукты} \\
 \frac{1}{c_{\text{A}}} = \frac{1}{c_{\text{A},0}} + \frac{kV}{\nu} l .
 \end{array}
 \quad (2.24)$$

Концентрацию вещества А на выходе из реактора можно рассчитать по представленным уравнениям, если вместо l подставить длину реактора L . Тогда, с учетом того, что $\frac{V}{\nu} = \bar{t}$, получим:

$$\frac{S}{\nu} L = \frac{V}{\nu} = \bar{t} = \int_{c_{i,0}}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i} .
 \quad (2.25)$$

Здесь r_i рассчитывается для условий, соответствующих условиям на выходе из реактора.

Приведенное уравнение может быть использовано для определения среднего времени пребывания реагента в реакторе и, соответственно, размеров реакционного пространства, а также для определения состава реакционной смеси на выходе из реактора.

Тогда, например, для реакции первого порядка имеем:

$$\ln \frac{c_{\text{A},0}}{c_{\text{A}}} = k\bar{t} , \quad c_{\text{A}} = c_{\text{A},0} e^{-k\bar{t}} .
 \quad (2.26)$$

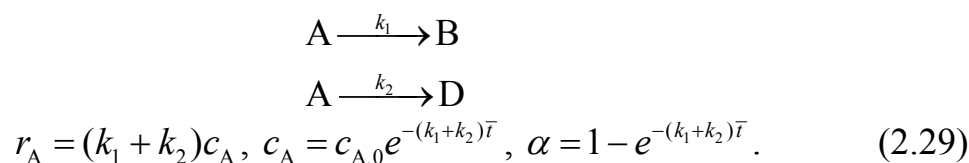
Учитывая, что степень превращения вещества А определяется соотношением

$$\alpha = \frac{c_{\text{A},0} - c_{\text{A}}}{c_{\text{A},0}} = 1 - \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{A},0}} ,
 \quad (2.27)$$

имеем

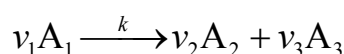
$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k\bar{t} , \quad \alpha = 1 - e^{-k\bar{t}} .
 \quad (2.28)$$

В случае параллельно протекающих реакций:



При протекании реакций в газовой фазе объем реакционной смеси и соответственно объемная скорость ν может изменяться по мере ее движения в реакторе. Это изменение нужно учитывать при выводе кинетических уравнений.

Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе. Так как объемная скорость в уравнении (2.21) не является постоянной величиной, то, введя ее под знак дифференциала, получим:

$$-\frac{1}{S} \frac{d(\nu c_1)}{dl} = kc_1, \quad (2.30)$$

где νc_1 — количество молей вещества A_1 , проходящее через любое сечение реактора в единицу времени.

Обозначив $\nu c_1 = n_1$, выразим c_1 через n_1 :

$$c_1 = n_1 / \nu. \quad (2.31)$$

Если реакционная смесь является идеальным газом, то

$$\nu = \frac{RT}{p} \sum n_i, \quad (2.32)$$

где $\sum n_i$ — общее количество молей всех веществ, проходящих через сечение реактора в единицу времени.

Тогда

$$c_1 = \frac{n_1}{\sum n_i} \frac{p}{RT}. \quad (2.33)$$

Если в реактор в единицу времени поступает n_1^0 молей исходного вещества A_1 , то на некотором расстоянии от начала реактора прореагирует доля $\alpha = (n_1^0 - n_1)/n_1^0$, называемая степенью превращения вещества A_1 . Отсюда

$$n_1 = n_1^0(1 - \alpha). \quad (2.34)$$

Для данного сечения реактора количество вещества A_1 , проходящего в единицу времени, $n_1 = n_1^0(1 - \alpha)$; количество вещества A_2 : $n_2 = n_1^0 \alpha \frac{v_2}{v_1}$; количество вещества A_3 : $n_3 = n_1^0 \alpha \frac{v_3}{v_1}$. Суммируя количества всех веществ, получим:

$$\sum n_i = n_1^0 - \alpha n_1^0 + \alpha n_1^0 \frac{v_2}{v_1} + \alpha n_1^0 \frac{v_3}{v_1} = n_1^0 [1 + \alpha(\Delta v/v_1)], \quad (2.35)$$

где $\Delta v = v_2 + v_3 - v_1$.

Подставив (2.34) и (2.35) в (2.33), получим выражение для концентрации вещества A_1 :

$$c_1 = \frac{1 - \alpha}{[1 + \alpha(\Delta v/v_1)]} \frac{p}{RT}. \quad (2.36)$$

Так как

$$-\frac{d(\nu c_1)}{dl} = -\frac{dn_1}{dl} = n_1^0 \frac{d\alpha}{dl}, \quad (2.37)$$

то, после подстановки (2.37) в (2.30), получим

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dl} = k \frac{1 - \alpha}{[1 + \alpha(\Delta v/v_1)]} \frac{Sp}{RT}. \quad (2.38)$$

Так как температура и давление не изменяются вдоль реактора, то, разделив переменные и проинтегрировав в пределах от $l = 0$ до l и, соответственно, от $\alpha = 0$ до α , получим:

$$-(1 + \Delta v/v_1) \ln(1 - \alpha) - \alpha(\Delta v/v_1) = \frac{kpSl}{n_1^0 RT}. \quad (2.39)$$

Это уравнение выражает в неявном виде изменение степени превращения α вдоль оси реактора.

Если $l = L$, а α_L — степень превращения на выходе из реактора, то

$$-(1 + \Delta v/v_1) \ln(1 - \alpha_L) - \alpha_L (\Delta v/v_1) = \frac{kpV}{n_1^0 RT}. \quad (2.40)$$

Уравнение (2.40) позволяет рассчитать степень превращения α_L при заданной скорости подачи вещества A_1 в реактор (n_1^0), если известна величина константы скорости реакции.

2.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

2.3.1. Примеры расчета с использованием констант скоростей для реакций различных порядков

Пример 1. За ходом химической реакции взаимодействия $\text{CaCO}_3(\text{т})$ с разбавленной соляной кислотой:



следили по изменению объема выделенного газа CO_2 за равные промежутки времени. Были получены следующие данные:

$t, \text{с}$	0	15	30	45	50	100	∞
$V_{\text{CO}_2}, \text{см}^3$	0	27	47	57	69	75	80

Рассчитайте константу скорости данной реакции, считая ее реакцией первого порядка по HCl и нулевого порядка по $\text{CaCO}_3(\text{т})$.

Решение. Рассмотрим как изменяются во времени концентрация соляной кислоты и количество выделенного CO_2 :



если $t = 0$, n_0 0
 если $t > 0$, $n_0 - 2x$ x

Согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, количество молей выделенного CO_2 вдвое меньше количества молей соляной кислоты, вступившей в реакцию. То есть по условию зада-

чи нам известно значение x в различные промежутки времени в объемах выделенного газа. От объема газа легко перейти к числу молей, используя уравнение Менделеева–Клайперона. Однако, если это реакция первого порядка, то такой пересчет делать не надо, так как отношение концентраций равно отношению объемов. Максимальное количество CO_2 для времени $t = \infty$ пропорционально количеству молей HCl , взятых для реакции ($n_{0,\text{HCl}}$).

Константу скорости для реакции первого порядка рассчитаем по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - 2x} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty, \text{CO}_2}}{V_{\infty, \text{CO}_2} - V_{\text{CO}_2}}.$$

Например, для времени $t = 15$ с константа скорости

$$k_1 = \frac{1}{15} \ln \frac{80}{80 - 27} = 2,74 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Значения констант, рассчитанные для различных промежутков времени, приведены в таблице:

$t, \text{ с}$	15	30	45	50	100	Среднее значение
$k \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$	2,74	2,95	2,77	2,77	2,77	2,80

Среднее значение константы скорости равно $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Пример 2. Исследование α -радиоактивного изотопа полония показало, что за 14 дней его активность уменьшилась на 6,85 %. Определить период полураспада и рассчитать, в течение какого времени он разлагается на 90 %.

По условию задачи известно: $c_0 = 100$ %; $x = 6,85$ %; $t = 14$ дней.

Решение. Эта реакция относится к реакциям первого порядка.

1. Константу скорости можно рассчитать по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{14} \ln \frac{100}{100 - 6,85} = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ дней}^{-1}.$$

2. Период полураспада рассчитаем по уравнению (2.2):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{5,07 \cdot 10^{-3}} = 137 \text{ дней}.$$

3. Рассчитаем промежуток времени, за который изотоп разложится на 90 %:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{5,07 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{100}{100 - 90} = 454 \text{ дня.}$$

Пример 3. Раствор уксусноэтилового эфира при $c_{01} = 0,01$ М и $T = 293$ К омыляется $0,002$ М (c_{02}) раствором едкого натра за время $t_1 = 23$ мин на 10 %. За какое время (t_2) тот же раствор эфира прореагирует на 10 % при взаимодействии с раствором щелочи $c_{03} = 0,004$ М?

Решение. Реакция омыления уксусного эфира щелочью является реакцией второго порядка, когда начальные концентрации исходных веществ не равны.

1. Константу скорости реакции рассчитаем по уравнению

$$k_{II} = \frac{1}{t(c_{01} - c_{02})} \ln \frac{c_{02}(c_{01} - x)}{c_{01}(c_{02} - x)};$$

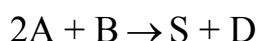
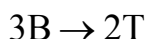
$$k_{II} = \frac{1}{23 \cdot (0,01 - 0,002)} \ln \frac{(0,01 - 0,1 \cdot 0,01) \cdot 0,002}{(0,002 - 0,1 \cdot 0,01) \cdot 0,001} = 3,19 \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1}.$$

2. Время t_2 взаимодействия эфира и щелочи при другой концентрации щелочи рассчитаем по этому же уравнению:

$$t_2 = \frac{1}{3,19 \cdot (0,01 - 0,004)} \ln \frac{(0,01 - 0,01 \cdot 0,1) \cdot 0,004}{(0,004 - 0,01 \cdot 0,1) \cdot 0,01} = 95 \text{ мин.}$$

2.3.2. Примеры расчета кинетики реакций в открытых системах

Пример 1. В реакторе идеального смешения происходят следующие реакции:



где D целевой продукт реакции. Начальные концентрации продуктов $c_R^0 = c_S^0 = c_T^0 = c_D^0 = 0$. Начальная концентрация исходного вещества A:

$c_A^0 = 1$ кмоль/м³. Текущие концентрации веществ: $c_A = 0,44$; $c_B = 1,06$; $c_R = 0,05$; $c_S = 0,33$; $c_T = 0,14$ кмоль/м³. Скорость подачи исходных веществ $\nu_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м³/с. Определить производительность реактора по веществу В и по веществу D.

Решение. Производительность реактора по веществу В равна $G_B = c_B^0 \nu_0$, а по веществу D — $G_D = c_D \nu_0$. Неизвестные концентрации c_B^0 и c_D можно определить из уравнения материального баланса.

Составим уравнение материального баланса для реактора идеального смешения.

На основании стехиометрических соотношений реакций запишем:

$$\begin{aligned} c_A^0 - c_A &= c'_R + 2c_D; \quad c'_R = c_R + c'_S; \quad c_B^0 - c_B = 2c'_R + \frac{3}{2}c_T + c'_S + c_D; \\ c''_S &= c_D; \quad c'_S + c''_S = c_S, \end{aligned}$$

где c'_i — промежуточные концентрации веществ.

Комбинируя полученные уравнения, получим:

$$\begin{aligned} c_A^0 - c_A &= c_R + c'_S + 2c_D = c_R + c'_S + c''_S + c_D = c_R + c_S + c_D; \\ c_B^0 - c_B &= 2c'_R + \frac{3}{2}c_T + c'_S + c_D = \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 2c'_S + c'_S + c_D = \\ &= \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 3c_S - 3c''_S + c_D = \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 3c_S - 2c_D. \end{aligned}$$

Определим c_D :

$$c_D = c_A^0 - c_A - c_R - c_S = 1 - 0,44 - 0,05 - 0,33 = 0,18 \text{ кмоль/м}^3.$$

Производительность реактора по веществу D

$$G_D = 0,18 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с.}$$

Определим c_B^0 :

$$\begin{aligned} c_B^0 &= \frac{3}{2}c_T + 2c_R + 3c_S + c_B - 2c_D = \\ &= 1,5 \cdot 0,14 + 2 \cdot 0,05 + 3 \cdot 0,33 + 1,06 - 2 \cdot 0,18 = 2 \text{ кмоль/м}^3. \end{aligned}$$

Производительность реактора по веществу В

$$G_B = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,01 \text{ кмоль/с.}$$

Пример 2. Установка состоит из следующих последовательно соединенных реакторов: идеального смешения ($V_1 = 2 \text{ м}^3$), идеального вытеснения ($V_1 = 2 \text{ м}^3$) и идеального смешения ($V_1 = 3 \text{ м}^3$). В реакторах протекает реакция первого порядка $A \rightarrow 2B$. Начальная концентрация вещества $c_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$, скорость подачи $v_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$. Константа скорости реакции $k = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В начальный момент времени продукт в системе отсутствует, плотность реакционной системы в ходе реакции не меняется.

Определить концентрацию исходного вещества после каждого реактора и рассчитать производительность установки по продукту.

Решение

1. Составим материальный баланс для первого и третьего реакторов и решим кинетическое уравнение реакции для реактора идеального вытеснения, если известно время пребывания вещества в реакторе

$$\bar{t}_i = \frac{V_i}{v_0}.$$

Составим материальный баланс по веществу А для первого реактора.

$$\text{Для стационарного процесса } v_0 c_{A,0} - v_0 c_{A,1} + r_A V_1 = 0.$$

$$\text{Отсюда } c_{A,1} = \frac{v_0 c_{A,0}}{v_0 + k V_1} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2} + 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot 2} = 0,748 \text{ кмоль/м}^3.$$

2. Время пребывания вещества в реакторе идеального смешения для реакции первого порядка

$$\bar{t}_2 = -\frac{1}{k} \int_{c_{A,1}}^{c_{A,2}} d \ln c_A = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A,1}}{c_{A,2}}.$$

Отсюда

$$c_{A,2} = c_{A,1} e^{-k \bar{t}} = c_{A,1} e^{-\frac{kV}{v}}; \quad c_{A,2} = 0,748 e^{-\frac{8,4 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 0,535.$$

3. Для третьего реактора идеального смешения материальный баланс запишется:

$$v_0 c_{A,2} - v_0 c_{A,3} + r_A V_3 = 0.$$

Тогда
$$c_{A,3} = \frac{v_0 c_{A,2}}{v_0 + k V_3} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,535}{5 \cdot 10^{-2} + 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot 3} = 0,356 \text{ кмоль/м}^3.$$

4. Производительность системы по продукту В:

$$G_B = 2(c_{A,0} - c_{A,3})v_0 = 2(1 - 0,356)5 \cdot 10^{-2} = 6,44 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/с}.$$

Пример 3. В реакторе периодического действия протекает жидкофазная реакция второго порядка $A + 2B \rightarrow \text{продукты}$. Плотность реакционной среды в ходе реакции не меняется. Константа скорости реакции рассчитывается по веществу А. Соотношение начальных концентраций веществ $c_A^0 : c_B^0 = 1 : 2$. Известно, что за время $t = 50$ с степень превращения достигает 12 % по веществу А. Вычислить степень превращения вещества А в реакторе идеального вытеснения и в реакторе идеального смешения при том же соотношении исходных веществ, если скорость подачи исходной смеси составляет $v = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$, а объем каждого реактора $V = 5,6 \text{ м}^3$.

Решение

1. Запишем кинетическое уравнение для реакции второго порядка, протекающей в реакторе идеального вытеснения.

$$t = \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{r_A} = - \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{k c_A c_B}.$$

Учитывая, что $c_A = \alpha c_{A,0}$, $c_A = c_{A,0}(1 - \alpha)$ и $c_{B,0} = 2c_{A,0}$ получим:

$$t = - \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{c_A d(1 - \alpha)}{k c_{A,0} (1 - \alpha) [c_{B,0} - 2(c_{A,0} - c_A)]} = \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{d\alpha}{k' c_{A,0} (1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha}{k' c_{A,0} (1 - \alpha)},$$

где $k' = 2k$, $r_A = -k'(c_{A,0})^2(1 - \alpha)^2$.

Отсюда $k' c_{A,0} = \frac{\alpha}{t(1 - \alpha)} = \frac{0,12}{50(1 - 0,12)} = 2,727 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а

$$\alpha = \frac{k'c_{A,0}t}{1 + k'c_{A,0}t}.$$

Учитывая, что $t_{\text{выт}} = t_{\text{смеш}} = \frac{V_{\text{выт}}}{\nu} = \frac{5,6}{2,4 \cdot 10^{-2}} = 233$ с, получаем:

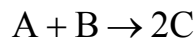
$$\alpha = \frac{2,727 \cdot 10^{-3} \cdot 233}{1 + 2,727 \cdot 10^{-3} \cdot 233} = 0,389.$$

2. Определим степень превращения для реактора идеального смешения. Запишем кинетическое уравнение для этого случая.

$$t = \frac{V}{\nu} = \frac{c_{A,0} - c_{A,0}}{-r_A} = \frac{\alpha}{k'c_{A,0}(1-\alpha)^2}.$$

Отсюда $233 = \frac{\alpha}{2,727 \cdot 10^{-3}(1-\alpha)^2}$, $0,6364\alpha^2 - 2,2727\alpha + 0,6364 = 0$,
 $\alpha = 0,306$.

Пример 4. Реакция



проводится в двух реакторах идеального смешения, соединенных последовательно. Объемы реакторов: $V_1 = 0,2$ м³ и $V_2 = 0,6$ м³. Концентрации веществ в потоках, подающихся в первый реактор, равны: $c'_{A,0} = 0,24$ кмоль/м³, $c'_{B,0} = 0,36$ кмоль/м³.

Подача исходных веществ осуществляется отдельно со скоростями $\nu'_{0,A} = 8 \cdot 10^{-4}$ м³/с, $\nu'_{0,B} = 4 \cdot 10^{-4}$ м³/с. При $t = 0$ $c_{C,0} = 0$. Плотность реакционной смеси не меняется. Константа скорости реакции $k = 4,1 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹кмоль⁻¹м³.

Определить производительность системы по продукту.

Решение

1. Определим концентрации исходных веществ на входе в первый реактор:

$$c_{A,0} = \frac{c'_{A,0} \nu'_{0,A}}{\nu'_{0,A} + \nu'_{0,B}} = \frac{0,24 \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}} = 0,16 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$c_{B,0} = \frac{c'_{B,0} \nu'_{0,B}}{\nu'_{0,A} + \nu'_{0,B}} = \frac{0,36 \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}} = 0,16 \text{ кмоль/м}^3.$$

2. Составим материальный баланс по веществу В для первого реактора:

$$\nu_0 c_{B,0} - c_{B,1} \nu_0 - k c_{B,1} c_{A,1} V_1 = 0 \text{ или } c_{B,0} - c_{B,1} - k \frac{V_1}{\nu_0} c_{B,1} [c_{A,0} - (c_{B,0} - c_{B,1})] = 0,$$

где $\nu_0 = \nu_{0,A} + \nu_{0,B}$.

$$t_1 = V_1 / \nu_0 = 0,2 / 1,2 \cdot 10^{-3} = 166,7 \text{ с.}$$

Отсюда $kt_1 c_{B,1}^2 + (1 + kt_1 c_{A,0} - kt_1 c_{B,0}) c_{B,1} - c_{B,0} = 0$.

Подставив значения $c_{A,0}$, $c_{B,0}$, t_1 и k , получим:

$$6,83 c_{B,1}^2 + 1,273 c_{B,1} - 0,12 = 0.$$

Решив квадратное уравнение, получим: $c_{B,1} = 0,0688 \text{ кмоль/м}^3$.

Тогда $c_{A,1} = c_{A,0} - (c_{B,0} - c_{B,1}) = 0,16 - (0,12 - 0,0688) = 0,1088 \text{ кмоль/м}^3$.

3. Составим уравнение материального баланса по веществу В для второго реактора:

$$c_{B,1} \nu_0 - c_{B,2} \nu_0 - k c_{A,2} c_{B,2} V_2 = 0.$$

После преобразований получаем:

$$c_{B,1} - c_{B,2} - kt_2 c_{B,2} [c_{A,1} - (c_{B,1} - c_{B,2})] = 0;$$

$$t_2 = V_2 / \nu_0 = 0,6 / 1,2 \cdot 10^{-3} = 500 \text{ с};$$

$$kt_2 c_{B,2}^2 + (1 + kt_2 c_{A,1} - kt_2 c_{B,1}) c_{B,2} - c_{B,1} = 0.$$

Подставив значения $c_{A,1}$, $c_{B,1}$, t_2 и k , получим:

$$20,5 c_{B,2}^2 + 1,82 c_{B,2} - 0,0688 = 0, \quad c_{B,2} = 0,0286 \text{ кмоль/м}^3.$$

Тогда $c_{A,2} = c_{A,1} - (c_{B,1} - c_{B,2}) = 0,0686$ кмоль/м³.

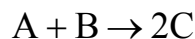
С учетом стехиометрического коэффициента

$$c_C = 2\Delta c_B = 2(c_{B,0} - c_{B,2}) = 2(0,12 - 0,0286) = 0,1828 \text{ кмоль/м}^3.$$

Производительность системы по продукту С будет равна:

$$G_C = c_C \nu_0 = 0,1828 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с.}$$

Пример 5. Реакция



проводится в реакторе идеального смешения объемом 0,8 м³. Подача исходных веществ в реактор осуществляется со скоростями: $\nu_A = 8 \cdot 10^{-4}$ м³/с и $\nu_B = 4 \cdot 10^{-4}$ м³/с. Концентрации веществ в потоке равны: $c'_{B,0} = 0,36$ кмоль/м³, $c'_{A,0} = 0,24$ кмоль/м³ и $c_{C,0} = 0$. Константа скорости реакции $k = 4,1 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹кмоль⁻¹м³. Определить производительность системы по продукту.

Решение. Кинетическое уравнение для данной реакции второго порядка имеет вид:

$$k\bar{t} = \frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}, \text{ где } x \text{ — изменение концентрации.}$$

Определим концентрации исходных веществ на входе в реактор:

$$c_{A,0} = \frac{0,24 \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}} = 0,16 \text{ кмоль/м}^3,$$
$$c_{B,0} = \frac{0,36 \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}} = 0,12 \text{ кмоль/м}^3$$

и среднее время пребывания веществ в реакторе:

$$\nu_0 = 8 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с},$$
$$\bar{t} = \frac{V}{\nu_0} = \frac{0,8}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 666,7 \text{ с.}$$

Тогда можно рассчитать изменение концентрации исходных веществ:

$$4,1 \cdot 10^{-3} \cdot 666,7 = \frac{1}{0,16 - 0,12} \ln \frac{0,12(0,16 - x)}{0,16(0,12 - x)},$$

$$\frac{0,12(0,16 - x)}{0,16(0,12 - x)} = 2,96,$$

$$x = 0,106.$$

Концентрации веществ на выходе из реактора:

$$c_B = c_{B,0} - x = 0,12 - 0,106 = 0,014 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$c_A = 0,16 - 0,106 = 0,054 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$c_C = 2\Delta c_B = 2x = 2 \cdot 0,106 = 0,212 \text{ кмоль/м}^3.$$

Производительность реактора по продукту реакции

$$G_C = c_C \nu_0 = 0,212 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с.}$$

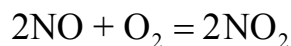
2.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

2.4.1. Кинетика односторонних реакций в закрытых системах

1. Для $^{235}\text{урана}$ период полураспада равен $7,13 \cdot 10^8$ лет. Рассчитайте константу скорости этого процесса и определите, за сколько лет содержание $^{235}\text{урана}$ в образце уменьшится на 5 %.

2. Реакция превращения вещества А относится к реакциям первого порядка. Начальная концентрация вещества А была равна 1 моль/дм^3 . За 200 с концентрация вещества А уменьшилась вдвое, а за 396 с — в 4 раза. Рассчитайте константу скорости и начальную скорость этой реакции.

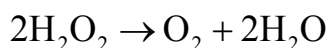
3. Реакция



протекает как реакция третьего порядка. При температуре 570 К константа скорости этой реакции равна $2,68 \cdot 10^3 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Определите период полураспада компонентов, если их начальные концентрации равны $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

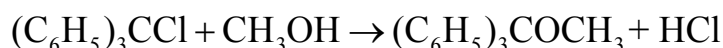
4. Период полураспада одного из радиоактивных изотопов кобальта равен 5,3 года. Рассчитайте константу скорости этого процесса и определите, за сколько лет содержание этого изотопа кобальта в образце уменьшится на 25 %.

5. Разложение пероксида водорода в водном растворе протекает по реакции



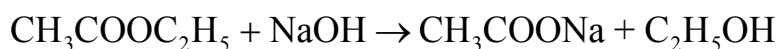
Эта реакция относится к реакциям первого порядка. За изменением концентрации пероксида водорода следили путем титрования проб одинакового объема KMnO_4 . В начальный момент времени было израсходовано на титрование 22,8 мл KMnO_4 , через 10 мин от начала реакции — 13,8 мл, а через 20 мин — 8,25 мл. Рассчитайте среднюю константу скорости данной реакции.

6. Процесс взаимодействия трифенилметилхлорида с метиловым спиртом протекает в среде бензола по уравнению



Экспериментально установлено, что эта реакция относится к реакциям третьего порядка, так как в элементарном акте принимает участие еще одна молекула CH_3OH , играющая роль катализатора. Рассчитайте период полураспада, если начальные концентрации компонентов равны $0,106 \text{ моль/дм}^3$, а константа скорости при температуре 298 К равна $2,61 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \text{ мин})$.

7. Константа скорости реакции второго порядка



равна $5,4 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$. Сколько эфира прореагирует за 20 мин, если концентрации эфира и щелочи одинаковые и равны $0,01 \text{ моль/дм}^3$? Какова должна быть начальная концентрация эфира, чтобы за это же время прореагировало 80 % эфира?

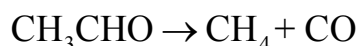
8. Вещество А смешано с В и С в равных концентрациях ($c_0 = 0,2 \text{ моль/дм}^3$). Через 20 мин осталось 50 % вещества А. Сколько вещества А останется через 40 мин, если реакция имеет нулевой, первый, второй, третий порядок?

9. Изучение термического разложения диметилсульфоксида (DMSO) проводили при 340 °С путем измерения начальной скорости образования продукта реакции (метана). Для начальной концентрации DMSO $c_0 = 4,3 \cdot 10^{-3}$ наблюдалось следующее изменение концентрации метана во времени:

$t, \text{с}$	30	150	300	600
$c_{\text{CH}_4} \cdot 10^3, \text{М}$	0,125	0,50	1,00	1,85

Определите начальную скорость образования метана и рассчитайте константу скорости этой реакции, считая, что процесс разложения является реакцией первого порядка.

10. При изучении газофазной реакции разложения ацетальдегида



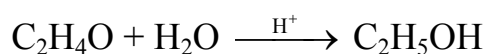
в присутствии паров иода при 391 °С наблюдалось следующее изменение давления ацетальдегида во времени:

$t, \text{с}$	0	16	31	53	70	98	110
$p_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	3,18	2,96	2,77	2,52	2,33	2,05	1,96

Рассчитайте изменение общего давления газовой смеси во времени. Постройте график зависимости изменения давления ацетальдегида и общего давления газовой смеси во времени.

11. В процессе β -излучения 1 г ^{99}Mo распадается до 1/8 г за 200 часов. Считая, что процесс является реакцией первого порядка, рассчитайте константу скорости и определите период полураспада ^{99}Mo .

12. Кинетика реакции



первого порядка (вода взята в большом избытке) изучалась при начальной концентрации окиси этилена 0,12 М в среде 0,007574 М хлорной кислоты. Ход процесса контролировали дилатометрически, измеряя объем раствора как функцию времени. При 20 °С получены следующие данные:

$t, \text{мин}$	0	30	60	135	300	∞
показания дилатометра	18,48	18,05	17,62	16,71	15,22	12,29

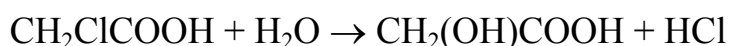
Рассчитайте среднюю константу скорости данной реакции.

13. Константа скорости химической реакции первого порядка



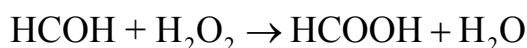
протекающей в газовой фазе, равна $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Постройте график зависимости парциального давления CH_3COCH_3 и общего давления всей газовой смеси во времени, если начальное давление ацетона было равно 1 атм.

14. Константа скорости взаимодействия монохлоруксусной кислоты с водой (вода взята в большом избытке) при 298 К



равна $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Постройте график зависимости концентрации монохлоруксусной кислоты во времени ($c_0 = 0,1 \text{ М}$). Как будет изменяться объем щелочи, пошедшей на титрование образца реагирующей смеси во времени (изобразить на графике)?

15. В результате реакции второго порядка



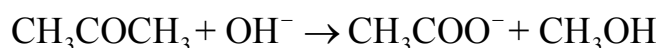
через 2 часа при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ прореагировало $0,215 \text{ моль/дм}^3$ исходных веществ. Начальные концентрации компонентов были равны $0,50 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте константу скорости реакции и определите время, за которое прореагирует 90 % исходных веществ.

16. Известно, что реакция



протекает в жидкой фазе и имеет нулевой порядок. Константа скорости этой реакции равна $0,05 \text{ моль дм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Напишите уравнение скорости реакции. Через сколько времени прореагирует половина исходного вещества, если $c_{0,\text{A}} = 2,0 \text{ М}$. Сколько времени необходимо, чтобы исходное вещество израсходовалось полностью?

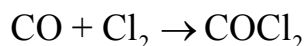
17. Гидролиз метилацетата в щелочной среде



протекает как реакция второго порядка с константой скорости $k = 0,137 \text{ моль}^{-1} \text{ дм}^3 \text{ с}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Через сколько времени прореагирует половина исходного вещества, если начальные концентрации компо-

нентов были равны 0,50 М? Сколько времени необходимо, чтобы исходное вещество израсходовалось практически полностью (на 99 %)?

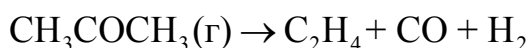
18. Константа скорости реакции второго порядка



протекающая на катализаторе, при 300 К равна $0,016 \text{ Па}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

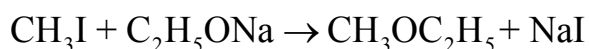
Постройте график зависимости изменения парциального давления СО и общего давления во времени.

19. При $504 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ацетон разлагается в реакторе постоянного объема по реакции



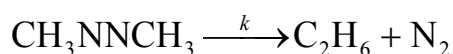
Константа скорости данного процесса равна $4,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Чему будет равно парциальное давление ацетона и общее давление газовой смеси через 600 с от начала опыта?

20. Константа скорости реакции



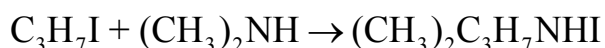
при температуре 291 К равна $4,96 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Начальные концентрации компонентов равны $0,50 \text{ моль/дм}^3$. Постройте график изменения концентрации реагирующих веществ за время 200 с.

21. Разложение CH_3NNCH_3 протекает при температуре 603 К и $p_0 = 0,649 \cdot 10^5 \text{ Па}$ по реакции



Константа скорости при этой температуре равна $2,96 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Чему будет равно парциальное давление CH_3NNCH_3 и общее давление газовой смеси через 60 мин от начала опыта?

22. Взаимодействие компонентов протекает в среде этилового спирта

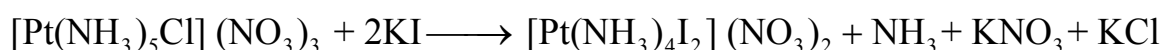


Константа скорости этой реакции при температуре 333 К равна $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Начальные концентрации компонентов равны:

$c_{\text{C}_3\text{H}_7\text{I}}^0 = 0,5$ моль/дм³ и $c_{(\text{CH}_3)_2\text{NH}}^0 = 0,2$ моль/дм³. Через какое время концентрация $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ уменьшится наполовину?

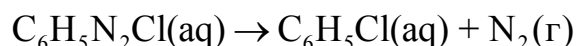
23. Разложение пероксибензойной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$) в среде бензола является реакцией первого порядка. При температуре 352 К константа скорости равна $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. За какое время распадется 90 % кислоты, если ее начальная концентрация равна 0,1 моль/дм³?

24. Константа скорости реакции второго порядка



при температуре 40 °С равна 0,22 моль дм⁻³с⁻¹. Если исходные концентрации компонентов равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и $10 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, соответственно, чему будет равна концентрация $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2](\text{NO}_3)_2$ через 1560 с от начала опыта? Чему равен период полураспада данной реакции?

25. Константа скорости разложения хлорида фенилдиазония



в воде при 323 К равна 0,071 мин⁻¹. Сколько времени будет проходить реакция при начальной концентрации фенилдиазония, равной 0,05 моль/дм³, чтобы его концентрация в растворе стала равна 0,0002 моль/дм³?

2.4.2. Кинетика реакций в открытых системах

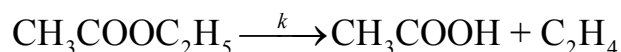
1. Пары N_2O_5 разлагаются по реакции $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, которая имеет первый порядок и практически необратима. Пары N_2O_5 проходят через реактор вытеснения, в котором давление $p = 2 \cdot 10^5$ Па и температура $T = 400$ К, расход N_2O_5 на входе в реактор составляет $n_1^0 = 3$ моль/с. Объем реактора $V = 2 \text{ м}^3$. Определите выход NO_2 , если $k = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

2. Раствор этилацетата с концентрацией $1,21 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³ и раствор едкого натра с концентрацией $4,62 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³ подают со скоростью $3,12 \cdot 10^{-3}$ и $3,14 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с в непрерывно действующий реактор

идеального смешения. Объем жидкости в реакторе поддерживается равным 6 м^3 . Реакция является реакцией первого порядка, $k = 0,11 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Рассчитайте концентрацию этилацетата в растворе на выходе из реактора при стационарном режиме и степень ее превращения.

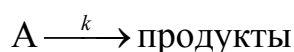
3. В реакторе идеального смешения объемом 3 м^3 протекает реакция первого порядка $A \rightarrow \text{продукты}$. В реактор подается раствор с начальной концентрацией $c_{A,0} = 0,02 \text{ кмоль/м}^3$ с объемной скоростью $\nu = 0,05 \text{ м}^3/\text{с}$. Константа скорости реакции $k = 0,01 \text{ с}^{-1}$. Определите концентрацию вещества A на выходе из реактора и оцените ее отклонение от стационарной концентрации.

4. Реакция термического распада этилацетата (A) в газовой фазе при 650 К сопровождается образованием уксусной кислоты (B) и этилена:



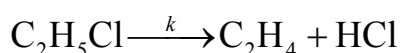
При проведении реакции в реакторе идеального смешения объемом $V = 330 \text{ мл}$ и при скорости подачи газовой смеси $\nu = 4,5 \text{ мл/с}$ в системе устанавливается стационарная концентрация уксусной кислоты, равная $2,85 \%$ от исходной концентрации этилацетата. Реакция проводится в большом избытке азота, так что изменением объема при протекании реакции можно пренебречь. Определите константу скорости реакции.

5. Определите объем реактора идеального вытеснения, в котором должна происходить реакция



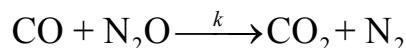
если степень превращения вещества равна $0,2$. Константа скорости этой реакции $0,005 \text{ с}^{-1}$, а объемная скорость подачи исходного вещества $\nu = 0,02 \text{ м}^3/\text{с}$.

6. В реакторе идеального смешения объемом $0,1 \text{ дм}^3$ при постоянных p и T происходит мономолекулярная газовая реакция



При скорости подачи $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ в реактор $\nu = 40 \text{ см}^3/\text{с}$, степень его превращения в продукты равна $0,5$. Какой будет степень превращения при увеличении скорости подачи вдвое?

7. Стехиометрическая смесь CO и N₂O пропускается через цилиндрический реактор идеального вытеснения длиной 25 см со скоростью 5 см/с. Начальные концентрации CO и N₂O равны 10⁻³ моль/дм³, а константа скорости реакции



равна 0,46 (дм³/моль)^{0,5}с⁻¹. Реакция проходит только в реакторе. Сколько раз нужно пропустить смесь CO с N₂O, а затем смесь CO, CO₂, N₂O и N₂ через реактор, чтобы концентрации всех компонентов стали одинаковыми?

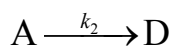
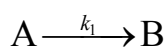
8. При 20 °С и $p = 1,013 \cdot 10^4$ Па через реактор идеального смешения $V = 5$ см³ прокачивается поток гелия, содержащий диазометан CH₂N₂ в концентрации 10⁻⁴ моль/дм³. Под действием УФ-облучения CH₂N₂ разлагается на N₂ и C₂H₄. При объемной скорости потока 0,125 дм³/с степень превращения диазометана равна 0,4.

Определите константу скорости данной реакции и рассчитайте, через какое время после начала облучения установится стационарная концентрация диазометана?

9. В камеру идеального смешения объемом 0,1 дм³ с равными скоростями 10 см³/с поступают растворы, содержащие 6 · 10⁻⁴ моль/дм³ Os(Dip)₃⁺³ и 4 · 10⁻⁴ моль/дм³ Fe²⁺. Происходит бимолекулярная реакция электронного переноса с образованием Os(Dip)₃⁺² и Fe³⁺. Стационарная концентрация Os(Dip)₃⁺³ в камере была найдена равной 2 · 10⁻⁴ моль/дм³. Считая, что порядок данной реакции равен двум, рассчитайте константу скорости этой реакции.

10. Реакция $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} 2\text{R}$ проводится в реакторе идеального смешения. Константа скорости реакции $k = 2 \cdot 10^{-3}$ м³/(кмоль с). Объем реактора $V = 1,6$ м³. В реактор подается поток с объемной скоростью $\nu = 1 \cdot 10^{-3}$ м³/с и концентрацией реагентов: $c_{\text{A},0} = 1,05$ кмоль/м³, $c_{\text{B},0} = 2,4$ кмоль/м³. Определите концентрацию продукта и производительность реактора по продукту.

11. В реакторе идеального смешения протекают параллельные реакции

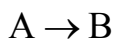


$k_1 = 0,6 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$. Определите концентрацию вещества А на выходе из реактора и производительность реактора по веществу А, если объем реактора равен 1 м^3 , а $c_{A,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$.

12. Реакция $A \rightarrow 2C$ проводится в двух реакторах идеального смешения, соединенных последовательно. Объемы реакторов: $V_1 = 0,4$ и $V_2 = 0,8 \text{ м}^3$. Подача исходного вещества осуществляется со скоростью $\nu = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Концентрация исходного вещества равна $c_{A,0} = 0,6 \text{ кмоль/м}^3$. Определите константу скорости реакции, если концентрация продуктов реакции на выходе из второго реактора равна $0,5 \text{ кмоль/м}^3$.

13. Жидкофазная необратимая реакция 1-го порядка протекает без изменения плотности в реакторе периодического действия. Продукты реакции в исходном растворе отсутствуют. За время $t_1 = 120 \text{ с}$ в целевой продукт превращается 20 % исходного вещества. Определите степень превращения через $t_2 = 360 \text{ с}$ в непрерывно действующем реакторе идеального вытеснения и непрерывно действующем реакторе идеального смешения.

14. В изотермическом реакторе идеального вытеснения протекает жидкофазная реакция первого порядка



Константа скорости реакции $k = A \exp(-E/RT) \text{с}^{-1}$. $E = 108500 \text{ Дж/моль}$, $T = 344 \text{ К}$; $A = 1013 \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации веществ в кмоль/м^3 : $c_{A,0} = 4,5$; $c_{B,0} = 0$.

Определите производительность реактора по продукту В, если объемный расход $\nu_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, а объем реактора $V = 5 \text{ м}^3$.

15. Рассчитайте степень превращения исходного вещества и концентрацию продукта реакции $A \rightarrow B$, протекающей в реакторе идеального вытеснения длиной 1 м и площадью сечения $0,07 \text{ м}^2$, если в реактор поступает раствор с объемной скоростью $\nu = 0,005 \text{ м}^3/\text{с}$ и концентрацией $c_{A,0} = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$, а константа скорости реакции $k = 0,06 \text{ с}^{-1}$.

16. Жидкофазная необратимая реакция 1-го порядка $A \rightarrow R$ протекает в системе равных по объему ($V = 0,6$ м) последовательно соединенных реакторов идеального смешения. Начальная концентрация вещества А $c_{A,0} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³. Скорость подачи $\nu = 10^{-3}$ м³/с, $c_{R,0} = 0$. Константа скорости реакции $k = 2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Определите производительность системы по продукту реакции.

17. Рассчитайте среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения, необходимое для достижения степени превращения исходного вещества $\alpha = 0,8$. В реакторе при $T = \text{const}$ протекает реакция $2A \rightarrow R + S$, константа скорости которой $k = 2,5 \cdot 10^{-2}$ м³/(кмоль с). Начальная концентрация реагента А на входе в реактор $c_{A,0} = 4$ кмоль/м³.

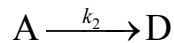
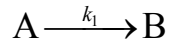
18. Определите среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального вытеснения для условий вышеприведенного примера 17.

19. Рассчитайте степень превращения исходного вещества при протекании реакции $2A \rightarrow$ продукты в реакторе идеального вытеснения объемом 1 м³. Начальная концентрация $c_{A,0} = 2$ кмоль/м³, $k = 2,5 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹, а скорость подачи $\nu = 2 \cdot 10^{-2}$ м³/с.

20. Реакция $A + B \rightarrow 2C$ проводится в двух реакторах идеального вытеснения, соединенных последовательно. Объемы реакторов: $V_1 = 0,2$, $V_2 = 0,6$ м³. Концентрации исходных веществ на входе в первый реактор равны: $c_{A,0} = 0,16$, $c_{B,0} = 0,12$ кмоль/м³. Скорость подачи исходных веществ равна: $\nu = 1,2 \cdot 10^{-3}$ м³/с, $c_{C,0} = 0$, $k = 4,1 \cdot 10^{-2}$ кмоль⁻¹с⁻¹м³. Определите производительность системы по продукту.

21. Реакция $A \rightarrow$ продукты, для которой константа скорости реакции $k = 4,2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, проходит в реакторе идеального смешения при скорости подачи $\nu = 0,7 \cdot 10^{-3}$ м³/с и начальной концентрации $c_{A,0} = 3 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³. Рассчитайте объем реактора, чтобы степень превращения вещества А в реакторе была равна 0,85.

22. Для параллельной реакции



где $k_1 = 4,6 \cdot 10^{-4}$ и $k_2 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, найдите степень превращения вещества А за время $t = 5000 \text{ с}$ для реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения.

23. Для реакции второго порядка $A + B \rightarrow R + S$ константа скорости реакции $k = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ кмоль}^{-1} \text{ м}^3$. Начальная концентрация веществ $c_{A,0} = c_{B,0} = 0,07 \text{ кмоль/м}^3$. Концентрация вещества А на выходе из системы равна: $c_{A,0} = 0,005 \text{ кмоль/м}^3$. Определите производительность системы по сырью. Система состоит из двух последовательно соединенных реакторов идеального смешения ($V_1 = 0,8 \text{ м}^3$) и идеального вытеснения ($V_2 = 0,2 \text{ м}^3$).

24. Для реакции второго порядка $A + B \rightarrow R + S$ константа скорости реакции $k = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ кмоль}^{-1} \text{ м}^3$. Начальная концентрация веществ $c_{A,0} = c_{B,0} = 0,07 \text{ кмоль/м}^3$. Скорость подачи веществ $\nu = 0,0015 \text{ м}^3/\text{с}$.

Определите производительность системы по сырью. Система состоит из двух параллельно соединенных реакторов идеального смешения ($V_1 = 0,8 \text{ м}^3$) и идеального вытеснения ($V_2 = 0,2 \text{ м}^3$).

25. В реакторе периодического действия протекает жидкофазная реакция второго порядка $A + B \rightarrow R + S$ при постоянном объеме и соотношении начальных концентраций веществ $c_{A,0} : c_{B,0} = 0,55 : 0,45$. Известно, что за время $\tau = 80 \text{ с}$ степень превращения по веществу В достигает 30 %. Определите степени превращения веществ А и В в реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения, если соотношение концентраций исходных веществ на входе в реактор остается прежним, а подача исходных веществ осуществляется раздельно. Скорости подачи равны: $\nu_A = 0,0018$, $\nu_B = 0,0027 \text{ м}^3/\text{с}$, объемы реакторов одинаковы и равны $V = 5,2 \text{ м}^3$.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Для выяснения механизма химической реакции и расчета константы скорости обязательно надо знать порядок реакции по реагирующим веществам и суммарный порядок данной реакции. Существуют специальные экспериментальные приемы, позволяющие определять как порядки по отдельным компонентам, так и общий порядок реакции.

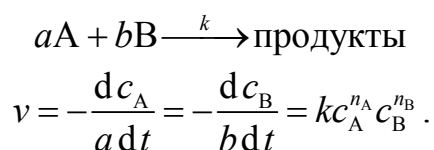
Общей идеей этих методов является проведение эксперимента таким образом, чтобы кинетика изучаемой реакции подчинялась уравнению простой однокомпонентной реакции некоторого порядка:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^n. \quad (3.1)$$

Все рассмотренные в данной главе способы определения порядков реакции подразумевают, что это условие соблюдается.

Способ избыточных концентраций позволяет определить частичный порядок по какому-либо компоненту реакции. По этому методу, предложенному Оствальдом, проводят серию опытов, в каждом из которых изучается влияние концентрации только одного из исходных веществ на скорость реакции. Для этого все остальные исходные вещества берут в таком избытке, по сравнению с исследуемым, чтобы их концентрации в ходе реакции можно было считать практически постоянными. Определяют порядок реакции по каждому из исследуемых исходных веществ, взятых в недостатке, одним из перечисленных ниже способов. Затем определяют общий порядок реакции.

Рассмотрим пример реакции между веществами А и В:



Возьмем вещество А в большом избытке. Тогда $c_{A,0} \gg c_{B,0}$ и изменением концентрации вещества А можно пренебречь:

$$-\frac{dc_B}{dt} = bkc_A^{n_A} c_B^{n_B} \approx k'c_B^{n_B},$$

где c_B — мгновенная концентрация вещества В, n_B — частный порядок по компоненту В, k — константа скорости реакции, $k' = bkc_{A,0}^{n_A}$ — эффективная константа скорости.

Обратите внимание, что в данном случае мы непосредственно сможем определить частный порядок реакции по компоненту В и эффективную константу скорости реакции. Реальную кинетическую константу можно вычислить, зная начальную концентрацию вещества А и частный порядок по компоненту А:

$$k = k' / (bc_{A,0}^{n_A}).$$

Частный порядок по компоненту А определяется аналогично — путем проведения эксперимента при большом избытке вещества В. Таким образом, проведя два эксперимента, можно определить как частные порядки реакции по компонентам А и В, так и константу скорости реакции.

Другой способ, *метод стехиометрической смеси*, позволяет определить полный порядок реакции. Согласно этому способу для кинетического эксперимента берется смесь исходных веществ в стехиометрическом соотношении. Таким образом, концентрации реагирующих веществ изменяются синхронно и мы можем определить общий порядок реакции.

Например, для реакции между веществами А и В, если взята стехиометрическая смесь, то начальные концентрации связаны соотношением $c_{A,0}/a = c_{B,0}/b = c_0$. Тогда

$$\begin{aligned}
 &aA + bB \xrightarrow{k} \text{продукты} \\
 &\begin{array}{cc} ac_0 & bc_0 \\ ac_0 - ax & bc_0 - bx \end{array} \\
 &v = -\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = -\frac{d(c_0 - x)}{dt} = kc_A^{n_A}c_B^{n_B} = \\
 &= k(ac_0 - ax)^{n_A}(bc_0 - bx)^{n_B} = ka^{n_A}b^{n_B}(c_0 - x)^{n_A+n_B}, \\
 &v = -\frac{dc}{dt} = k'c^n,
 \end{aligned}$$

где c_A и c_B — мгновенные концентрации веществ А и В, n — общий порядок реакции, k — константа скорости реакции, $k' = ka^{n_A}b^{n_B}$ — эффективная константа скорости, $c = c_0 - x$.

В этом случае можно определить общий порядок реакции и эффективную константу скорости реакции. Реальную кинетическую константу можно вычислить по формуле

$$k = k' a^{-n_A} b^{-n_B}.$$

Частные порядки по компонентам данным способом определить нельзя.

После того, как эксперимент проведен одним из описанных выше специальным способом, можно применить один из общих способов определения порядка реакции. Способы определения порядка реакции подразделяются на *дифференциальные* и *интегральные*.

3.1. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Существуют как аналитические, так и графические варианты интегральных методов определения порядка реакции.

1. Способ подстановки

Этот способ, как правило, используется для определения только целочисленных порядков реакции.

Аналитическая форма решения

В интегральное кинетическое уравнение констант скоростей реакций первого, второго или третьего порядка:

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}; \quad k_{II} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}; \quad k_{III} = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2} \quad (3.2)$$

подставляют опытные данные для концентрации реагирующих веществ, полученные в разные моменты времени протекания реакции.

Если расчетные значения констант скоростей по одному из этих уравнений остаются постоянными, то это означает, что *реакция является реакцией данного порядка*.

Графический вариант решения

Кинетические уравнения реакций первого, второго, третьего порядков можно записать в виде уравнений прямых линий в соответствующих координатах:

$$\ln c = \ln c_0 - k_{\text{I}}t; \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_{\text{II}}t; \quad \frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + k_{\text{III}}t. \quad (3.3)$$

Если, например, опытные точки расположились прямолинейно на графике в координатах $\ln c-t$, а на других графиках получались кривые, то это указывает на то, что рассматриваемая реакция имеет первый порядок по данному веществу. По угловому коэффициенту этой прямой можно определить константу скорости реакции.

2. Определение порядка реакции по периоду полураспада (метод Оствальда–Нойеса)

Метод основан на определении времени, в течение которого концентрация или количества исходных веществ в ходе реакции уменьшаются в два раза ($c_x = c_0/2$).

Аналитическая форма решения

Период полураспада для реакции n -го порядка равен:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}. \quad (3.4)$$

Прологарифмировав данное уравнение и записав его для двух опытов с разными начальными концентрациями компонентов, можно получить формулу для расчета порядка реакции по периоду полураспада:

$$n = \frac{\ln t''_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln c'_0 - \ln c''_0} + 1. \quad (3.5)$$

После вычисления порядка реакции можно вычислить константу скорости реакции по формуле

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{t_{1/2}(n-1)c_0^{n-1}}. \quad (3.6)$$

Графический вариант решения

Прологарифмировав уравнение (3.4), мы получим уравнение прямой линии:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1)c_0 = \ln(\text{const}) - (n-1)c_0. \quad (3.7)$$

Для определения порядка реакции проводим несколько опытов при разных начальных концентрациях и определяем период (время) полураспада исследуемого исходного вещества. Затем строим график в координатах $\ln t - \ln c_0$, представляющий собой прямую линию. Как видно из уравнения (3.7), тангенс угла наклона прямой связан с порядком химической реакции соотношением: $\operatorname{tg} \alpha = -(n - 1)$. Откуда можно определить n . Из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат ($a = \ln((2^{n-1} - 1)/(k(n - 1)))$), можно определить константу скорости реакции:

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{\exp(a)(n - 1)}. \quad (3.8)$$

Метод справедлив также, если реакция протекает на любую заданную глубину p . При этом справедливо выражение:

$$\ln t_p = \ln(\operatorname{const}) - (n - 1)c_0. \quad (3.9)$$

Выражение (3.5) в этом случае также справедливо:

$$n = \frac{\ln t_p'' - \ln t_p'}{\ln c_0' - \ln c_0''} + 1. \quad (3.10)$$

3.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

1. Метод Вант-Гоффа

Дифференциальный метод определения порядка реакции был впервые предложен Вант-Гоффом. Метод основан на численном определении скорости реакции, которое возможно при переходе от бесконечно малых приращений концентрации и времени к конечным приращениям. Тогда получим следующее приближенное выражение для каждого интервала времени протекания реакции:

$$v = -\frac{dc}{dt} \approx -\frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} \approx k\bar{c}_i^n, \quad (3.11)$$

где $\Delta c_i = c_{i+1} - c_i$ — изменение концентрации вещества за период времени $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$; $\bar{c}_i = \frac{c_{i+1} + c_i}{2}$ — средняя за данный промежуток времени концентрация реагирующего вещества. Формула (3.11) тем точнее, чем меньший промежуток времени (Δt) рассматривается.

Аналитическая форма решения

Рассмотрим выражение (3.11) для двух интервалов времени. Разделим полученные выражения друг на друга, прологарифмируем полученное выражение и выразим n . Тогда порядок реакции можно оценить по следующему выражению:

$$n = \frac{\ln(-\Delta c_1 / \Delta t_1) - \ln(-\Delta c_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}, \quad (3.12)$$

где \bar{c}_1 и \bar{c}_2 — средние за данные промежутки времени концентрации реагирующего вещества. Фактически $\ln(-\Delta c_i / \Delta t_i)$ — это логарифм средней скорости протекания реакции на данном интервале времени.

Если промежутки времени для наблюдения за изменением концентрации одинаковы, то расчетная формула упрощается:

$$n = \frac{\ln(\Delta c_1) - \ln(\Delta c_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}. \quad (3.13)$$

Графический вариант решения

Приведем уравнение (3.11) к линейной форме:

$$\ln \frac{-\Delta c_i}{\Delta t_i} = \ln k + n \ln \bar{c}_i. \quad (3.14)$$

Для определения порядка реакции необходимо провести эксперимент, в котором измеряется c_i в разные моменты времени (t_i) по ходу проведения реакции. График, построенный в координатах $\ln(-\Delta c_i / \Delta t_i) - \ln \bar{c}_i$, представляет собой прямую линию. Тангенс угла наклона этой прямой равен порядку химической реакции: $\operatorname{tg} \alpha = n$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен логарифму константы скорости реакции.

2. Метод начальных скоростей Вант-Гоффа

Этот метод является разновидностью дифференциального метода. Выражение для начальной скорости с учетом основного постулата химической кинетики имеет вид:

$$v_0 = -\frac{dc}{dt} = kc_0^n. \quad (3.15)$$

Решение задачи возможно в двух вариантах: аналитическом и графическом.

Аналитическая форма решения

Порядок реакции можно рассчитать, используя две начальные скорости для двух разных начальных концентраций реагентов:

$$n = \frac{\ln(v_{02}/v_{01})}{\ln(c_{02}/c_{01})}. \quad (3.16)$$

Графический вариант решения

На основании опытных данных строят график зависимости $\ln v_0 - \ln c_0$, представляющий прямую линию. Тангенс угла наклона этой прямой равен порядку химической реакции ($\operatorname{tg} \alpha = n$).

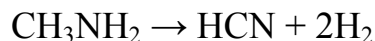
Достоинством дифференциальных методов является простота расчета и возможность определения дробных порядков химических реакций.

Основным недостатком дифференциальных методов определения порядков химических реакций является высокая чувствительность к погрешности определения концентраций реагирующего вещества в ходе реакции. То есть для успешного применения дифференциальных методов необходимо иметь кинетические кривые, построенные с высокой точностью.

Несовпадение порядка реакции, определенного по начальным скоростям и по скоростям в любые другие промежутки времени, возможно при наличии ингибирования процесса каким-либо веществом, наличием автокатализа или более сложным характером протекания процесса.

3.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Процесс распада метиламина в газовой фазе можно описать следующим уравнением:



При протекании реакции общее давление в системе изменялось следующим образом:

t , мин	0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
$p \cdot 10^{-4}$, Па	3,57	5,80	6,15	6,50	6,77	7,08	7,35	7,58	7,80

Определить порядок реакции интегральным методом, рассчитать константу скорости и период полураспада.

Решение. В общем виде эту реакцию можно представить схемой:



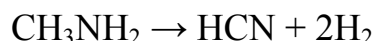
Реакции разложения относятся, как правило, к реакциям первого порядка. Для определения порядка этой реакции проще всего использовать метод подстановки. Константа скорости реакции первого порядка,

вычисленная по уравнению $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{\text{A},0}}{p_{\text{A},0} - x}$, для любого момента време-

ни должна оставаться постоянной.

Давления, приведенные в условии задачи (за исключением первого), — это суммарные давления всех газов, а для вычисления константы скорости необходимо знать давление исходного вещества (метиламина) p_{A} в различные моменты времени. Рассчитаем это давление.

Рассмотрим кинетическую схему протекания процесса. Давление каждого из продуктов реакции в момент времени t обозначим через x . Тогда $p_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = (p_0 - x)$, где p_0 — начальное давление метиламина.



если $t = 0$,	p_0	0	0
если $t > 0$,	$p_0 - x$	x	$2x$

Общее давление p в любой момент времени t равно:

$$p = p_0 - x + 3x = p_0 + 2x. \text{ Откуда } x = \frac{p - p_0}{2}; p_0 - x = \frac{3p_0 - p}{2}.$$

Отношение давлений исходного вещества в начальный и другие промежутки времени связано с общим давлением в системе соотношением

$$\frac{p_0}{p_0 - x} = \frac{2p_0}{3p_0 - p}$$

Рассчитаем значения констант в различные моменты времени t :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p} = \frac{1}{2,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 5,80 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{3,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,15 \cdot 10^4} = 0,149 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{1}{3,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,50 \cdot 10^4} = 0,151 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{1}{4,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,77 \cdot 10^4} = 0,149 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_5 = \frac{1}{4,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,08 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_6 = \frac{1}{5,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,35 \cdot 10^4} = 0,151 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_7 = \frac{1}{5,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,58 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_8 = \frac{1}{6,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,80 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

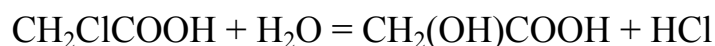
$$k_{\text{ср}} = 0,150 \text{ мин}^{-1}.$$

Так как в пределах ошибки опыта константа скорости — величина постоянная, следовательно, эта реакция является реакцией первого порядка.

Период полураспада для реакции первого порядка вычислим по формуле

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_{\text{ср}}} = \frac{0,693}{0,150} = 4,6 \text{ мин.}$$

Пример 3. Монохлоруксусная кислота при 298 К взаимодействует с водой (вода взята в большом избытке):



Кинетика этой реакции изучалась путем титрования проб одинакового объема раствором щелочи. Результаты титрования приведены ниже:

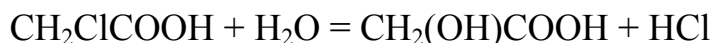
Время, мин	0	600	780	2070
Количество щелочи, мл	12,9	15,8	16,4	20,5

Вычислить константу скорости и рассчитать, сколько времени после начала реакции необходимо, чтобы все три кислоты присутствовали в эквивалентных количествах.

Решение. Так как вода взята в большом избытке, то мы можем определить только частный порядок по монохлоруксусной кислоте. Для решения этой задачи попробуем воспользоваться методом подстановки. Предположим, что реакция протекает как реакция первого порядка по этому компоненту.

Константа скорости реакции первого порядка $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$. Для реакции первого порядка отношение концентраций можно заменить на пропорциональные ей величины, а именно на объем щелочи, пошедшей на титрование монохлоруксусной кислоты. Экспериментально щелочь расходуется на титрование всех кислот в этом процессе, а не только на монохлоруксусную. Поэтому необходимо предварительно рассчитать объем щелочи, пошедшей на титрование только монохлоруксусной кислоты.

Рассмотрим кинетическую схему протекания реакции:



если $t = 0$,	c_0	0	0
если $t > 0$,	$c_0 - x$	x	x

Так как щелочь титрует все кислоты, то необходимо рассчитать суммарную концентрацию всех кислот в некоторый момент времени:

$$c_{\Sigma} = c_0 - x + x + x = c_0 + x.$$

Откуда $x = c_{\Sigma} - c_0$. Тогда текущая концентрация монохлоруксусной кислоты будет $c_0 - x = 2c_0 - c_{\Sigma}$. Заменяем концентрации кислот на пропорциональные им объемы щелочи, пошедшие на их титрование:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{2c_0 - c_{\Sigma}} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0}{2V_0 - V_t}.$$

Рассчитаем константы скоростей по кинетическим данным к различным промежуткам времени:

$$k_1 = \frac{1}{600} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 15,8} = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{780} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 16,4} = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1};$$

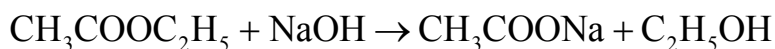
$$k_3 = \frac{1}{2070} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 20,5} = 4,23 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Константы скорости, рассчитанные по экспериментальным данным, близки по значению, следовательно, данная реакция подчиняется уравнению для реакций первого порядка. Среднее значение константы скорости равно $4,19 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Очевидно, что когда половина от всей кислоты прореагирует, то тогда все кислоты будут в эквивалентных количествах, то есть практически надо найти период полураспада монохлоруксусной кислоты:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{4,19 \cdot 10^{-4}} = 1655 \text{ мин.}$$

Пример 4. Омыление уксусноэтилового эфира щелочью протекает согласно реакции:



Кинетика этой реакции изучалась путем титрования проб одинакового объема (10 мл) раствором 0,01 М НСl. Результаты титрования приведены ниже:

t , мин	0	4,9	10,4	28,2	∞
$V_{\text{НСl}}$, мл	61,95	50,59	42,40	29,35	14,90

Вычислить константу скорости реакции.

Решение. Соляная кислота в этой реакционной смеси титрует только NaOH.

То, что после проведения процесса до конца еще расходуется НСl (14,9 мл), указывает на то, что щелочь в этом процессе взята в избытке по сравнению с уксусноэтиловым эфиром. Начальная концентрация эфира (в объемах соляной кислоты) равна: $V_{\text{эф}} = 61,95 - 14,90 = 47,05 \text{ мл}$.

По закону эквивалентов $c_1V_1 = c_2V_2$ рассчитаем начальные концентрации эфира и щелочи:

$$c_{щ,0} = \frac{V_{HCl,0}c_{HCl}}{V_{пр}} = \frac{61,95 \cdot 0,01}{10} = 0,06195 \text{ М};$$

$$c_{эф,0} = \frac{V_{эф,0}c_{HCl}}{V_{пр}} = \frac{47,05 \cdot 0,01}{10} = 0,04705 \text{ М}.$$

Для определения порядка реакции воспользуемся методом подстановки. Выскажем предположение, что данная реакция является реакцией второго порядка. Рассчитаем константы скорости реакции по уравнению (случай не равных концентраций):

$$k = \frac{1}{t(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}.$$

Для расчета константы скорости необходимо знать количество реагентов (x), вступивших в реакцию к данному моменту времени. Как видно из опытных данных, количество HCl, пошедшее на титрование щелочи постоянно убывает, потому что щелочь расходуется на омыление эфира. Разница между количеством HCl, пошедшего на титрование щелочи, при $t = 0$ и $t > 0$ соответствует количеству реагентов (x), вступивших в реакцию к данному моменту времени. Рассчитаем x (в объемах HCl) для различных моментов времени:

t , мин	4,9	10,4	29
x_{HCl} , мл	11,36	19,55	32,60

Рассчитаем константы скорости. В выражение под логарифмом можно подставлять данные объема HCl, пошедшего на титрование щелочи, так как пересчетный коэффициент для числителя и знаменателя один и тот же:

$$k_1 = \frac{\ln \frac{47,05(61,95 - 11,36)}{61,95(47,05 - 11,36)}}{4,9(0,06195 - 0,04705)} = 1,010 \text{ дм}^3 / (\text{моль мин});$$

$$k_2 = \frac{\ln \frac{47,05(61,95 - 19,55)}{61,95(47,05 - 19,55)}}{4,9(0,06195 - 0,04705)} = 1,019 \text{ дм}^3 / (\text{моль мин});$$

$$k_3 = \frac{\ln \frac{47,05(61,95 - 32,60)}{61,95(47,05 - 32,60)}}{29(0,06195 - 0,04705)} = 1,002 \text{ дм}^3 / (\text{моль мин}).$$

Так как константы скорости, рассчитанные по экспериментальным данным, очень близки (по значению), следовательно, данная реакция подчиняется уравнению реакции второго порядка. Среднее значение константы скорости данной реакции равно $1,010 \text{ дм}^3 / (\text{моль мин})$.

Пример 5. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению

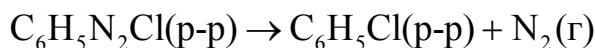


За ходом этой реакции наблюдали, измеряя объем выделенного азота. При 323 К и начальной концентрации 10 г/дм^3 были получены следующие результаты:

$t, \text{ мин}$	6	9	12	14	22	26	30	∞
$V_{\text{N}_2}, \text{ см}^3$	19,3	26,2	32,4	37,0	45,1	48,2	50,5	58,3

Необходимо определить порядок реакции интегральным методом и рассчитать среднюю константу скорости.

Решение. Рассмотрим (схематично), как изменяется количество фенилдиазохлорида во времени:



если $t = 0$,	n_0	0	0
если $t > 0$,	$n_0 - x$	x	x
если $t \rightarrow \infty$,	0	x_∞	x_∞

Как видно из этой схемы, по условию задачи практически известно количество фенилдиазохлорида (x), разложившегося к данному моменту времени. Оно равно количеству выделившегося азота. Зная объем азота при некоторой температуре и давлении, можно найти его количество по формуле $x = \frac{pV_t}{RT}$, где V_t — объем азота к моменту времени t . Начальное количество фенилдиазохлорида (n_0) равно количеству азота, выделившемуся по окончании процесса: $n_0 = x_\infty = \frac{pV_\infty}{RT}$, где V_∞ — объем азота после завершения процесса. Тогда можно выразить текущую концентрацию фенилдиазохлорида:

$$c_t = \frac{m}{V} = \frac{(n_0 - x)M}{m_0/c_0} = \frac{(n_0 - x)M}{Mn_0} c_0 = \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} c_0,$$

где m — масса фенилдиазохлорида в текущий момент времени, V — объем раствора, в котором протекает реакция, M — молекулярная масса фенилдиазохлорида, c_0 — его начальная концентрация, m_0 — его начальная масса.

График зависимости текущей концентрации фенилдиазохлорида от времени представлен на рис. 1.1.

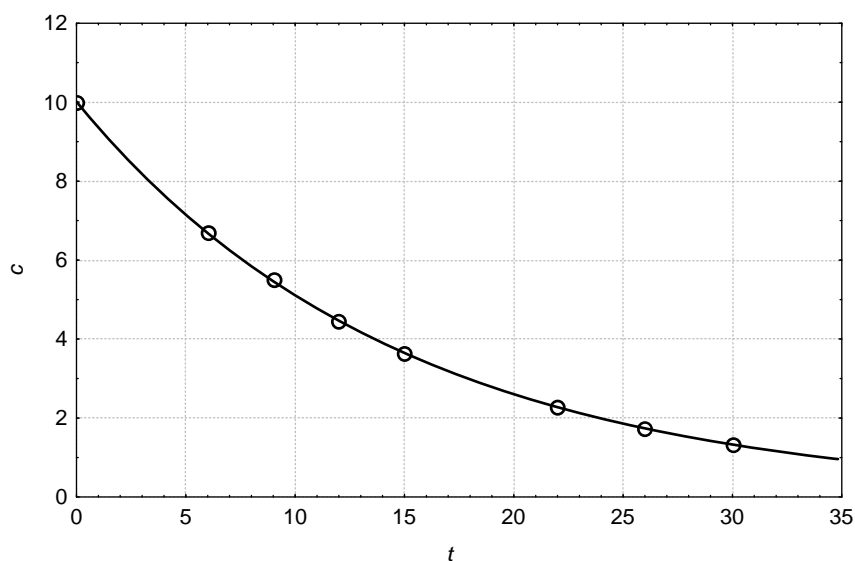


Рис. 1.1. Кинетическая кривая разложения фенилдиазохлорида

1. *Интегральный метод.* Для решения задачи выберем метод подстановки, то есть выскажем предположение, что данная реакция — это реакция первого порядка. Тогда

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}.$$

Подсчитаем константы скорости для различных моментов времени протекания реакции.

t , мин	6	9	12	15	22	26	30
$k \cdot 10^2$, мин ⁻¹	6,70	6,63	6,76	6,71	6,75	6,74	6,70

Так как константы, рассчитанные для различных моментов времени протекания реакции, практически равны между собой, то можно счи-

тать, что данная реакция является реакцией первого порядка. Среднее значение константы скорости $k = 6,71 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

2. *Дифференциальный метод.* Воспользуемся сначала графическим вариантом метода. Для этого необходимо рассчитать текущие концентрации фенилдиазохлорида и провести линеаризацию согласно выражению (3.14):

$$\ln \frac{-\Delta c_i}{\Delta t_i} = \ln k + n \ln \bar{c}_i,$$

где $\Delta c_i = c_{i+1} - c_i$ — изменение концентрации вещества за период времени $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$; $\bar{c}_i = \frac{c_{i+1} + c_i}{2}$ — средняя за данный промежуток времени концентрация реагирующего вещества.

Рассчитаем значения логарифмов средних концентраций и скоростей реакции для всех интервалов времени и занесем данные в таблицу.

t	V_t	c_i	$\ln \bar{c}_i$	$\ln \frac{-\Delta c_i}{\Delta t_i}$	n
0,0	0,00	10,00	2,122	-0,595	1,06
6,0	19,3	6,690	1,808	-0,930	0,52
9,0	26,2	5,506	1,604	-1,037	1,45
12,0	32,4	4,443	1,398	-1,336	0,90
15,0	37,0	3,654	1,085	-1,617	1,02
22,0	45,1	2,264	0,692	-2,018	1,13
26,0	48,2	1,732	0,429	-2,316	
30,0	50,5	1,338			

Построим график зависимости логарифма средней скорости от логарифма средней концентрации (рис. 1.2), определим его наклон и отрезок, отсекаемый на оси ординат. Тангенс угла наклона получившейся прямой равен 1,013, следовательно, можно считать, что порядок реакции — первый. Константа скорости реакции $k = \exp(-2,729) = 0,0653 \text{ мин}^{-1}$.

Порядок реакции также можно рассчитать дифференциальным расчетным методом по формуле (3.12):

$$n = \frac{\ln(-\Delta c_1 / \Delta t_1) - \ln(-\Delta c_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}.$$

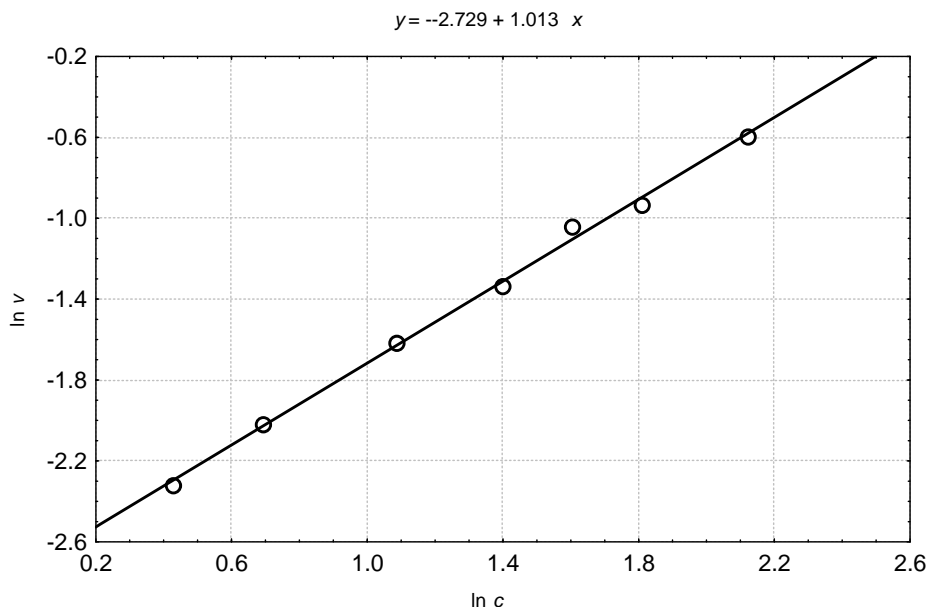


Рис. 1.2. График зависимости логарифма скорости реакции от логарифма текущей концентрации фенилдиазохлорида

Воспользуемся таблицей и рассчитаем n для разных промежутков времени (см. последний столбец таблицы). Как видно из данных таблицы, разброс в значениях порядка реакции для различных интервалов времени достаточно велик: от 0,52 до 1,45. Это связано с погрешностью измерения объема, выделяющегося азота. Однако среднее значение порядка реакции близко к единице и равно 1,016. Таким образом, результаты, полученные с помощью различных методов, оказались близкими друг к другу. В целом, следует отметить, что графический вариант дифференциального метода надежнее по сравнению с расчетным вариантом.

Пример 6. Изучалась реакция взаимодействия меди с надсернистым аммонием:



протекающая в растворе. Начальная концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ была равна 0,219 моль/дм³. За ходом этой реакции следили, изучая изменение содержания в растворе CuSO_4 . Получены следующие результаты:

t , мин	5	10	25
c_{CuSO_4} , моль/дм ³	0,010	0,020	0,048

Определите порядок данной реакции.

Решение. В общем виде весь процесс можно представить схемой:



если $t = 0$,	c_0	0	0
если $t > 0$,	$c_0 - x$	x	x

Для определения порядка реакции используем дифференциальный метод Вант-Гоффа, который позволяет определить порядок реакции по уравнению (3.12):

$$n = \frac{\ln(-\Delta c_1 / \Delta t_1) - \ln(-\Delta c_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}.$$

1. Рассчитаем концентрацию исходного реагента $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ через 5, 10 и 25 мин от начала реакции. Так как из каждого моля $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ образуется один моль CuSO_4 , то количество израсходованного $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ равно количеству полученного CuSO_4 :

$$\begin{aligned} c_1 &= c_0 - x = 0,219 - 0,010 = 0,209 \text{ моль/дм}^3; \\ c_2 &= 0,219 - 0,020 = 0,199 \text{ моль/дм}^3; \\ c_3 &= 0,219 - 0,048 = 0,171 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

2. Рассчитаем значения изменения концентраций исходного вещества для различных моментов времени:

$$\begin{aligned} -\Delta c_1 / \Delta t_1 &= -(0,199 - 0,209) / 5 = 0,020 \text{ моль/}(\text{дм}^3 \text{ мин}); \\ -\Delta c_2 / \Delta t_2 &= -(0,171 - 0,199) / 15 = 0,0187 \text{ моль/}(\text{дм}^3 \text{ мин}). \end{aligned}$$

3. Среднее значение концентрации на интервалах времени:

— от t_1 до t_2

$$\bar{c}_1 = \frac{0,209 + 0,199}{2} = 0,204 \text{ моль/дм}^3;$$

— от t_2 до t_3

$$\bar{c}_2 = \frac{0,199 + 0,187}{2} = 0,193 \text{ моль/дм}^3.$$

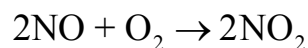
4. Порядок реакции равен: $n = \frac{\ln 0,0200 - \ln 0,0187}{\ln 0,204 - \ln 0,193} = 0,77$.

Вывод. Дробный порядок реакции, определенный по экспериментальным данным, указывает на более сложный механизм протекания данной реакции, чем изображенный в виде химического уравнения.

3.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

3.4.1. Интегральные методы определения порядка химической реакции

1. Для кинетического анализа была составлена стехиометрическая газовая смесь из NO и O₂. В ходе реакции

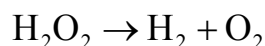


при $T = 298$ К наблюдалось следующее изменение периода полураспада газовой смеси в зависимости от начального давления:

$p_0 \cdot 10^{-4}$, Па	3,04	2,53	2,03	1,52	1,01
$t_{1/2}$, с	24,7	35,6	55,3	98,7	223,5

Определите порядок данной реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

2. При разложении пероксида водорода на платиновом катализаторе происходит выделение кислорода по реакции:

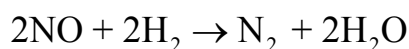


При изучении кинетики этой реакции наблюдалось следующее изменение во времени объема выделенного кислорода:

t , мин	9	15	20	28	∞
V_{O_2} , мл	3,3	5,3	6,5	8,1	15,6

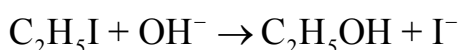
Определите порядок данной реакции, среднюю константу скорости и время разложения 1/4 исходного количества перекиси водорода.

3. Восстановление оксида азота (II) водородом протекает по уравнению



Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при $0,454 \cdot 10^5$ Па, то их давление уменьшилось вдвое за 102 с, если же начальное давление было $0,384 \cdot 10^5$ Па, то оно уменьшилось вдвое в течение 140 с. Определите порядок реакции, общее давление газовой смеси через 200 с.

4. При изучении реакции

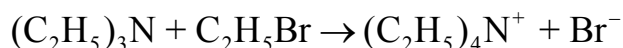


были измерены времена полупревращения для различных начальных концентраций реагентов при температуре 298 К:

$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I},0} = c_{\text{OH}^-,0}$, М	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$t_{1/2}$, мин	1110	445	220	150	110

Определите порядок реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

5. Реакция взаимодействия триэтиламина с бромистым этилом в бензоле

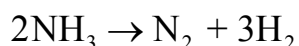


протекает при $T = 298$ К. При одинаковых начальных концентрациях реагентов ($c_0 = 0,1$ М) наблюдался следующий процент их расходования (x) во времени:

t , с	300	1000	1500	2000
x , %	30,5	59,4	68,8	74,5

Определите порядок реакции и рассчитайте среднюю константу скорости данной реакции.

6. При исследовании реакции разложения аммиака при 900°C на вольфрамовой проволоке по реакции



были получены следующие данные зависимости периода полураспада от начального давления паров аммиака:

$p_0 \cdot 10^{-3}$, Па	3,33	5,33	10,66	18,63	33,00
$t_{1/2} \cdot 10^{-3}$, с	0,9	1,62	3,36	7,50	10,8

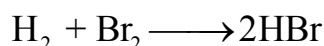
Определите порядок реакции и рассчитайте среднюю константу скорости данной реакции.

7. При изучении реакции разложения щавелевой кислоты под воздействием 99,5%-й серной кислоты при 50 °С получены следующие данные:

t , мин	0	120	240	420	600	900	1440
$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 10^3$, моль/дм ³	2,50	2,10	1,77	1,36	1,05	0,65	0,31

Постройте график зависимости изменения концентрации щавелевой кислоты от времени. Определите порядок реакции по щавелевой кислоте и константу скорости реакции.

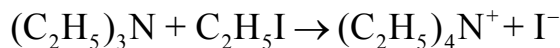
8. Изучалась кинетика реакции



при $T = 574$ К. Было установлено, что при одинаковых начальных концентрациях H_2 и Br_2 , равных $c_1 = 0,04$ моль/дм³; $c_2 = 0,03$ моль/дм³; $c_3 = 0,02$ моль/дм³, их концентрация уменьшается на 1/4 за время $t_1 = 97,4$ мин; $t_2 = 129,8$ мин; $t_3 = 194,7$ мин.

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости реакции.

9. Изучалась кинетика реакции

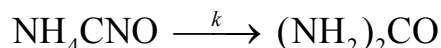


протекающей в среде нитробензола при 298 К. При одинаковой начальной концентрации реагентов, равной 0,0198 М, изменение их концентрации во времени происходило на величину x :

t , с	1200	1800	2400	3600	4500	5400
$x \cdot 10^2$, моль/дм ³	0,876	1,066	1,208	1,392	1,476	1,538

Определите порядок реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

10. При изучении кинетики реакции превращения цианата аммония в мочевины

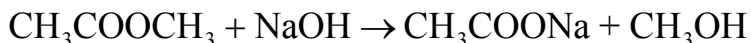


при $T = 308$ К были определены времена полураспада цианата аммония при различных начальных концентрациях реагента. Получены следующие данные:

$c_{\text{NH}_4\text{CNO},0}$, моль/дм ³	0,05	0,10	0,2
$t_{1/2}$, ч	37,03	19,15	9,45

Определите порядок реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

11. Изучалась кинетика реакции омыления метилуксусного эфира щелочью

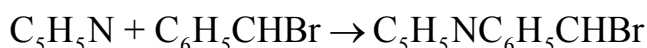


при 298 К. Фиксировалось изменение концентрации щелочи во времени.

t , мин	0	3	5	7	10	15	∞
$c_{\text{NaOH}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	20	14,8	12,68	11,00	9,28	7,26	3,5

Рассчитайте изменение концентрации эфира во времени. Определите порядок данной реакции и вычислите среднюю константу скорости.

12. Реакция взаимодействия пиридина и бромистого бензила



изучалась в среде тетрагидрофурана. Для синтеза была выбрана стехиометрическая смесь исходных веществ с начальной концентрацией 0,2 моль/дм³. За ходом реакции следили по количеству пиридина, вступившего в реакцию к моменту времени t :

t , мин	244	574	939	1336	18800
c , моль/дм ³	0,174	0,148	0,127	0,110	0,093

Определите порядок данной реакции и вычислите среднюю константу скорости.

13. При нагревании дибромянтарная кислота разлагается на броммалеиновую и бромистоводородную кислоты по уравнению

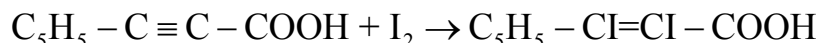


Кинетику этой реакции исследовали титрованием проб одинакового объема стандартным раствором щелочи. При 323 К были получены следующие результаты:

t , мин	0	214	380
V_{NaOH} , мл	10,095	10,35	10,57

Определите порядок данной реакции, среднюю константу скорости и время разложения 1/4 исходного количества дибромянтарной кислоты.

14. В результате взаимодействия β -фенилпропионовой кислоты с иодом происходит образование α, β -дииодкоричной кислоты по реакции

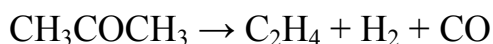


Кинетику этой реакции изучали при $T = 297,8$ К по скорости расходования иода путем титрования его тиосульфатом. В реакцию вводили эквивалентные количества иода и фенилпропионовой кислоты. Были получены следующие данные:

t , мин	0	114	405	1388	1780	2790
$c_{\text{I}_2} \cdot 10^2$, моль/дм ³	2,51	2,13	1,55	0,79	0,66	0,46

Определите порядок данной реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

15. При протекании реакции



общее давление газовой смеси изменялось следующим образом:

t , мин	0	6,5	13,0	19,9
$p \cdot 10^{-4}$, Па	4,149	5,439	6,505	7,491

Определите порядок реакции и вычислите среднее значение константы скорости при температуре опыта 298 К.

16. Для реакции



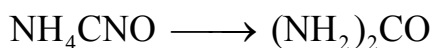
протекающей при 583,2 К и постоянном объеме, давление за 30 мин уменьшилось с $1,049 \cdot 10^5$ Па до $0,924 \cdot 10^5$ Па, а затем за тот же промежуток времени с $0,714 \cdot 10^5$ Па до $0,624 \cdot 10^5$ Па. Определите порядок реакции и общее давление газовой смеси через 20 мин от начала опыта.

17. При изучении реакции термического разложения ацетальдегида при 518 °С были получены данные о доле ацетальдегида $(1 - \alpha)$, не вступившего в реакцию к моменту времени t :

$t, \text{с}$	0	42	85	105	160	195
$1 - \alpha$	1,000	0,906	0,818	0,786	0,685	0,631

Определите порядок реакции, среднюю константу скорости и период полураспада.

18. Экспериментально установлено, что период полураспада для реакции

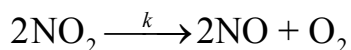


изменялся при изменении начальной концентрации NH_4CNO :

$c_{\text{NH}_4\text{CNO}}, \text{моль/дм}^3$	0,1	0,2	0,4
$t_{1/2}, \text{ч}$	19,15	9,45	4,62

Определите порядок реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

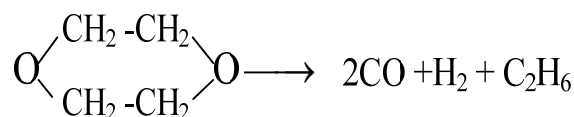
19. Реакция распада NO_2 протекает при малых давлениях и больших температурах практически необратимо:



При начальной концентрации $c_{\text{NO}_2} = 10,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за 20 мин NO_2 превращается в продукты реакции на 59,5 %, а при начальной концентрации $c_{\text{NO}_2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за 52 мин превращается в продукты реакции на 35,4 %.

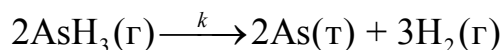
Определите порядок реакции и среднюю константу скорости данной реакции.

20. Реакция термического распада диоксана при 504 °С протекает по уравнению



При начальной концентрации диоксана $1,066 \cdot 10^5$ Па половина исходного вещества распадается за 13,9 мин, а при $0,533 \cdot 10^5$ Па — за 19,0 мин. Определите порядок реакции и рассчитайте значение средней константы скорости.

21. При $T = 583,2 \text{ K}$ $\text{AsH}_3(\text{г})$ разлагается по реакции:



Кинетику данной реакции изучали путем измерения общего давления газовой смеси во времени ($V = \text{const}$). Получены следующие данные:

$t, \text{ч}$	0	5,5	6,5	8,0
$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	9,751	10,742	10,905	11,351

Определите порядок данной реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

22. Кинетика реакции

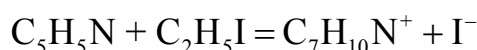


изучалась в избытке спирта. Было установлено, что период полураспада Br_2 следующим образом меняется с изменением начальной концентрации брома:

$c_{\text{Br}_2,0} \cdot 10^3, \text{моль/дм}^3$	4	6	8
$t_{1/2}, \text{мин}$	3680	2450	1840

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

23. При изучении реакции между пиридином и иодистым этилом



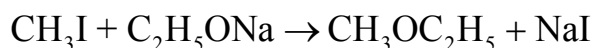
измерялась концентрация ионов I^- через определенные промежутки времени. Для одинаковых концентраций двух исходных реагентов ($c_0 = 0,1 \text{ M}$) были получены следующие данные:

$t, \text{с}$	235	465	720	1040	1440	1920	2370
$c_{\text{I}^-} \cdot 10^3, \text{M}$	15	26	35	44	52	59	64

Определите порядок и вычислите константу скорости реакции.

3.4.2. Дифференциальные методы определения порядка химической реакции

1. Для реакции

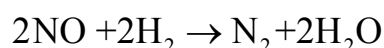


протекающей в среде этилового спирта при $T = 321 \text{ K}$, были определены опытные значения концентрации CH_3I в различные моменты времени (начальные концентрации реагентов равны между собой):

t , мин	0	180	360	540	720	900	1260	1620
c_i , моль/дм ³	0,100	0,080	0,065	0,056	0,049	0,044	0,036	0,030

Определите порядок данной реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

2. Для реакции между оксидом азота и водородом



при 373 K были получены следующие кинетические данные:

а) при начальных концентрациях реагентов $c_{\text{H}_2,0} = 0,005 \text{ M}$, $c_{\text{NO},0} = 0,1 \text{ M}$:

t , мин	0	60	120	180	240	300	360	420
$c_{\text{H}_2} \cdot 10^2$, M	0,50	0,40	0,32	0,26	0,20	0,16	0,13	0,10

б) при начальных концентрациях реагентов $c_{\text{H}_2,0} = 0,1 \text{ M}$, $c_{\text{NO},0} = 0,01 \text{ M}$:

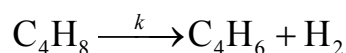
t , мин	0	300	600	900	1200	1500	1800	210
$c_{\text{NO}} \cdot 10^2$, M	1,00	0,90	0,82	0,75	0,69	0,64	0,60	0,56

в) при начальных концентрациях реагентов $c_{\text{H}_2,0} = 0,05 \text{ M}$, $c_{\text{NO},0} = 0,05 \text{ M}$:

t , мин	0	360	720	1080	1440	1800	2160	2520
$c_{\text{H}_2} \cdot 10^2$, M	5,0	3,9	3,3	2,9	2,6	2,4	2,3	2,1

Вычислите порядок реакции по оксиду азота, водороду и общий порядок реакции. Рассчитайте среднюю константу скорости.

3. Дегидрирование н-бутилена до дивинила на катализаторе К-16 при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии водяного пара можно представить схемой:



Проводились измерения начальной скорости этой реакции при различных разбавлениях н-бутилена водяным паром.

Получены следующие результаты:

$p_{C_4H_8,0} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	8,822	4,664	3,160
$v_0 \cdot 10^2, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ ч})$	2,62	2,10	1,83

Определить порядок реакции и среднее значение константы скорости.

4. Определите порядок реакции стадии, определяющей скорость пиролиза диборана (B_2H_6) при $100^\circ C$ по изменению начальной скорости процесса, как функции концентрации:

$c_{B_2H_6,0} \cdot 10^2, \text{ М}$	2,15	1,550	0,850	0,433
$v_0 \cdot 10^4, \text{ моль дм}^{-3}\text{ч}^{-1}$	7,71	5,23	1,95	0,73

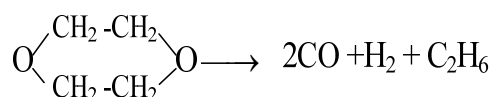
Рассчитайте среднюю константу скорости данной стадии.

5. Изучение термического разложения диметилсульфоксида (DMSO) проводили при $340^\circ C$ путем измерения его концентрации. Получены следующие результаты:

$t, \text{ с}$	0	300	600	900	1200	1500	1800	2100
$c_{DMSO} \cdot 10^3, \text{ моль}/\text{дм}^3$	2,50	2,00	1,60	1,30	0,97	0,77	0,61	0,48

Определите порядок реакции и рассчитайте значение средней константы скорости.

6. Реакция термического распада диоксана при $504^\circ C$ протекает по уравнению

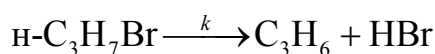


Парциальное давление диоксана менялось во времени следующим образом:

$t, \text{ мин}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	11	6,6	4,7	3,5	2,8	2,2	1,8	1,5	1,3	1,1	0,92

Определите порядок реакции и рассчитайте значение средней константы скорости.

7. Изучена зависимость скорости распада н-бромистого пропила:

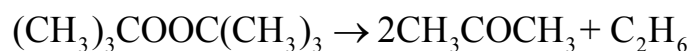


при 709 К от степени превращения (α) исходного вещества при начальном давлении $p_0 = 1,24 \cdot 10^4$ Па. Получены следующие данные:

$\alpha, \%$	4,22	5,84	7,10	8,70	11,60
$v, \text{Па/мин}$	38,2	36,7	35,3	33,9	31,3

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте среднюю константу скорости.

8. При изучении газовой реакции разложения пероксида дитретичного бутила:

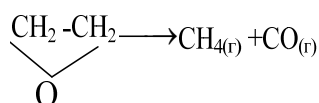


при 427,7 К наблюдалось следующее изменение давления (p_i) пероксида дитретичного бутила во времени:

$t, \text{мин}$	0	12	24	36	48	60	72	84	96
$p_i \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	2,53	1,97	1,59	1,27	1,02	0,795	0,631	0,513	0,409

Определите порядок реакции дифференциальным методом, рассчитайте среднюю константу скорости и период полураспада.

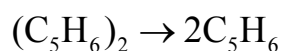
9. Определите порядок реакции разложения окиси этилена



дифференциальным методом и рассчитайте константу скорости ($V = \text{const}$), если при 687,7 К общее давление реакционной смеси изменялось со временем следующим образом:

$t, \text{мин}$	0	20	40	60	80	100	120	140	160
$p_i \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1,50	1,80	2,07	2,28	2,43	2,56	2,65	2,73	2,78

10. Для реакции диссоциации дициклопентадиена

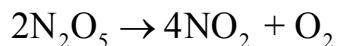


при 443 К наблюдалось следующее увеличение общего давления газовой смеси:

$t, \text{с}$	0	15	30	45	60	75	90	105	120
$p_i \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1,54	1,98	2,28	2,45	2,57	2,65	2,72	2,77	2,81

Определите порядок реакции и рассчитайте значение средней константы скорости.

11. Оксид азота(V) при 67 °С разлагается по уравнению

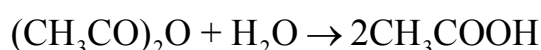


Для зависимости общего давления от времени получены следующие данные:

$t, \text{с}$	0	90	180	270	360	450	540	630	720	810
$p_i \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	5,02	7,23	8,52	9,25	9,86	10,30	10,70	10,90	11,10	11,30

Определите порядок реакции дифференциальным методом, рассчитайте значение средней константы скорости.

12. Образование уксусной кислоты из уксусного ангидрида возможно по реакции:

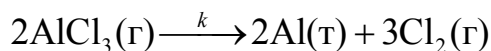


Исходная концентрация уксусного ангидрида равна 0,5 М. За ходом реакции следили по изменению концентрации уксусной кислоты во времени. Получены следующие данные:

$t, \text{мин}$	0	6	12	18	24	30	36	42	48
$c, \text{М}$	0,000	0,220	0,400	0,560	0,660	0,740	0,812	0,854	0,888

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте значение средней константы скорости.

13. При 583,2 К $\text{AlCl}_3(\text{г})$ разлагается по реакции

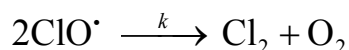


Во время реакции общее давление газовой смеси изменялось во времени следующим образом (давление паров алюминия во внимание не принимать):

$t, \text{ч}$	0	2	4	6	8	10	12	14
$p_i \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	1,200	1,245	1,290	1,328	1,363	1,397	1,428	1,457

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте значение средней константы скорости.

14. Радикал ClO^\bullet быстро распадается в результате реакции:

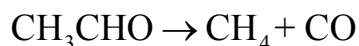


Для зависимости концентрации реагента от времени получены следующие данные:

$t \cdot 10^3, \text{с}$	0,12	0,62	0,96	1,60	4,00	5,75
$c_{\text{ClO}^\cdot}, \text{М}$	8,49	8,09	7,10	5,79	4,77	3,95

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте значение средней константы скорости.

15. При изучении кинетики распада ацетальдегида



были получены следующие данные изменения парциального давления ацетальдегида:

$t, \text{с}$	0	720	1440	2160	2880	3600	4320	5040	5760	6480
$p_i \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1,00	0,86	0,75	0,66	0,58	0,52	0,47	0,42	0,38	0,35

Определите порядок данной реакции и рассчитайте среднюю константу скорости.

16. При разложении 15 см^3 пероксида водорода в присутствии коллоидного серебра происходит выделение кислорода по реакции

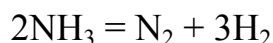


При изучении кинетики этой реакции наблюдалось следующее изменение во времени объема выделенного кислорода, измеренного при 298 К и 101325 Па:

$t, \text{с}$	0	60	120	180	240	360	480	600	∞
$V_{\text{O}_2}, \text{см}^3$	0,0	2,20	3,48	4,22	4,69	5,24	5,54	5,72	6,23

Определите порядок данной реакции дифференциальным методом и среднюю константу скорости реакции.

17. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает по уравнению

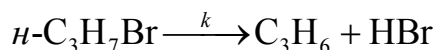


Кинетика этого процесса изучалась путем измерения общего давления системы во времени. Были получены следующие данные:

$t, \text{с}$	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	2,82	3,02	3,19	3,39	3,57	3,75	3,94	4,12	4,32	4,50	4,69

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте среднюю константу скорости.

18. Изучена зависимость скорости распада н-бромистого пропила



при 709 К. Получены следующие данные изменения общего давления газовой смеси во времени:

t , мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
$p \cdot 10^{-4}$, Па	1,25	1,35	1,45	1,52	1,58	1,63	1,68	1,72	1,76	1,79

Определите порядок данной реакции дифференциальным методом и рассчитайте среднюю константу скорости.

19. Кинетика реакции разложения диметилового эфира, протекающей по уравнению

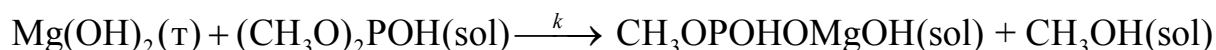


изучалась в сосуде постоянного объема путем измерения давления газовой смеси во времени. Были получены следующие данные:

t , с	0	360	720	1080	1440	1800	2160	2520	2880	3240
$p \cdot 10^{-4}$, Па	2,00	3,04	3,72	4,228	4,552	4,810	4,996	5,146	5,262	5,364

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте среднюю константу скорости.

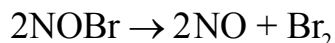
20. Исследовалась кинетика реакции модификации гидроксида магния диметилфосфитом в жидкой фазе:



В качестве растворителя использовался нитробензол. Так как взятый для реакции гидроксид магния находится в твердой фазе, то его концентрация в растворе определяется растворимостью и сохраняется на протяжении всего процесса постоянной. Кажущийся порядок реакции по этому реагенту равен нулю. Оцените порядок реакции по диметилфосфиту (ДМФ) и константу скорости данной реакции, если известно изменение начальной скорости процесса при изменении начальной концентрации диметилфосфита:

$c_{\text{ДМФ}}^0 \cdot 10^2$, М	5,0	4,9	3,8	2,5
$v_0 \cdot 10^3$, моль·дм ⁻³ ·с ⁻¹	1,052	1,070	0,699	0,499

21. При изучении кинетики разложения бромистого нитрозила по реакции

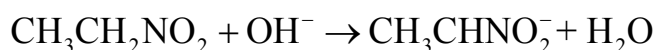


получены следующие данные:

t , мин	0	18	36	54	72	90	108	126	144
$c_{\text{NOBr}} \cdot 10^2$, М	2,54	1,87	1,48	1,16	0,97	0,80	0,68	0,58	0,50

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте значение средней константы скорости.

22. Для реакции



был приготовлен раствор, содержащий 0,005 М нитроэтана и 0,005 М NaOH. За ходом реакции наблюдали путем титрования 20 мл аликвоты реакционной смеси соляной кислотой концентрации 0,005 М. Получены следующие данные:

t , мин	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27
V_{HCl} , мл	19,9	12,6	9,3	7,3	6,0	5,1	4,4	4,0	3,5	3,2

Определите порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте значение средней константы скорости.

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Сложной реакцией называют совокупность одновременно протекающих одностадийных реакций, в результате которых происходит превращение реагентов в продукты. В ходе сложной реакции часто образуются промежуточные вещества, которые подвергаются дальнейшему превращению. Часто — это активные частицы с неспаренными электронами — так называемые радикалы.

Большинство реакций являются сложными и состоят из нескольких элементарных стадий. Все многообразие сложных реакций можно свести к комбинации нескольких типов реакций: обратимые (двусторонние); параллельные; последовательные и др.

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют принцип независимости (1.17):

если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.

4.1. КИНЕТИКА ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При протекании обратимых химических реакций необходимо учитывать принцип детального равновесия:

при равновесии скорость прямой реакции для каждой стадии равна скорости обратной реакции.

Рассмотрим этот принцип на примере следующего процесса. Пусть превращение А в В происходит как без участия ионов водорода, так и при их участии по схеме:



Для скорости образования вещества В можно записать кинетическое уравнение:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B + k_3 c_A c_{H^+} - k_4 c_B c_{H^+}.$$

Поскольку при равновесии $\frac{dc_B}{dt} = 0$, то есть $k_1c_A - k_2c_B + k_3c_Ac_{H^+} - k_4c_Bc_{H^+} = 0$, то константа равновесия реакции (4.1) равна:

$$K = \frac{c_{B, \text{равн}}}{c_{A, \text{равн}}} = \frac{k_1 + k_3c_{H^+}}{k_2 + k_4c_{H^+}}. \quad (4.3)$$

Возникает кажущееся противоречие, так как константа равновесия не должна зависеть от концентрации ионов водорода. Парадокс устраняется, если использовать *принцип детального равновесия*. Согласно этому принципу, при равновесии скорости прямой и обратной реакций для каждого пути в отдельности должны быть равны. Следовательно, при равновесии справедливы равенства:

$$k_1c_{A, \text{равн}} = k_2c_{B, \text{равн}} \quad (4.4)$$

$$k_3c_{A, \text{равн}}c_{H^+} = k_4c_{B, \text{равн}}c_{H^+} \quad (4.5)$$

Тогда из (4.4) и (4.5) получим:

$$\frac{c_{B, \text{равн}}}{c_{A, \text{равн}}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = K.$$

Подставляя $k_1 = Kk_2$ и $k_3 = Kk_4$ в (4.3) получим тождество $K = K$ и, таким образом, противоречие будет снято.

Простейшими обратимыми реакциями являются изомерные превращения: переход цис-формы в транс-форму, изменение положения кратной связи в насыщенных соединениях, их циклизация–дециклизация, кето-енольная и другие виды таутомерии.

Рассмотрим несколько примеров описания кинетики обратимых реакций с использованием принципа детального равновесия.

1. Обратимые реакции первого порядка состоят из прямой и обратной элементарных реакций первого порядка:



Общая скорость реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций: $v = v_1 - v_2$.

Если начальные концентрации веществ А и В обозначить соответственно a и b , а концентрации в любой момент времени $c_A = a - x$ и $c_B = b + x$, то в дифференциальной форме уравнения кинетики имеют вид:

$$\begin{aligned} v &= k_1(a - x) - k_2(b + x); \\ v &= -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}; \\ \frac{dx}{dt} &= k_1(a - x) - k_2(b + x), \end{aligned} \quad (4.6)$$

где x — убыль вещества А или прибыль вещества В к моменту времени t ; k_1 — константа скорости прямой реакции; k_2 — константа скорости обратной реакции.

В момент равновесия скорость обратимой реакции равна нулю. Поэтому $k_1(a - x) = k_2(b + x)$, откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = K, \quad (4.7)$$

где K — константа равновесия данной химической реакции; x_∞ — убыль вещества А или прибыль вещества В к моменту равновесия.

Из этого уравнения можно выразить x_∞ :

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = \frac{K a - b}{K + 1}. \quad (4.8)$$

Преобразуя уравнение (4.6), получим:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x). \quad (4.9)$$

Интегральная форма этого уравнения имеет вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \quad (4.10)$$

$$x = x_\infty (1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]). \quad (4.11)$$

Уравнение для обратимой реакции первого порядка имеет такой же вид, как и для необратимой реакции первого порядка, с той лишь разницей, что вместо начальной концентрации фигурирует равновесная концентрация, а константу скорости заменяет сумма констант скоростей прямой и обратной реакции.

Кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка приведены на рис. 4.1.

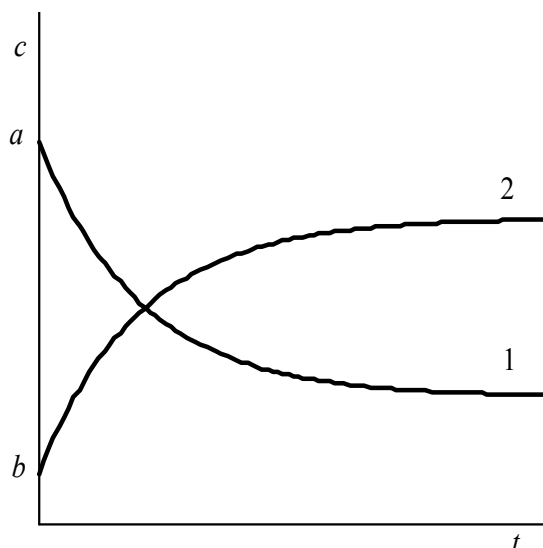


Рис. 4.1. Зависимость концентрации реагентов от времени для обратимой реакции первого порядка:
1 — кривая изменения концентрации вещества А;
2 — кривая изменения концентрации вещества В

2. Типичным примером обратимой химической реакции, в которой обе реакции второго порядка, является реакция омыления сложного эфира:

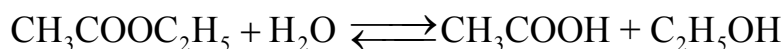
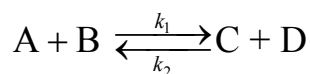


Схема такой реакции



Рассмотрим решение задачи для случая, когда продукты реакции до начала реакции в реакционной смеси отсутствуют: $c_{\text{A},0} = c_{\text{B},0} = a$ и $c_{\text{C},0} = c_{\text{D},0} = 0$.

Аналогично предыдущему пункту уравнение скорости химической реакции можно записать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2. \quad (4.12)$$

При достижении состояния равновесия выполняется следующее условие:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{(a-x_\infty)^2} = K. \quad (4.13)$$

С учетом уравнения (4.13) уравнение скорости химической реакции запишется как:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a-x)^2 - \frac{(a-x_\infty)^2}{x_\infty^2} x^2 \right]. \quad (4.14)$$

Полином допускает наличие двух корней квадратного уравнения $x_1 = x_\infty$ и $x_2 = \frac{ax_\infty}{2x_\infty - a}$. Его записывают через произведение вида $m(x-x_1)(x-x_2)$. Тогда уравнение скорости химической реакции запишется как:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_\infty^2} (2x_\infty - a)(x_\infty - x) \left(\frac{ax_\infty}{2x_\infty - a} - x \right). \quad (4.15)$$

Интегральная форма этого уравнения имеет вид:

$$k_1 \frac{2a(a-x_\infty)}{x_\infty} = \frac{1}{t} \ln \frac{ax_\infty - x(2x_\infty - a)}{a(x_\infty - x)}. \quad (4.16)$$

Константы скоростей k_1 и k_2 можно определить из опытного значения кажущейся константы скорости:

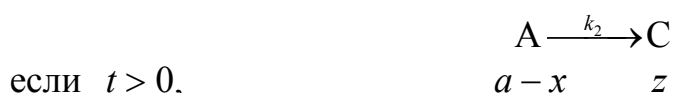
$$k' = k_1 \frac{2a(a-x_\infty)}{x_\infty} \text{ и } k' = k_2 \frac{2ax_\infty}{a-x_\infty}. \quad (4.17)$$

4.2. КИНЕТИКА ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

К параллельным реакциям относятся химические превращения, когда взятое для реакции вещество претерпевает изменение одновременно в двух и более направлениях.

К таким реакциям относятся, например, гидролиз сложных эфиров дикарбоновых кислот, или взаимодействие серной кислоты со смесью оксидов металлов. Рассмотрим несколько примеров кинетики таких реакций.

1. Из одного вещества получаются два новых:



Введем обозначения: a — начальная концентрация вещества А, x — изменение концентрации этого вещества к моменту времени t ; y — концентрация вещества В; z — концентрация вещества С в момент времени t .

Тогда кинетическое уравнение записывается с учетом принципа независимости ($r_A = -v_1 - v_2$):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x). \quad (4.18)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - x). \quad (4.19)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2(a - x). \quad (4.20)$$

Решение уравнения (4.18) имеет вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (4.21)$$

Откуда концентрация исходного вещества в любой момент времени t равна:

$$a - x = a \exp[-(k_1 + k_2)t]. \quad (4.22)$$

Тогда можно выразить изменение концентрации продуктов реакции:

$$dy = k_1 a e^{-(k_1 + k_2)t} dt, \quad (4.23)$$

$$dz = k_2 a e^{-(k_1+k_2)t} dt. \quad (4.24)$$

Интегрирование уравнений (4.23) и (4.24) в пределах от 0 до t и, соответственно, от 0 до y и z дает:

$$y = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x; \quad (4.25)$$

$$z = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x. \quad (4.26)$$

Из уравнений (4.25) и (4.26) следует что, для параллельных реакций в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется отношением констант скоростей элементарных стадий:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{y}{z}. \quad (4.27)$$

Кинетические кривые для случая двух параллельных реакций первого порядка приведены на рис. 4.2.

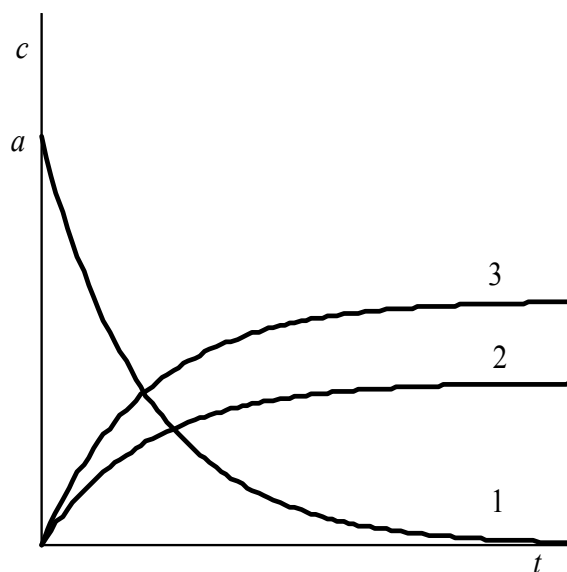
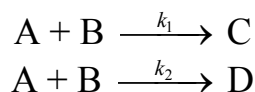


Рис. 4.2. Зависимость концентрации реагентов от времени для параллельной реакции первого порядка (соотношение $k_1/k_2 = 2/3$):

- 1 — кривая изменения концентрации вещества А;
- 2 — кривая изменения концентрации вещества В;
- 3 — кривая изменения концентрации вещества С

2. Рассмотрим случай, когда параллельные реакции являются реакциями второго порядка.

Такой процесс можно представить общей схемой:



Если обозначить a и b начальные концентрации веществ А и В, то кинетическое уравнение в дифференциальной форме можно представить как:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x). \quad (4.28)$$

Интегрирование этого уравнения позволяет оценить сумму констант скоростей:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}. \quad (4.29)$$

Отношение концентраций продуктов, как и в первом случае, не зависит от времени и определяется отношением констант скоростей.

4.3. КИНЕТИКА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Расчет кинетики последовательных реакций в общем виде довольно сложен, так как если процесс состоит из двух или нескольких последовательных реакций, то кинетика его описывается системой дифференциальных уравнений. Только для более простых реакций с последовательными стадиями первого порядка удастся получить аналитические выражения для концентрации веществ в явном виде.

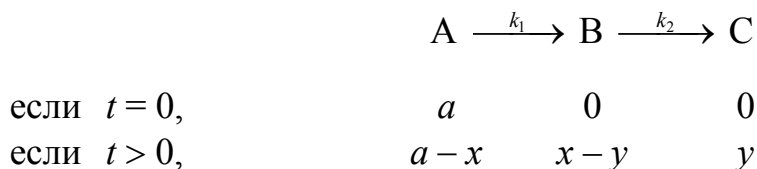
Примером такой простой последовательной реакции может служить гомогенная реакция в закрытой системе с двумя односторонними мономолекулярными элементарными стадиями (первого порядка):



Примерами таких реакций являются, в частности, радиоактивные превращения веществ или нуклеофильные замещения в ароматических соединениях.

Рассмотрим случай, когда константы скорости k_1 и k_2 двух последовательных стадий различаются не более чем на один порядок и, следовательно, обе стадии являются лимитирующими.

Решим прямую задачу, т. е. найдем зависимость концентрации от времени для всех трех веществ, считая известными механизм реакции и константы скорости обеих стадий:



Пусть в начальный момент времени $t = 0$ имеется a молей вещества А, а вещества В и С отсутствуют. Если к моменту времени t прореагировало x молей вещества А, то осталось $c_A = (a - x)$ молей. Обозначим через y количество В, превратившееся к этому времени в С. Следовательно, вещества В имеется $c_B = (x - y)$ молей, а вещества С имеется y молей.

Скорость превращения вещества А можно выразить:

$$r_1 = \frac{dc_A}{dt} = \frac{d(a - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

или на основе формальной кинетики:

$$r_A = -k_1(a - x).$$

Откуда

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x). \quad (4.30)$$

Интегрирование этого уравнения от 0 до t и от 0 до x приводит к следующим выражениям:

$$c_A = a - x = ae^{-k_1 t}; \quad (4.31)$$

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}). \quad (4.32)$$

Скорость превращения вещества В описывается уравнениями:

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = \frac{d(x - y)}{dt} = k_1(a - x) - k_2(x - y);$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y). \quad (4.33)$$

Подставляя значение x из (4.32) в (4.33) и интегрируя полученное уравнение от 0 до t и от 0 до y , получаем:

$$c_C = y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \quad (4.34)$$

Вычитая уравнение (4.34) из (4.32), получим:

$$c_B = x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (4.35)$$

Зависимость концентрации веществ от времени в системе двух последовательных реакций первого порядка приведена на рис. 4.3.

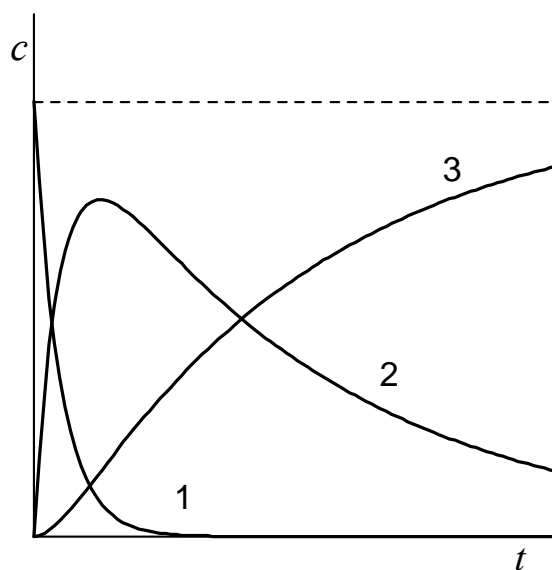


Рис. 4.3. Зависимость концентрации реагентов от времени для последовательной реакции первого порядка (соотношение $k_1/k_2 = 10$):

- 1 — кривая изменения концентрации вещества А;
- 2 — кривая изменения концентрации вещества В;
- 3 — кривая изменения концентрации вещества С

Как видно из рисунка, изменение концентрации промежуточного вещества во времени представляет собой кривую с максимумом. Величина этого максимума определяется различием в значениях констант:

$$c_{B,\max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}}; \quad (4.36)$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (4.37)$$

При решении обратной задачи по кинетическим кривым необходимо определить k_1 и k_2 . Константу скорости k_1 легко можно определить на основании уравнения (4.31). Однако определение k_2 несколько сложнее, так как уравнение (4.35) является трансцендентным, из которого в явном виде выразить k_2 нельзя. Для расчета k_2 лучше воспользоваться уравнениями (4.36) или (4.37), которые решаются численно. Для этого, зная k_1 , экспериментально определяют максимум концентрации вещества В, а затем рассчитывают k_2 .

Рассмотрим полезные соотношения между концентрациями В, С и А в случае, если лимитирующей стадией процесса является реакция с константой скорости k_1 .

Переходное равновесие. Если $k_2 \gg k_1$, то после длительного промежутка времени выражение (4.35) упрощается:

$$c_B = x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}. \quad (4.38)$$

Поделив уравнение (4.38) на (4.31), получим выражение для так называемого переходного равновесия:

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}. \quad (4.39)$$

То есть в стационарном состоянии отношение концентраций $\frac{c_B}{c_A}$ — величина постоянная.

В этом случае отношение концентраций $\frac{c_C}{a}$ (с учетом $k_2 \gg k_1$) равно:

$$\frac{c_C}{a} = 1 - e^{-k_1 t} \quad (4.40)$$

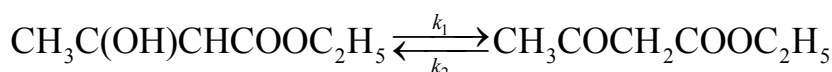
Вековое равновесие. Если $k_2 \gg k_1$, то в уравнении (4.39) можно пренебречь в знаменателе k_1 , тогда получим уравнение, называемое вековым равновесием:

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{1/2(2)}}{\tau_{1/2(1)}}, \quad (4.41)$$

где τ_1 и τ_2 — средние времена жизни; $\tau_{1/2(1)}$ и $\tau_{1/2(2)}$ — периоды полураспада, соответственно, веществ А и В. В этом случае при $t \rightarrow \infty$ $\frac{c_C}{a} = 1$.

4.4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Реакция изомеризации β -оксикротонового эфира в ацетоуксусный эфир



при 25 °С протекает как в прямом, так и в обратном направлении. Изменение концентрации β -оксикротонового эфира во времени приведено в таблице.

t , ч	0	78,8	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3	506,0
$c_0 - x$, моль/дм ³	0,366	0,277	0,215	0,174	0,152	0,130	0,121	0,106	0,100

В начальный момент времени ацетоуксусный эфир в системе отсутствовал. После установления равновесия в системе концентрация β -оксикротонового эфира составила 0,078 моль/дм³. Рассчитать константы скоростей прямой и обратной реакций.

Решение. Реакция изомеризации β -оксикротонового эфира в ацетоуксусный эфир относится к реакциям первого порядка.

1. Значения x и x_∞ , очевидно, можно рассчитать по соотношениям:

$$x = c_0 - (c_0 - x); \quad x_\infty = c_0 - (c_0 - x_\infty),$$

где $(c_0 - x)$ — концентрация исходного вещества для времени t .

Отсюда $x_{\infty} = 0,366 - 0,078 = 0,288$ моль/дм³. Рассчитаем значения $x_{\infty} - x$ в разные моменты времени:

t , ч	71,8	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3	506,0
$x_{\infty} - x$, моль/дм ³	0,199	0,137	0,096	0,074	0,052	0,043	0,028	0,022

2. Сумму констант скоростей прямой и обратной реакции рассчитаем по формуле (4.10):

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$$

Рассчитаем $k_1 + k_2$ для различных моментов времени t :

t , ч	71,8	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3
$k_1 + k_2$, ч ⁻¹	0,00515	0,00511	0,00509	0,00514	0,00514	0,00496	0,00487

Последние значения $(k_1 + k_2)$ можно отбросить, так как точность расчета в значительной степени зависит от точности измерения концентрации при $t \rightarrow \infty$. Среднее значение $(k_1 + k_2) = 0,005126$ ч⁻¹.

3. Константу равновесия реакции рассчитаем по соотношению (4.7):

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{B,0} + x_{\infty}}{c_{A,0} - x_{\infty}} = \frac{0 + 0,288}{0,366 - 0,288} = 3,692.$$

4. Значения каждой из скоростей реакции k_1 и k_2 можно определить, решив систему уравнений:

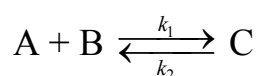
$$(k_1 + k_2) = 0,005126 \text{ ч}^{-1};$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = 3,692.$$

$$k_1 = \frac{K}{1 + K} (k_1 + k_2) = \frac{3,692}{1 + 3,692} \cdot 0,005126 = 0,00403 \text{ ч}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{k_1 + k_2}{1 + K} = \frac{0,005126}{1 + 3,692} = 0,00109 \text{ ч}^{-1}.$$

Пример 2. Реакция взаимодействия гидропероксидов (ROOH) с кетонами представляет собой обратимую химическую реакцию, протекающую по схеме



Константа скорости прямого процесса $k_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ дм³/(моль с), константа равновесия $K = \frac{k_1}{k_2} = 8$ дм³/моль. Вычислить константу скорости обратной реакции и концентрации веществ А, В и С к моменту равновесия, если $c_{A,0} = c_{B,0} = 0,02$ моль/дм³, а $c_{C,0} = 0$.

Решение. Значение константы скорости обратной реакции вычислим как

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{8} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

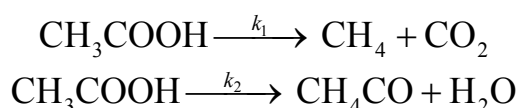
В момент равновесия $K = \frac{x_\infty}{(c_0 - x_\infty)^2}$. Это уравнение преобразуется к виду:

$$Kx_\infty^2 - (K2c_0 + 1)x_\infty + Ka^2 = 0.$$

Решением этого квадратного уравнения является два корня: $x_{\infty 1} = 0,00246$ моль/дм³ и $x_{\infty 2} = 0,163$ моль/дм³. Физический смысл имеет только первый корень.

Концентрации веществ А и В к моменту равновесия станут равны 0,0175 моль/дм³, а концентрация вещества С — 0,00246 моль/дм³.

Пример 3. Уксусная кислота при температуре 700 °С разлагается одновременно по двум направлениям:



Период полураспада уксусной кислоты не зависит от начальной концентрации и равен 0,087 с. Отношение числа молей образовавшихся метана и кетена в любой момент времени равно 0,8. Рассчитать значение суммарной константы скорости и значения констант скоростей каждой из реакций.

Решение

1. Определим порядок реакции разложения уксусной кислоты и суммарную константу скорости. Так как период полураспада не зависит от начальной концентрации, то это означает, что реакция разложения

уксусной кислоты имеет порядок реакции равный единице. Общую константу скорости можно рассчитать исходя из времени полуреакции:

$$k = k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{0,087} = 7,96 \text{ с}^{-1}.$$

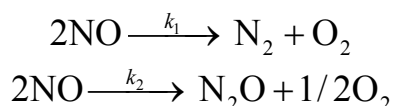
2. Для параллельных реакций справедливо соотношение:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_2\text{CO}}} = 0,8, \text{ или } k_1 = 0,8k_2.$$

3. Зная сумму констант и их отношение, рассчитаем каждую из констант:

$$0,8k_2 + k_2 = 7,96; k_2 = 4,42 \text{ с}^{-1}; k_1 = 7,96 - 4,42 = 3,54 \text{ с}^{-1}.$$

Пример 4. Разложение оксида азота (II) при 1300 К протекает по двум параллельным реакциям:



Начальная концентрация оксида азота (II) равна 4 моль/дм³. Через 0,02 с она изменяется на 77,85 %. Отношение концентраций N₂ и N₂O в любой момент времени равно 1,4. Рассчитать значения констант скоростей, считая, что этот процесс является реакцией второго порядка.

Решение. По условию задачи через 0,02 с разложится

$$4 \cdot 0,7785 = 3,114 \text{ моль/дм}^3$$

оксида азота (II), а останется

$$(4 - 3,114) = 0,886 \text{ молей.}$$

Кинетическое уравнение для разложения оксида азота (II) при протекании параллельных химических реакций в случае реакции второго порядка имеет вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \frac{(c_{\text{A},0} - c)}{c_{\text{A},0}c}.$$

Это уравнение позволяет рассчитать сумму констант скоростей:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{0,02} \frac{(4 - 0,886)}{4 \cdot 0,886} = 43,93 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Для параллельных химических реакций отношение концентраций продуктов реакции в любой момент времени равно отношению констант скоростей:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{N}_2}}{c_{\text{N}_2\text{O}}} = 1,4.$$

Откуда

$$k_1 = 1,4k_2 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}); 1,4k_2 + k_2 = 43,93 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Тогда

$$k_2 = 18,3 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с});$$

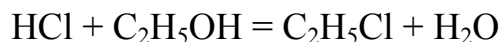
$$k_1 = 25,6 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

4.5. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. *Цис-транс*-изомеризация стильбена (1,2-дифенилэтилена) — обратимая реакция первого порядка. Рассчитайте значения средних констант скоростей прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

$t, \text{с}$	0	1830	3816	7260	12006	∞
Доля <i>цис</i> -изомера, %	100	88,1	79,3	70,0	48,5	17,0

2. Реакция взаимодействия этанола с соляной кислотой

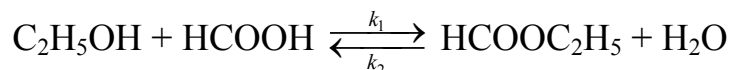


протекает в органическом растворителе, содержащем 80 % этанола и отвечает обратимой реакции первого порядка типа $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$. Экспериментально установлено, как изменяется концентрация HCl во времени при температуре 118 °С.

$t, \text{с}$	0	19	45	85	∞
$c_{\text{HCl}} \cdot 10^2, \text{М}$	3,0300	3,0287	3,0272	3,0248	1,5900

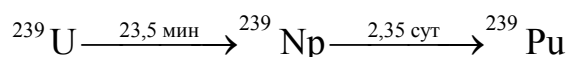
Определите численные значения констант скоростей k_1 и k_2 .

3. Кинетика реакции этерификации этанола муравьиной кислотой



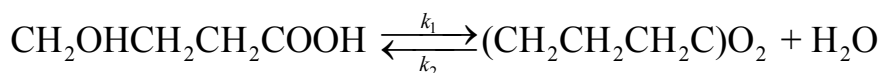
отвечает реакции первого порядка в обоих направлениях (изучение проводили при большом избытке этанола и воды). При температуре 25 °С константы скорости реакций, соответственно, равны: $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Начальная концентрация муравьиной кислоты равна 0,1 М. Рассчитайте процентное содержание образующегося продукта (этилформиата) при достижении равновесия и вычислите время, необходимое для протекания реакции этерификации на 80 % от равновесного состояния.

4. Образец радиоактивного урана массой 100 г распадается по схеме



(над стрелкой указаны периоды полураспада). Рассчитайте массы нептуния и плутония через: а) 20 мин; б) 20 суток после начала распада.

5. Реакция превращения γ -оксимаасляной кислоты в лактон представляет собой обратимую реакцию первого порядка как в прямом, так и в обратном направлениях (концентрация воды постоянная):

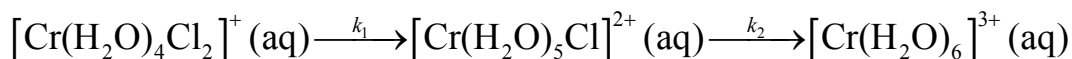


Начальная концентрация γ -оксимаасляной кислоты была равна 0,1823 моль/дм³. Ниже приведены данные изменения концентрации лактона во времени:

$t, \text{мин}$	0	21	36	50	65	80	100	∞
$x \cdot 10^2, \text{М}$	0	2,41	3,73	4,99	6,10	7,08	8,11	13,28

Рассчитайте константу равновесия данной реакции и значения констант скоростей прямой и обратной реакций.

6. Реакция

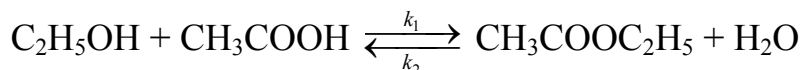


протекает при 0 °С и может быть представлена общей схемой:



Начальная концентрация вещества А была равна 0,0348 моль/дм³; константы скоростей равны: $k_1 = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 5,80 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте концентрации всех участников реакции к моменту времени $t = 500 \text{ с}$. Вычислите время достижения максимума концентрации промежуточного вещества В.

7. Реакция взаимодействия уксусной кислоты ($c_0 = 1.00 \text{ моль/дм}^3$) с этиловым спиртом проводилась в среде 40%-го этилового спирта. Образованию этилацетата соответствует уравнение реакции:

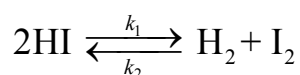


Кинетику этой реакции изучали, титруя 1,00 см³ раствора 0,0612 моль/дм³ NaOH. Получены следующие результаты:

$t, \text{ мин}$	0	44	108	148	384	442	∞
$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	24,37	22,20	19,50	18,29	14,50	14,09	12,68

Рассчитайте константу равновесия и константы скоростей прямой и обратной реакций.

8. Для реакции

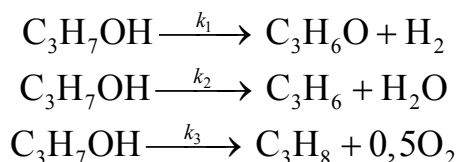


была измерена доля распавшегося HI при различных временах нагревания:

$t, \text{ мин}$	10	20	30	40	50	∞
$\alpha_{\text{HI}} \cdot 10^2$	4,50	9,06	13,03	15,68	17,30	21,43

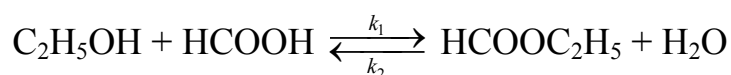
Начальная концентрация иодистого водорода была равна 0,0446 моль/дм³. Рассчитайте константу равновесия данного процесса и значения констант скоростей прямого и обратного процессов.

9. Реакция разложения изопропилового спирта протекает в присутствии катализатора (триоксида ванадия) при 588 К по следующей схеме:



Концентрации веществ, измеренные через 4,3 с после начала опыта, оказались следующими: $c_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 0,0274$ моль/дм³; $c_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 0,0075$ моль/дм³; $c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,081$ моль/дм³; $c_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,017$ моль/дм³. Рассчитайте константу скорости каждой из стадий реакции.

10. Образование этилового эфира муравьиной кислоты при 303 К протекает по уравнению реакции первого порядка (спирт взят в большом избытке):

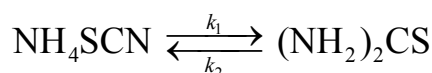


Константа равновесия этой реакции равна 1,05. За изменением концентрации кислоты следили путем титрования проб одинакового объема:

t , мин	0	1700	10000	14000	20000	40000
V , мл	29,44	28,59	24,77	23,06	21,28	16,80

Концентрация продукта реакции в начальный момент времени равна нулю. Вычислите численные значения констант скоростей k_1 и k_2 в этом растворе.

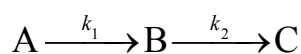
11. Превращение роданида аммония в тиомочевину — обратимая реакция первого порядка:



Экспериментально оценивалась доля NH_4SCN (α), прореагировавшего к моменту времени t . Рассчитайте скорости прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

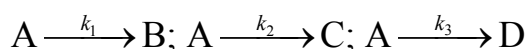
t , мин	0	19	38	48	60	∞
α , %	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6	23,2

12. В газовой фазе протекает реакция



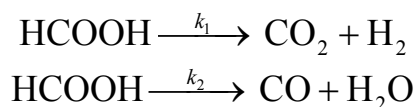
Для опыта были взяты 2 моля газа А. Константы скоростей отдельных стадий реакции соответственно равны: $k_1 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте количества молей каждого газа к моменту времени $t = 180 \text{ с}$. Какого из веществ в газовой смеси будет больше к этому моменту времени?

13. Реакция разложения вещества А может проходить параллельно по трем направлениям:



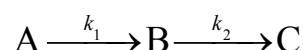
Начальная концентрация вещества А была равна 5 моль/дм³. Через десять минут от начала реакции концентрация вещества В стала равной 1 моль/дм³, а соотношение концентраций продуктов С и D — $C : D = 6 : 1$. Период полураспада вещества А равен 8 мин. Определите константы скоростей k_1 , k_2 и k_3 .

14. Муравьиная кислота на окисных катализаторах разлагается в соответствии со схемой:



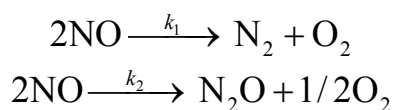
В одном из опытов за 15,4 с выход СО_2 составил 77,5 % от теоретического, а СО — 2,6 %. Вычислите константы скоростей дегидратации и дегидрирования муравьиной кислоты.

15. В газовой фазе протекает реакция



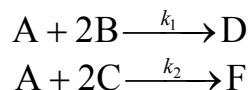
Для опыта были взяты 5 молей газа А. Константы скоростей отдельных стадий реакции соответственно равны: $k_1 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте, к какому моменту времени концентрация вещества В будет максимальна. Какова будет концентрация веществ А и С к этому моменту времени?

16. Разложение закиси азота при 1300 К протекает по двум параллельным реакциям:



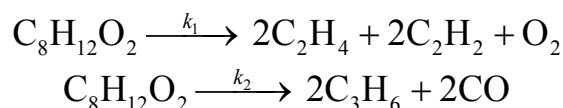
Начальная концентрация закиси азота равна 4 моль/дм^3 . Сколько азота и закиси азота образуется через $0,1 \text{ с}$, если константы скорости параллельных реакций имеют следующие значения: $k_1 = 25,7 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$ и $k_2 = 18,27 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$?

17. В системе протекают две параллельные реакции:



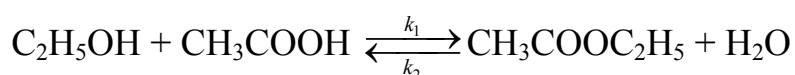
Отношение $k_1/k_2 = 5$. Начальные концентрации веществ В и С одинаковы. К моменту времени t прореагировало 50% вещества В. Какая часть вещества С прореагировала к этому времени?

18. Термическое разложение циклобутанона приводит к образованию смеси продуктов, согласно реакции



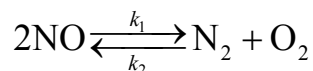
Начальное количество циклобутанона равно 10 моль . При температуре 383 К отношение концентраций C_2H_4 и C_3H_6 в любой момент времени протекания процесса оставалось постоянным и равным 125 . Через 50 с от начала реакции в газовой смеси содержалось $0,7 \text{ молей CO}$. Рассчитайте значения констант скоростей обоих процессов.

19. Реакция этерификации этилового спирта уксусной кислотой



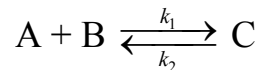
является обратимой химической реакцией второго порядка в обоих направлениях. При определенной температуре для начальных концентраций обоих реагентов, равных 1 моль/дм^3 , было установлено, что концентрация образующегося эфира равна $0,25 \text{ моль/дм}^3$ через $t = 65 \text{ сут}$ и $2/3 \text{ моль/дм}^3$ — при установлении равновесия ($t \rightarrow \infty$). Рассчитайте константу равновесия данного процесса и значения констант скоростей прямого и обратного процессов.

20. Константа равновесия реакции



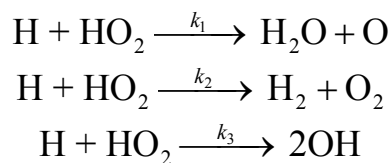
при температуре 2400 К и $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па равна 398,4, а константа скорости $k_1 = 6,03 \cdot 10^9$ дм³/(моль с). Рассчитайте константу скорости k_2 данной реакции и концентрацию всех компонентов к моменту времени $t = 200$ с, если начальное давление NO равно $2,026 \cdot 10^3$ Па.

21. Реакция взаимодействия гидропероксидов (ROOH) с кетонами представляет собой обратимую химическую реакцию, протекающую по схеме



Константа скорости прямого процесса $k_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ дм³/(моль с), константа равновесия $K = 7$ дм³/моль. Вычислите концентрацию веществ А, В и С через 10 ч от начала реакции и к моменту равновесия, если $c_A^0 = c_B^0 = 0,03$ моль/дм³, а $c_C^0 = 0$.

22. С помощью масс-спектрометрического метода изучалась кинетика реакций:



Было найдено, что отношение констант скоростей отвечает соотношению $k_1 : k_2 : k_3 = 0,62 : 0,11 : 0,27$. Оцените отношение концентраций продуктов реакции ко времени t .

23. Константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно равны 2 с^{-1} и 30 с^{-1} . Исходные концентрации веществ А и В взяты равными $0,04$ моль/дм³. Найдите концентрации этих веществ через $0,04$ с.

24. Реакции



при температуре T протекают параллельно. Вычислите константы скорости каждой реакции, если концентрации, измеренные в одном из опытов продолжительностью 240 мин, следующие (этилен взят в избытке):

	$c_{\text{НСЮ}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	$c_{\text{НСІ}} \cdot 10^3$, моль/дм ³
$t = 0$, мин	8,675	0,612
$t = 240$, мин	3,695	0,532

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С повышением температуры скорость большинства реакций увеличивается. Зависимость скорости реакции от температуры, выраженная графически, дает круто поднимающуюся кривую. Так как концентрации компонентов, участвующих в реакции, при повышении температуры не изменяются, то изменение скорости реакции с температурой обусловлено изменением константы скорости.

Для количественного описания зависимости константы скорости от температуры в химической кинетике используют два основных соотношения: правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа говорит о том, что при повышении температуры на 10 градусов константа скорости химической реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \in [2, 4], \quad (5.1)$$

где γ — температурный коэффициент скорости химической реакции.

В общем случае для повышения температуры от T_1 до T_2 отношение констант скоростей равно:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (5.2)$$

Правило Вант-Гоффа приближенное и применимо только в очень ограниченном интервале температур, так как температурный коэффициент изменяется с температурой.

Для большинства реакций зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса⁴:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (5.3)$$

Это уравнение содержит два параметра, которые не зависят от температуры: A — предэкспоненциальный множитель, который определяется только типом реакции; E_a — энергия активации химической реак-

⁴ Это уравнение первым вывел Я. Вант-Гофф, а С. Аррениус впоследствии объяснил физический смысл параметра E_a .

ции, которая характеризует высоту энергетического барьера на пути реакции. Экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно интерпретировать, как долю молекул, энергия которых превышает E_a при температуре T .

Предэкспоненциальный множитель A имеет ту же размерность, что и константа скорости, и для реакций первого порядка может быть выражена в обратных секундах. Поскольку в таких единицах выражается частота, величину A иногда называют *фактором частоты*.

Уравнение Аррениуса (5.3) в дифференциальной форме можно записать как:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (5.4)$$

Разделив переменные k и T и считая E_a постоянной величиной, после интегрирования (5.4) получим:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.5)$$

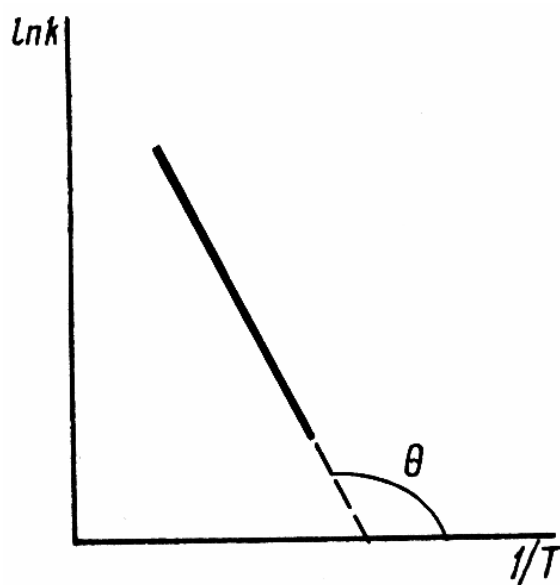


Рис. 5.1. График $\ln k - 1/T$ для определения энергии активации химической реакции

Если уравнение (5.5) справедливо, то на графике в координатах $\ln k - 1/T$ (рис. 5.1) опытные точки располагаются на прямой линии под углом θ к оси абсцисс и угловым коэффициентом (тангенсом угла наклона), равным $-E_a/R$, что позволяет рассчитать энергию активации химической реакции по зависимости константы скорости от температуры:

$$E_a = -R \operatorname{tg} \theta. \quad (5.6)$$

Энергию активации химической реакции можно вычислить по значениям констант скоростей при двух разных температурах. Запишем уравнение (5.5) для температур T_1 и T_2 и вычтем первое уравнение из второго:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.7)$$

Уравнение для расчета энергии активации химической реакции имеет вид:

$$E_a = \frac{R(T_2 T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (5.8)$$

Если данные о величине константы скорости неизвестны, то вместо константы скорости в уравнении Аррениуса можно подставить другие, связанные с ней величины. Например, начальные скорости реакции при разных температурах или время, за которое выход продукта реакции составит заданную величину при разных температурах. В качестве таких данных можно использовать время полупревращения при разных температурах. Уравнение Аррениуса содержит всего два параметра. Для более точного описания экспериментальных данных было предложено трехпараметрическое уравнение:

$$k = AT^m e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.9)$$

в котором учитывается зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Для реакций, у которых предэкспоненциальный множитель зависит от температуры, определяют эффективную или *опытную энергию активации* по уравнению

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}. \quad (5.10)$$

Подставляя уравнение (5.9) в (5.10), находим, что

$$E_{\text{оп}} = E_a + mRT.$$

Данные соотношения справедливы не для всех реакций. Например, аномальная зависимость константы скорости от температуры наблюдается иногда для реакций третьего порядка, когда константа скорости с ростом температуры убывает; для некоторых ферментативных реакций константа скорости сначала возрастает, а потом убывает. Всякий раз такие явления требуют особого объяснения исходя из механизмов этих реакций.

Энергии активации в уравнениях Аррениуса для прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии для суммарной реакции. Если кинетическое уравнение для реакции идеальных газов написать через концентрации, то константы скорости для прямой и обратной реакций (k_1 и k_2) связаны с константой равновесия K_c соотношением

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}. \quad (5.11)$$

Логарифмируя обе части уравнения (5.11) и дифференцируя их по абсолютной температуре, получим

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT}.$$

Учитывая уравнение изохоры химической реакции:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2},$$

находим, что

$$E_{a,1} - E_{a,2} = \Delta_r U^\circ.$$

Таким образом, разность энергий активации для прямой и обратной реакций равна изменению внутренней энергии для суммарной реакции.

5.1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Константа скорости некоторой реакции с увеличением температуры изменялась следующим образом: $t_1 = 20^\circ\text{C}$; $k_1 = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $t_2 = 50^\circ\text{C}$; $k_2 = 137,4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Определите температурный коэффициент константы скорости химической реакции.

Решение. Правило Вант-Гоффа позволяет рассчитать температурный коэффициент константы скорости по соотношению

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

$$\gamma = \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}} = \sqrt[10]{\frac{137,4 \cdot 10^{-4}}{2,76 \cdot 10^{-4}}} = 3,64.$$

Ответ находится в хорошем соответствии с правилом Вант-Гоффа.

Пример 2. Вблизи температуры 1000 К зависимость константы скорости некоторой реакции от температуры выражается уравнением ($[k] = \text{мин}^{-1}$)

$$\ln k = -\frac{58960}{T} + 2,4 \ln T + 36.$$

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель для зависимости константы скорости этой реакции от температуры.

Решение. Для решения задачи воспользуемся уравнением (5.9):

$$k = AT^m e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Тогда

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E_a}{RT}.$$

Сравнивая полученное выражение с зависимостью логарифма константы скорости от температуры, приведенной в условии задачи, очевидно получим:

$$\ln A = 36; m = 2,4; \frac{E_a}{R} = 58960.$$

Отсюда

$$A = 4.31 \cdot 10^{15} \text{ мин}^{-1}; E_a = 490,0 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 3. Реакция разложения спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка. Период полупревращения спазмолитина при

25 °С равен 104 ч, а при 35 °С равен 39 ч. Определите энергию активации и температурный коэффициент константы скорости. Рассчитайте время, за которое разложится 90 % спазмолитина при 45 °С.

Решение

1. Константа скорости реакции первого порядка связана с периодом полупревращения следующим соотношением:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Отношение констант скоростей для двух температур можно заменить отношением их периодов полупревращения:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{104}{39} = 2,625.$$

2. Энергию активации данной реакции рассчитаем по соотношению:

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln \frac{104}{39} = 74846 \text{ Дж/моль}.$$

3. Так как разница температур составляет десять градусов, то температурный коэффициент константы скорости равен:

$$\gamma = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{104}{39} = 2,625.$$

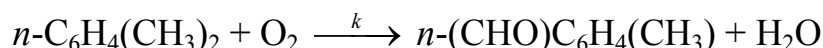
4. Найдем константу скорости реакции при 45 °С:

$$k_3 = k_1 e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)} = 0,0446 \text{ ч}^{-1}.$$

Тогда время, за которое разложится 90 % спазмолитина при 45 °С равно:

$$t = \frac{1}{k_3} \ln \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{0,0446} \ln \frac{1}{1 - 0,9} = 51,7 \text{ ч} = 51 \text{ ч } 42 \text{ мин}.$$

Пример 4. При окислении пароксилола кислородом (кислород взят в большом избытке) образуется паротолуиловый альдегид по реакции



Экспериментально были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,114 \text{ мин}^{-1}$ ($T_1 = 433 \text{ К}$); $k_2 = 0,215 \text{ мин}^{-1}$ ($T_2 = 453 \text{ К}$); $k_3 = 0,383 \text{ мин}^{-1}$ ($T_3 = 473 \text{ К}$); $k_4 = 0,653 \text{ мин}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ К}$). Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

Решение

1. Рассчитаем энергии активации для двух диапазонов температур по формуле (5.8) и их среднее значение:

$$E_{a,1} = \frac{RT_2T_1}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 453 \cdot 433}{20} \ln \frac{0,215}{0,114} = 51731,7 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{a,2} = \frac{RT_3T_4}{(T_4 - T_3)} \ln \frac{k_4}{k_3} = \frac{8,314 \cdot 493 \cdot 473}{20} \ln \frac{0,653}{0,383} = 51719,8 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{\text{ср}} = E_{a,1} + E_{a,2} = (51731,7 + 51719,8)/2 = 51725,4 \text{ Дж/моль}.$$

2. Предэкспоненциальный множитель для данной реакции рассчитаем по формуле:

$$\ln A = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT_1} = \ln 0,114 + \frac{51725,4}{8,314 \cdot 433} = 12,2; A = 1,98 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1}.$$

5.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Константа скорости реакции омыления уксусно-этилового эфира раствором щелочи при температуре 282,4 К равна 2,37 л²/(моль²мин), а при температуре 287,4 К равна 3,2 л²/(моль²мин). Найти, при какой температуре константа скорости данной реакции равна 4?

2. Экспериментально изучена зависимость константы скорости мутаротации α -глюкозы от температуры. Получены следующие данные:

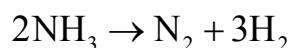
$T, \text{ К}$	273	298	323
$k \cdot 10^5, \text{ мин}^{-1}$	1,05	14,36	129,60

Определите константы A , m и E_a в уравнении зависимости константы скорости от температуры: $k = AT^m e^{-E_a/RT}$.

3. Константа скорости сложной реакции выражается через константы скорости элементарных стадий следующим образом: $k = \frac{k_1 k_2 k_4}{k_3}$.

Выразите энергию активации сложной реакции через соответствующие величины, относящиеся к элементарным стадиям.

4. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке:

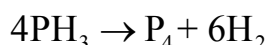


Экспериментально получены следующие значения периода полураспада при различных температурах и начальном давлении паров аммиака $7,98 \cdot 10^3$ Па:

$T, ^\circ\text{C}$	900	1000	1100
$t_{1/2} \cdot 10^{-3}, \text{c}$	2,51	0,48	0,18

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель данного процесса, если порядок реакции нулевой.

5. Зависимость константы скорости разложения фосфина



от температуры выражается уравнением

$$\lg k = -\frac{1896}{T} + 2 \lg T + 12,130.$$

Рассчитайте значение опытной энергии активации данной реакции при 900 К и выведите уравнение зависимости опытной энергии активации от температуры, если уравнение зависимости константы скорости от температуры представлено в виде: $k = AT^m e^{-E_a/RT} \text{c}^{-1}$.

6. Для некоторой реакции первого порядка при температурах 613 К, 633 К и 653 К константы скорости реакции, соответственно, равны 1,183; 2,251 и 3,956 ч⁻¹. Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель данного процесса.

7. Константы скорости синтеза иодоводорода из простых веществ равны: при 302 °С $k_1 = 0,475 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$, при 374 °С $k_2 = 18,8 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$. Рассчитайте температурный коэффициент скорости и энергию активации данного процесса. Вычислите константу скорости при температуре 500 °С.

8. Термическое разложение оксида азота (IV) в газовой фазе — реакция второго порядка. Измерены константы скорости данной реакции при разных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	350	375	400	425
$k, \text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$	1,57	3,59	7,73	15,80

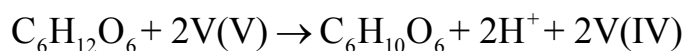
Рассчитайте энергию активации и значение предэкспоненциального множителя данной реакции.

9. Окисление оксида азота (II) кислородом воздуха — реакция третьего порядка. Константы скорости данной реакции при разных температурах приведены в таблице.

$t, ^\circ\text{C}$	80	143	228	300	413	564
$k \cdot 10^{-9}, \text{см}^6/(\text{моль}^2\cdot\text{с})$	41,8	20,2	10,1	7,1	4,0	2,8

Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

10. При изучении кинетики окисления инозитола ванадием (V) по реакции

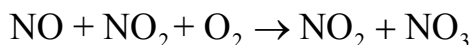


были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,384 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($T_1 = 308 \text{ K}$); $k_2 = 0,996 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($T_2 = 318 \text{ K}$). Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

11. С помощью правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится за 15 мин, если при температуре 20°C потребовалось 120 мин. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

12. Константа скорости окисления метанола диметилдиоксираном при 25°C равна $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$. Энергия активации процесса равна $67,4 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте значение предэкспоненциального множителя данной реакции и константу скорости при температуре 40°C .

13. Окисление оксидов азота кислородом в области температур $300\text{--}500 \text{ K}$ является реакцией третьего порядка и протекает по уравнению

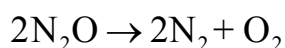


Зависимость константы скорости этой реакции от температуры выражается уравнением

$$k = 8,0 \cdot 10^{-41} e^{\frac{3325,6}{RT}} \text{ см}^6/\text{с}.$$

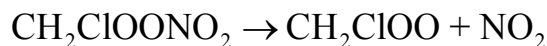
Рассчитайте значения констант скоростей при температурах 300 К и 500 К и температурный коэффициент константы скорости. Соответствует ли этот коэффициент правилу Вант-Гоффа?

14. Для реакции



константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 дм³/(моль мин), а при температуре 1165 К равна 977,0 дм³/(моль мин). Рассчитайте энергию активации и константу скорости при 1053 К. Чему равен период полураспада N₂O при температуре 1053 К, если начальное давление закиси азота равно 10⁴ Па?

15. Разложение CH₂ClOONO₂ (пероксинитрат) протекает в среде азота (N₂) по уравнению

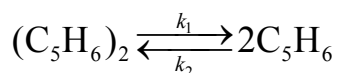


Константа скорости этой реакции при 298 К равна 0,55 с⁻¹, а при температуре 338 К равна 46,2 с⁻¹. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

16. Константа скорости разложения оксида азота (V) при 35 °С равна 8,76 · 10⁻³ мин⁻¹, а при 45 °С равна 2,99 · 10⁻² мин⁻¹. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции в указанном интервале температур.

17. Для некоторой реакции второго порядка с начальной концентрацией 0,8 моль/дм³ при повышении температуры на 20 °С время достижения степени превращения вещества, равное α = 25 %, изменилось с 20 до 5 мин. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

18. Для реакции диссоциации дициклопентадиена



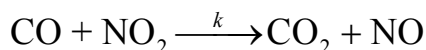
отношение констант скоростей прямой реакции при двух температурах: $t_1 = 170^\circ\text{C}$ и $t_2 = 180^\circ\text{C}$ равно 0,416. Вычислите энергию активации прямой и обратной реакций, если изменение внутренней энергии для этого процесса $\Delta_r U^\circ = -545$ кДж/моль.

19. Константа скорости реакции



при $t_1 = 22^\circ\text{C}$ равна $2,85 \cdot 10^{-2}$ моль $\text{дм}^{-3} \text{с}^{-1}$, при $t_2 = 40^\circ\text{C}$ равна $0,22$ моль $\text{дм}^{-3} \text{с}^{-1}$, а при $t_3 = 50^\circ\text{C}$ равна $0,68$ моль $\text{дм}^{-3} \text{с}^{-1}$. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

20. Зависимость константы скорости реакции



от температуры в интервале температур от 298 до 2000 К описывается уравнением

$$\ln k = 22,61 - \frac{17009}{T}$$

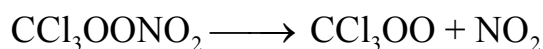
Рассчитайте значение энергии активации данной реакции, предэкспоненциальный множитель и константу скорости при 1000 К, считая, что эта реакция является реакцией второго порядка.

21. Взаимодействие *трет*-бутила с масляным альдегидом в среде CCl_4 представляет собой обратимую химическую реакцию. Известно, как изменяются константы скоростей прямого и обратного процессов с температурой:

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40
$k_1, \text{дм}^3/(\text{моль мин})$	0,6	0,75	93,81
$k_2 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	1,1	1,8	3,0

Вычислите энергию активации прямой и обратной реакций, значения предэкспоненциальных множителей и изменение внутренней энергии этого процесса. Опишите, как изменяется константа равновесия с температурой.

22. Разложение $\text{CCl}_3\text{OONO}_2$ (пероксинитрат) протекает в среде азота (N_2) по уравнению



Константа скорости этой реакции при 298 К равна $0,19 \text{ с}^{-1}$, а при температуре 308 К равна $1,32 \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

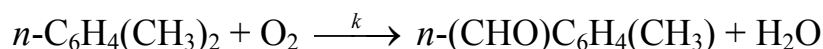
23. Методом хемилюминесценции в видимой (350–650 нм) и ИК (1000–1300 нм) областях спектра изучена кинетика радикального распада ди-*трет*-бутилтриоксида в различных растворителях: CFCl_3 и CH_2Cl_2 в интервале температур от -20 до 7 °С. Получены следующие активационные параметры распада:

Растворитель	$\ln A$ (с^{-1})	E , кДж/моль
CFCl_3	$14,8 \pm 1,2$	$90,4 \pm 5,9$
CH_2Cl_2	$14,1 \pm 1,6$	$84,1 \pm 7,9$

Рассчитайте средние значения константы скорости распада при температурах -20 и 7 °С в различных растворителях. Что больше влияет на изменение кинетики реакции распада: температура или растворитель?

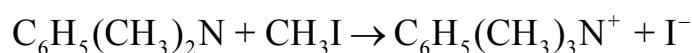
24. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скоростей k_1 и k_2 . Какова разность энергий активаций этих процессов, если при 10 °С отношение констант скоростей $k_1 / k_2 = 10$, а при 40 °С $k_1 / k_2 = 0,1$?

25. При окислении пароксилола кислородом (кислород взят в большом избытке) образуется паротолуиловый альдегид по реакции



Экспериментально были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,114 \text{ мин}^{-1}$ ($T_1 = 433 \text{ К}$); $k_2 = 0,215 \text{ мин}^{-1}$ ($T_2 = 453 \text{ К}$); $k_3 = 0,383 \text{ мин}^{-1}$ ($T_3 = 473 \text{ К}$); $k_4 = 0,653 \text{ мин}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ К}$). Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

26. При исследовании кинетики взаимодействия диметилбензиламина с иодистым метилом в нитробензоле

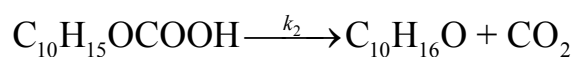
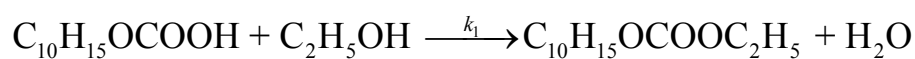


были получены следующие данные:

T, K	273,2	283,2	293,3	303,0
$k \cdot 10^3, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,922	1,640	2,800	4,610

Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

27. Реакция разложения кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSOON}$ проводится в среде абсолютного этанола и протекает по двум направлениям с константами скоростей k_1 и k_2 :



Какова разность энергий активаций этих процессов, если при 298 К отношение констант скоростей $k_1 / k_2 = 0,99$, а при 338 К — $k_1 / k_2 = 2$?

ГЛАВА 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

6.1. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

В теории активных столкновений считается, что акт превращения начальных веществ в конечные продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. При этом молекулы рассматриваются как бесструктурные частицы, хотя в действительности химические реакции происходят путем постепенной перестройки молекул и перераспределения энергии между химическими связями.

Чтобы произошла реакция, частицы в момент столкновения должны обладать некоторым минимальным избытком (над средней энергией исходных веществ) энергии, называемым энергией активации (E).

Рассмотрим кинетику бимолекулярной реакции в газовой фазе.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений Z_{12} за 1 с в 1 см³, если в системе реагируют молекулы двух разных видов, рассчитывается по уравнению:

$$Z_{12} = n_1 n_2 \sigma_{12} \left[\frac{8R_1 T}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \text{ 1/(см}^3 \text{ с)}, \quad (6.1)$$

где n_1, n_2 — число молекул в единице объема (см³); σ — эффективное сечение столкновения (πd_{12}^2); $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ — эффективный диаметр столкновений; M_1, M_2 — молекулярные массы реагирующих молекул, г/моль; $R_1 = 8,314 \cdot 10^7$ эрг/(моль К); размерность выражения:

$$\left[\frac{8R_1 T}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{\text{эрг К моль}}{\text{моль К г}} \right]^{1/2} = \left[\frac{\text{дн см}}{\text{г}} \right]^{1/2} = \left[\frac{\text{г см}^2}{\text{г с}^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{\text{см}}{\text{с}} \right].$$

Если между молекулами газа нет взаимодействия, и молекулы считаются сферами, то сечение столкновения можно рассчитать через радиусы или диаметры молекул:

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 = \pi d_{AB}^2. \quad (6.2)$$

Притяжение между молекулами увеличивает сечение столкновения: $\sigma > \pi(r_1 + r_2)^2$, а отталкивание — уменьшает его: $\sigma < \pi(r_1 + r_2)^2$.

Оценка эффективного диаметра столкновения возможна по вязкости газов или плотности жидкостей и твердых тел.

1. По вязкости газов:

$$d_{12} = \sqrt{\frac{2,67 \cdot 10^5 (MT)^{1/2}}{\eta}}, \quad (6.3)$$

где η — вязкость газа, г/см·с; M — молекулярная масса, г/моль; T — абсолютная температура, К.

2. По значениям мольных объемов жидкостей или твердых веществ:

$$d_{12} = 0,665 \cdot 10^{-8} \left[\left(\frac{M_1}{\rho_1} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_2}{\rho_2} \right)^{1/3} \right]. \quad (6.4)$$

3. В некоторых случаях эффективный диаметр столкновения можно оценить приближенно, используя соотношение

$$d_{12} \approx 1,5d_{\text{спектр}}. \quad (6.5)$$

Число двойных столкновений между молекулами одного сорта равно:

$$Z_{11} = n^2 d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \text{ 1/(см}^3 \text{ с)}. \quad (6.6)$$

Число столкновений при $n_A = n_B = 1$ называют *частотой столкновений* z_0 :

— для разных молекул

$$z_0 = d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}; \quad (6.7)$$

— для одинаковых молекул

$$z_0 = d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2}.$$

Так как $Z_{12} = n_1 n_2 z_0$, то размерность частоты столкновений равна см³/с. Эта величина равна вероятности столкновения двух частиц в единицу времени в единице объема.

Число столкновений активных молекул Z_a , рассчитанное на основе закона распределения Максвелла–Больцмана, определяется соотношением:

$$Z_a = Z_{12} e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \quad 1/(\text{см}^3 \text{ с}), \quad (6.8)$$

где Z_{12} — полное число столкновений, E_a^* — истинная энергия активации реакции.

Отношение

$$\frac{Z_a}{Z_{12}} = e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \quad (6.9)$$

представляет собой долю активных столкновений из общего числа столкновений молекул.

Так как для бимолекулярной реакции с участием молекул двух разных видов каждое столкновение активных молекул должно приводить к исчезновению одной молекулы данного вида, то скорость реакции можно рассчитать исходя из числа активных столкновений:

$$v_{\text{оп}} = Z_a = Z_{12} e^{\frac{-E_a^*}{RT}} = n_1 n_2 z_0 e^{\frac{-E_a^*}{RT}}$$

или

$$v_{\text{оп}} = Z_a = Z_{11} e^{\frac{-E_a^*}{RT}} = n^2 z_0 e^{\frac{-E_a^*}{RT}}. \quad (6.10)$$

Подстановка уравнений (6.6) и (6.9) в (6.10) позволяет получить выражения для скорости бимолекулярной реакции на основе модели активных столкновений:

а) для молекул разного вида:

$$v = n_1 n_2 d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{-E_a^*/RT}; \quad (6.11)$$

б) для молекул одного вида:

$$v = n^2 d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} e^{-E_a^*/RT}. \quad (6.12)$$

С другой стороны, согласно основному постулату химической кинетики, скорость реакции выражается уравнением

$$v = kn_1n_2, \quad (6.13)$$

где n_1, n_2 — концентрации газов, выраженные через число частиц в 1 см^3 .

Из сравнения уравнений (6.10) и уравнения (6.13) следует, что при взаимодействии одинаковых и неодинаковых молекул константа скорости равна:

$$k = z_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} \text{ см}^3/\text{с}. \quad (6.14)$$

Константа скорости по теории активных столкновений может иметь разную размерность. Формулы пересчета констант:

$$k \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с}} \right] = k N_A \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль с}} \right] = k N_A 10^{-3} \left[\frac{\text{дм}^3}{\text{моль с}} \right] = k N_A 6 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{дм}^3}{\text{моль мин}} \right].$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро, моль⁻¹.

С учетом выражения для частоты столкновений (6.7) вместо (6.14) можно записать формулы для расчета константы скорости:

а) для молекул разного вида:

$$k = N_A z_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} = N_A d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E_a^*}{RT}} \text{ см}^3/(\text{моль с}); \quad (6.15)$$

б) для молекул одного вида:

$$k = N_A z_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} = N_A d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} e^{-\frac{E_a^*}{RT}} \text{ см}^3/(\text{моль с}). \quad (6.16)$$

Уравнения (6.14)–(6.15), где константа скорости рассчитана через число двойных соударений, называют *уравнением Траутца–Льюиса*. Оно применимо к бимолекулярным реакциям, как в растворе, так и в газовой фазе.

Теория активных столкновений может быть применена для оценки констант скоростей мономолекулярных реакций. В этих реакциях приобретение молекулами избыточной энергии также происходит через

бимолекулярные столкновения. Поэтому выражение для скорости реакции будет иметь тот же вид, что и для скорости бимолекулярной реакции с участием одинаковых молекул:

$$v = n^2 z_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} = n^2 d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} e^{-\frac{E_a^*}{RT}} \text{ л/}(см^3 \cdot с). \quad (6.17)$$

Согласно основному постулату химической кинетики скорость мономолекулярной реакции равна: $v = kn$. Тогда, выражение для константы скорости мономолекулярной реакции, рассчитанное с использованием теории активных столкновений будет иметь вид:

$$k = n z_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} = n d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} e^{-E_a^*/RT} \text{ с}^{-1}, \quad (6.18)$$

где $n = \frac{N_A p}{R_3 T}$ — число молекул в 1 см^3 ; p — парциальное давление. Если

давление выражено в атм, то $R_3 = 82 \text{ см}^3 \text{ атм}/(\text{моль К})$; если давление выражено в Па, то $R_3 = 82 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ см}^3 \text{ Па}/(\text{моль К})$.

Сравнение скоростей реакций, рассчитанных по опытным данным, показывает, что в большинстве случаев $v_{\text{оп}} < Z_a$. Для согласования опытных и расчетных данных Дж. Христиансен (1924 г.) ввел поправочный множитель, названный стерическим фактором P .

Первоначально предполагали, что стерический фактор связан с необходимой ориентацией сталкивающихся молекул и характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении. В дальнейшем было установлено, что существует еще ряд причин, по которым $v_{\text{оп}} < Z_a$.

С учетом стерического фактора выражение для константы скорости на основе модели активных столкновений имеет вид:

$$k = P z_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} \text{ см}^3/\text{с}. \quad (6.19)$$

Сравнивая уравнения (6.15) и (6.18) с уравнением Аррениуса (5.3), получим уравнение для расчета предэкспоненциального множителя по теории активных столкновений:

а) для молекул разного вида:

$$A = PN_A z_0 = PN_A d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \text{ см}^3/(\text{моль с}); \quad (6.20)$$

б) для молекул одного вида:

— в бимолекулярных реакциях:

$$A = PN_A z_0 = PN_A d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \text{ см}^3/(\text{моль с}); \quad (6.21)$$

— и в мономолекулярных реакциях:

$$A = Pnd^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \text{ с}^{-1}. \quad (6.22)$$

Из сравнения уравнения Аррениуса (5.3) с уравнением Траутца–Льюиса следует, что в уравнении Аррениуса предэкспоненциальный множитель не зависит от температуры, а в уравнении Траутца–Льюиса — пропорционален \sqrt{T} . Из этого следует также, что величина истинной энергии активации E_a^* по физическому смыслу полностью аналогична аррениусовской энергии активации $E_{a,\text{оп}}$, но по численному значению отличается от нее.

Сравнивая уравнения (5.3) и (6.15), нетрудно заметить, что опытная энергия активации связана с теоретической (E_a^*) уравнением:

$$E_{a,\text{оп}} = E_a^* + \frac{1}{2} RT. \quad (6.23)$$

Теория активных столкновений, вводя понятие о стерическом факторе P , не дает способов расчета этого параметра. Оценку значения P обычно проводят путем сравнения значений констант скоростей реакций, рассчитанных по уравнению Аррениуса (5.3) $k_{\text{оп}}$ и по уравнениям (6.15) и (6.18) — $k_{\text{ТАС}}$:

$$P = \frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{ТАС}}}. \quad (6.24)$$

Стерический фактор можно также рассчитать по уравнению

$$P = \frac{A}{N_A z_0 e^{0,5}}, \quad (6.25)$$

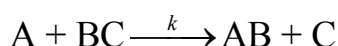
где A — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

6.2. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ИЛИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

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

Количественную теорию, основанную на этих представлениях, с использованием математического аппарата статистической термодинамики, так называемую теорию абсолютных скоростей реакций, предложили Г. Эйринг и М. Поляни (1935 г.).

Рассмотрим механизм реакции



Согласно теории активированного комплекса при сближении атома A с молекулой BC ослабляется связь $B-C$ и возникает связь $A-V$. Процесс завершается образованием молекулы AB и атома C , для чего система должна пройти через активированный комплекс ABC^\ddagger , когда атом V в одинаковой степени принадлежит молекулам BC и AB :



Качественные представления об элементарном акте как о сложном процессе перестройки химических связей при сближении молекул, а также представления о поверхности потенциальной энергии и координате реакции называют *теорией активированного комплекса или переходного состояния*.

Строгая количественная теория, основанная на этой физической модели механизма элементарного акта, должна состоять в теоретическом расчете энергетической поверхности реакции методами квантовой механики и в теоретической оценке на этой основе энергии активации и предэкспоненциального множителя. Сделать это пока не удастся, из-за

математических трудностей. Поэтому пользуются приближенной математической моделью, так называемой теорией абсолютных скоростей реакций.

Согласно этой теории, скорость любой химической реакции равна скорости перехода активированного комплекса через потенциальный барьер, т. е. скорости распада активированного комплекса в продукты реакции. При этом молекула активированного комплекса проходит путь δ (рис. 6.1).

При выводе выражения для константы скорости в теории активированного комплекса элементарную реакцию рассматривают как одномерное поступательное движение по координате реакции в направлении продуктов реакции. При этом сделаны следующие допущения:

1. В ходе химической реакции на вершине потенциального барьера образуется активированный комплекс (ABC^\ddagger), состоящий из молекул исходного вещества и продуктов реакции.
2. Активированный комплекс на участке δ (рис. 6.1) совершает одномерное поступательное движение в направлении продуктов реакции.
3. Движение по пути реакции может быть описано в терминах классической механики без учета квантовых эффектов.
4. Элементарная реакция происходит адиабатически, то есть без перехода на другую поверхность потенциальной энергии.

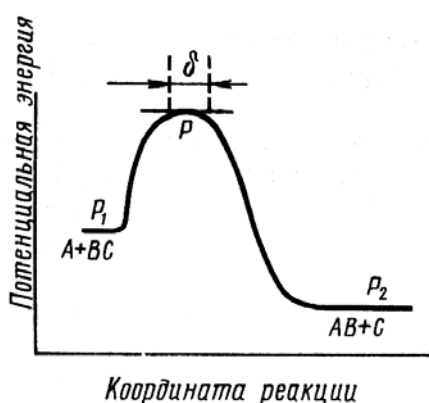


Рис. 6.1. Путь процесса на основе модели активированного комплекса:
 δ — область существования активированного комплекса

Таким образом, активированный комплекс рассматривается как обычная молекула, у которой одна колебательная степень свободы заменена на поступательную в направлении продуктов реакции.

Процесс перехода активированного комплекса в продукты реакции — реакция первого порядка.

Основным уравнением теории абсолютных скоростей реакции (без вывода) является уравнение, связывающее константу скорости реакции со свойствами переходного состояния через суммы по состояниям:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot \frac{Q_{\text{ABC}^\ddagger}}{Q_{\text{A}} Q_{\text{BC}}} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.26)$$

где χ — это добавочный множитель, называемый трансмиссионным коэффициентом. Он учитывает долю активных комплексов, которые скатываются с вершины потенциального барьера в долину продуктов реакции. Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице; $\hbar = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; T — температура, К; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж с — постоянная Планка; Q_{ABC^\ddagger} — сумма по состояниям активированного комплекса; Q_{A} и Q_{BC} — суммы по состояниям исходных веществ; E_0^\ddagger — энергия активации; множитель $\frac{\hbar T}{h}$ имеет размерность частоты (с^{-1}).

Предполагается, что химическая реакция протекает без нарушения равновесного распределения молекул реагентов по энергиям, а между реагентами и активированным комплексом существует динамическое равновесие, поэтому концентрацию активированных комплексов можно выразить через *термодинамическую константу равновесия*.

Если ввести обозначение:

$$K_c^\ddagger = \frac{Q_{\text{ABC}^\ddagger}}{Q_{\text{A}} Q_{\text{BC}}} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.27)$$

то наиболее общее уравнение теории абсолютных скоростей реакции можно записать:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} K_c^\ddagger, \quad (6.28)$$

где K_c^\ddagger — константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (моль/дм³).

В зависимости от того, как рассчитывают константу равновесия, различают статистический (6.27) и термодинамический (6.28) аспекты теории активированного комплекса.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса

Если константа скорости имеет размерность см³/(моль с) и все вещества находятся в стандартном состоянии ($c_i^0=1$ моль/см³), то для реакции, протекающей при постоянном объеме:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} e^{\frac{\Delta A^\ddagger}{RT}} (c^0)^{\Delta \nu} = \chi \frac{\hbar T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta U^\ddagger}{RT}} (c^0)^{\Delta \nu}, \quad (6.29)$$

где $\Delta A^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T\Delta S_c^\ddagger$ — стандартная энергия активации Гельмгольца; ΔS_c^\ddagger — энтропия активации при стандартном состоянии ($c_i^0=1$ моль/см³); ΔU^\ddagger — внутренняя энергия активации; $\Delta \nu^\ddagger = (1 - n)$ — изменение числа молекул при образовании активированного комплекса; n — число вступающих в реакцию молекул.

Множитель $(c^0)^{\Delta \nu^\ddagger}$ в формуле (6.29) необходим, чтобы получить одинаковую размерность в правой и левой частях равенства.

В справочнике физико-химических величин нет значений внутренних энергий активации образования молекул активированного комплекса. Поэтому вместо ΔU^\ddagger при расчетах констант скоростей приходится пользоваться опытными энергиями активации. Чтобы найти связь между этими величинами, прологарифмируем уравнение (6.28):

$$\ln k = \ln \frac{\chi \hbar}{h} + \ln T + \ln K_c^\ddagger, \quad (6.30)$$

а затем продифференцируем (6.30) по температуре и сравним с уравнением Аррениуса (5.3):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} = \frac{E_{a,оп}}{RT^2}. \quad (6.31)$$

Из сравнения следует, что

$$E_{a,оп} = \Delta U^\ddagger + RT. \quad (6.32)$$

Подставив (6.32) в (6.29), получим выражение для константы скорости на основе теории активированного комплекса для реакции, протекающей при постоянном объеме:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} e e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,оп}}{RT}} (c^0)^{\Delta \nu^\ddagger}. \quad (6.33)$$

Множитель $A = \chi \frac{\hbar T}{h} e e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}}$ равен предэкспоненциальному множителю уравнения Аррениуса, а энтропийный множитель — это стерический фактор P :

$$P = e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}}. \quad (6.34)$$

Если реакция протекает в газовой фазе, то в качестве стандартного состояния используют $p^\circ = 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ бар}$. Тогда

$$\Delta U^\ddagger = E_{a,оп} - RT = \Delta H^\ddagger - p\Delta V = \Delta H^\ddagger - (1-n)RT. \quad (6.35)$$

Поэтому энтальпия активации связана с опытной энергией активации соотношением:

$$\Delta H^\ddagger = E_{a,оп} + (1-n)RT - RT = E_{a,оп} - nRT. \quad (6.36)$$

В этом случае для расчета констант из таблиц берут обычно значения энтропии веществ, стандартизованные по давлению, в связи с чем приходится переходить от величин ΔS_c^\ddagger к величинам ΔS_p^\ddagger . В применении к газовым реакциям будет иметь место соотношение:

$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger - (1-n)R \ln \frac{RT}{p_0} = \Delta S_p^\ddagger + (n-1)R \ln R_3 T. \quad (6.37)$$

Если $p^\circ = 1 \text{ бар}$, то $\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger + (n-1)R \ln R_3 T$, где $R_3 = 82 \text{ см}^3 \text{ бар}/(\text{моль К})$.

Подставив (6.35), (6.36) в уравнение (6.29), получим выражение для расчета константы скорости в случае реакции, протекающей в газовой фазе:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} e^n \left(\frac{R_3 T}{p^0} \right)^{(n-1)} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,\text{оп}}}{RT}} \text{ см}^3/(\text{моль с}). \quad (6.38)$$

Из формулы (6.38) нетрудно получить формулу для расчета ΔS_p^\ddagger :

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln \frac{k}{\chi \frac{\hbar T}{h} e^n \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1}} + \frac{E_{a,\text{оп}}}{T} \text{ Дж}/(\text{моль К}). \quad (6.39)$$

Рассмотрим применение формулы (6.38) к описанию кинетики различных реакций.

1. Для *мономолекулярной реакции*, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц ($n = 1$):

$$k(T) = \chi \frac{\hbar T}{h} e e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,\text{оп}}}{RT}}. \quad (6.40)$$

Значение опытной энергии активации (E) связано с энтальпией активации ($n = 1$) соотношением:

$$E_{a,\text{оп}} = \Delta H^\ddagger + RT. \quad (6.41)$$

Для мономолекулярных реакций $\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger$, а стерический фактор P вычисляется по формуле (6.34).

2. В случае *бимолекулярной реакции* ($n = 2$) из двух молекул газа образуется одна молекула активированного комплекса, поэтому константа скорости может быть вычислена по формуле:

$$k(T) = \frac{\hbar T}{h} \cdot \frac{R_3 T}{p^0} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{\hbar T}{h} \cdot \frac{R_3 T}{p^0} e^2 e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,\text{оп}}}{RT}}. \quad (6.42)$$

Для бимолекулярной реакции энтальпия активации связана с опытной энергией активации соотношением ($p^0 = 10^5 \text{ Па}$):

$$\Delta H^\ddagger = E_{a,\text{оп}} - 2RT; \quad (6.43)$$

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln \frac{k_{\text{оп}} h}{\hbar T^2 e^2 R_3} + \frac{E_{a,\text{оп}}}{T}; \quad (6.44)$$

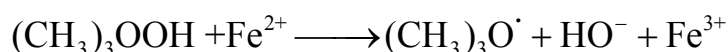
$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger + R_3 \ln RT. \quad (6.45)$$

3. Для реакций, протекающих в растворах, константу равновесия K_c^\ddagger выражают через энергию Гельмгольца образования активированного комплекса:

$$k(T) = \frac{\hbar T}{h} e^{-\frac{\Delta A^\ddagger}{RT}} = \frac{\hbar T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}} = \chi \frac{\hbar T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,\text{оп}}}{RT}}. \quad (6.46)$$

6.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Триметилгидропероксид $(\text{CH}_3)_3\text{OOH}$ реагирует с двухвалентным железом по реакции



которая протекает в водном растворе при $\text{pH} = 1$. Константа скорости этой реакции при $T = 298 \text{ K}$ равна $16,4 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, опытная энергия активации равна $38,6 \text{ кДж/моль}$. Плотность гидропероксида равна $1,226 \text{ г/см}^3$, $M = 84 \text{ г/моль}$, плотность раствора, содержащего Fe^{2+} , равна $1,2135 \text{ г/см}^3$, $M = 56 \text{ г/моль}$. Рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости данной реакции по теории активных столкновений при $T = 298 \text{ K}$ и оцените стерический множитель P .

Решение

1. Эффективный диаметр столкновений рассчитаем по плотности гидропероксида и раствора железа (+2):

$$\begin{aligned} d_{12} &= 0,665 \cdot 10^{-8} \left[\left(\frac{M_1}{\rho_1} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_2}{\rho_2} \right)^{1/3} \right] = \\ &= 0,665 \cdot 10^{-8} \left[\left(\frac{84}{1,226} \right)^{1/3} + \left(\frac{56}{1,2135} \right)^{1/3} \right] = 5,099 \cdot 10^{-8} \text{ см.} \end{aligned}$$

Откуда $d^2 = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

2. Опытная энергия активации связана с теоретической соотношением:

$$E_{a,\text{оп}} = E_a^* + 0,5RT.$$

Откуда

$$E_a^* = E_{a,\text{оп}} - 0,5RT = 38600 - 0,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = 37361,2 \text{ Дж/моль}$$

3. Доля активных столкновений из общего числа столкновений молекул равна:

$$\frac{Z_a}{Z_{12}} = e^{\frac{-E_a^*}{RT}} = e^{\frac{-37361,214}{8,314 \cdot 298}} = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

4. Константу скорости по теории активных столкновений рассчитаем по формуле для случая столкновения двух разных молекул:

$$k = N_A z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} = N_A d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{\frac{E_a^*}{RT}} \text{ см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$
$$k = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 2,6 \cdot 10^{-15} \left[8 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 298 \left(\frac{1}{84} + \frac{1}{56} \right) \right]^{1/2} e^{\frac{37361,214}{8,314 \cdot 298}} =$$
$$= 6,82 \cdot 10^7 \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} = 6,82 \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

5. Стерический множитель P рассчитаем по формуле:

$$P = \frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{ТАС}}},$$

где $k_{\text{оп}}$ — опытное значение константы, а $k_{\text{ТАС}}$ — значение константы, рассчитанное по теории активных столкновений.

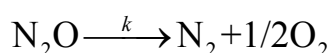
Стерический множитель P равен:

⁵ Нужно помнить, что при расчетах множителя $\left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2}$ универсальная газовая постоянная $R_1 = 8,314 \cdot 10^7$ эрг/(моль К), а при расчете $e^{\frac{E_a^*}{RT}}$ универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/моль К.

$$P = \frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{ТАС}}} = \frac{16,4}{6,82 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-4}.$$

Вывод. Реакция взаимодействия триметилгидропероксида с двухвалентным железом относится к бимолекулярным реакциям с валентно-насыщенными молекулами, для которых характерно высокое значение энергии активации и малое значение стерического множителя P .

Пример 2. Опытное значение константы скорости реакции разложения N_2O по реакции



при 1085 К и $p = 1,08 \cdot 10^5$ Па равно $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Вычислите с помощью теории активных столкновений частоту столкновений, константу скорости, истинную энергию активации данной реакции и стерический множитель, считая диаметр молекулы N_2O равным $3,3 \cdot 10^{-8}$ см, если значение опытной энергии активации равно 289,09 кДж/моль.

Решение

1. Значение истинной энергии активации равно:

$$E_a^* = E_{a,\text{оп}} - 1/2RT = 289090 - 1/2 \cdot 8,314 \cdot 1085 = 284580 \text{ Дж/моль} = 284,58 \text{ кДж/моль}.$$

Общее число молекул в 1 см^3 рассчитаем по формуле:

$$n = \frac{N_A p}{R_3 T} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,08 \cdot 10^5}{82 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 1085} = 7,2 \cdot 10^{18} \text{ 1/см}^3.$$

3. Реакция разложения N_2O представляет собой мономолекулярную химическую реакцию, поэтому частоту столкновений одинаковых молекул рассчитаем по формуле:

$$z_0 = d^2 \left[\frac{4\pi RT}{M} \right]^{1/2} = (3,3 \cdot 10^{-8})^2 \left(4 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot \frac{1085}{44} \right)^{1/2} = 1,75 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}.$$

4. Теория активных столкновений позволяет рассчитать константу скорости по соотношению:

$$k = nz_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} = 7,2 \cdot 10^{18} \cdot 1,75 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{284580}{8,314 \cdot 1085}} = 2,79 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

5. Стерический множитель P рассчитаем по формуле:

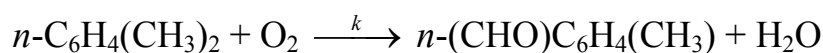
$$P = \frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{ТАС}}} = \frac{4,7 \cdot 10^{-4}}{2,79 \cdot 10^{-5}} = 16,8.$$

6. Значение предэкспоненциального множителя равно:

$$A = 4,7 \cdot 10^{-4} e^{\frac{289090}{8,314 \cdot 1085}} = 3,36 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/(\text{моль с}).$$

Вывод. Получено значение стерического множителя $P > 1$. В кинетике химических реакций такие случаи встречаются. Так, для реакции $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, $P > 10^4$.

Пример 3. При окислении пароксилола кислородом (кислород взят в большом избытке) образуется паротолуиловый альдегид по реакции



Экспериментально были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,114 \text{ мин}^{-1}$ ($T_1 = 433 \text{ К}$); $k_2 = 0,215 \text{ мин}^{-1}$ ($T_2 = 453 \text{ К}$); $k_3 = 0,383 \text{ мин}^{-1}$ ($T_3 = 473 \text{ К}$); $k_4 = 0,653 \text{ мин}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ К}$). Используя теорию активированного комплекса, определите стандартные энтальпию и энтропию активации этой реакции.

Решение. Выскажем предположение, что $\chi = 1$. Запишем выражения для констант скоростей при двух разных температурах (T_1 , T_2) через ΔS_0^\ddagger — энтропию активации и $\Delta H_0^\ddagger = \Delta U_0^\ddagger$ — энтальпию активации (реакция протекает в растворе):

$$k_1 = \frac{\hbar T_1}{h} e^{\frac{\Delta S_P^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1}} \text{ и } k_2 = \frac{\hbar T_2}{h} e^{\frac{\Delta S_P^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2}}.$$

Отношение этих двух констант равно:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{\hbar T_1}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1}}}{\frac{\hbar T_2}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2}}}$$

Откуда

$$\ln\left(\frac{k_1 T_2}{k_2 T_1}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

1. Рассчитаем энтальпию активации:

$$\begin{aligned} \Delta H_1^\ddagger &= \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}\right) = \frac{8,314 \cdot 433 \cdot 453}{20} \times \ln\left(\frac{0,215 \cdot 433}{0,114 \cdot 453}\right) = \\ &= 48049,8 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Аналогично рассчитаем ΔH_0^\ddagger для другой пары температур (T_3 и T_4):

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\ddagger &= \frac{RT_3 T_4}{(T_4 - T_3)} \ln\left(\frac{k_4 T_3}{k_3 T_4}\right) = \frac{8,314 \cdot 473 \cdot 493}{20} \times \ln\left(\frac{0,653 \cdot 473}{0,383 \cdot 493}\right) = \\ &= 47705,3 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Среднее значение энтальпии активации равно:

$$\Delta H_{\text{cp}}^\ddagger = \frac{\Delta H_1^\ddagger + \Delta H_2^\ddagger}{2} = 47877,6 \text{ Дж/моль.}$$

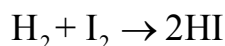
2. Энтропию активации рассчитаем для температуры T_1 и T_2 :

$$\begin{aligned} \Delta S_p^\ddagger &= R \ln\left(\frac{k_1 h}{\hbar T_1}\right) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_1} = 8,314 \ln\left(\frac{0,114 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 433}\right) + \frac{47877,6}{433} = \\ &= -155,158 \text{ Дж / К·моль;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_p^\ddagger &= R \ln\left(\frac{k_2 \cdot h}{\hbar T_2}\right) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_2} = 8,314 \ln\left(\frac{0,215 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 453}\right) + \frac{47877,6}{453} = \\ &= -155,158 \text{ Дж/(К моль);} \\ \Delta S_{p, \text{cp}}^\ddagger &= -155,158 \text{ Дж/(К моль).} \end{aligned}$$

Вывод. Энтропийный фактор оказывает значительное влияние на кинетику этих реакций. Реакции, имеющие $\Delta S_0^\ddagger < 0$, будут протекать медленно, даже если имеют небольшую энергию активации.

Пример 4. Для элементарной бимолекулярной реакции



получены опытные значения предэкспоненциального множителя $A = 1,56 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$ и энергия активации $E = 78,9 \text{ Кдж/моль}$ при $p_0 = 1 \text{ атм}$. Рассчитайте с помощью теории активированного комплекса при 689 К :

- а) энтальпию активации ΔH^\ddagger ; б) энтропию активации ΔS_p^\ddagger и ΔS_c^\ddagger ; в) энергию Гиббса активации ΔG^\ddagger .

Решение. Выскажем предположение, что $\chi = 1$.

1. Рассчитаем значение константы скорости по формуле:

$$k = A e^{\frac{-E_{a,\text{оп}}}{RT}} = 1,56 \cdot 10^{11} e^{\frac{78900}{8,314 \cdot 689}} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/(\text{моль с}) = 1,79 \cdot 10^8 \text{ см}^3/(\text{моль с}).$$

2. Энтальпия активации ΔH^\ddagger связана с опытной энергией активации соотношением:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - nRT,$$

где n — молекулярность реакции. В данном случае $n = 2$. Тогда

$$\Delta H^\ddagger = 78900 - 2 \cdot 8,314 \cdot 689 = 67443,3 \text{ Дж/моль}.$$

3. Энтропия активации равна:

$$\begin{aligned} \Delta S_p^\ddagger &= R \ln \frac{k_{\text{оп}} h}{\hbar T^2 e^2 R_3} + \frac{E_{a,\text{оп}}}{T} = 8,314 \ln \left(\frac{1,79 \cdot 10^8 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 689^2 \cdot 2,7^2 \cdot 82} \right) + \frac{78900}{689} = \\ &= -87,2 \text{ Дж}/(\text{моль К}); \end{aligned}$$

$$\Delta S_c^\ddagger = S_p^\ddagger + (2-1)R \ln \frac{R_4 T}{p_0} = -87,2 + 8,314 \left[\ln \frac{82 \cdot 689}{1 \text{ атм}} \right] = 3,77 \text{ Дж/моль.}$$

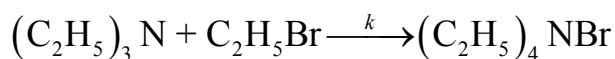
4. $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S_p^\ddagger = 67443,3 - 689 \cdot (3,77) = 64845,8 \text{ Дж/моль.}$

5. $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger; K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} = e^{\frac{-64845,8}{8,314 \cdot 689}} = 1,31 \cdot 10^{-5}.$

6.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

6.4.1. Расчет констант скоростей по теории активных столкновений

1. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

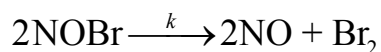


от температуры выражается уравнением:

$$k = 1,58 \cdot 10^2 \exp(-46800/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Рассчитайте константу скорости по теории активных столкновений ($T = 300 \text{ K}$) и стерический фактор, если $d_1 \approx d_2 = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

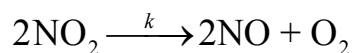
2. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 4,15 \cdot 10^{10} \exp(-27541/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$

Приняв эффективный диаметр молекулы NOBr равным $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости реакции на основе теории активных столкновений при $T = 274 \text{ K}$ и оцените стерический фактор P .

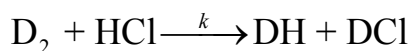
3. Термическое разложение диоксида азота



является гомогенной бимолекулярной реакцией. Значение предэкспоненциального множителя данной реакции равно $9,4 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$ Экспериментальное значение энергии активации равно $111274 \text{ Дж/моль}.$

Вычислите значение истинной энергии активации данной реакции при температуре 600 К, приняв эффективный диаметр молекулы NO₂ равным $3,55 \cdot 10^{-8}$ см. Оцените стерический фактор P .

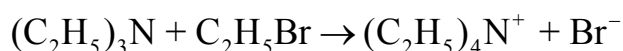
4. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 2,93 \cdot 10^{12} \exp(-222908/RT)$ дм³/(моль с).

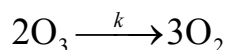
Приняв эффективный диаметр молекул равным $1,008 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 800$ К и оцените стерический фактор P .

5. Константа скорости взаимодействия триэтиламина с бромистым этилом в бензоле



при $T = 293,2$ К равна $1,17 \cdot 10^{-3}$ см³/(моль с), энергия активации равна 46,8 кДж/моль, а плотности участников реакции равны: $d_{(C_2H_5)_3N} = 0,723$ г/см³, $d_{C_2H_5Br} = 1,456$ г/см³. Рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости по теории активных столкновений и оцените стерический множитель P .

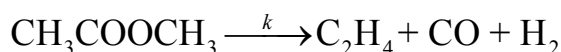
6. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 5,9 \cdot 10^{15} \exp(-118367/RT)$ дм³/(моль с).

Приняв эффективный диаметр молекулы O₃ равным $2 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 450$ К и оцените стерический фактор P .

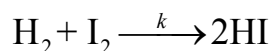
7. Значение энергии активации для реакции разложения ацетона



равно 286,6 кДж/моль. Приняв эффективный диаметр молекулы ацетона равным $5 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего

числа столкновений, константу скорости этой реакции по теории активных столкновений при 835 К и 10^5 Па. Вычисленное значение константы скорости сравните с опытной величиной ($k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

8. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



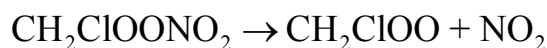
описывается уравнением $k = 1,56 \cdot 10^{11} \exp(-78278,6/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль с})$. Приняв эффективный диаметр молекул равным $1,704 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 700 \text{ К}$ и оцените стерический фактор P .

9. Константа скорости взаимодействия этилена с водородом



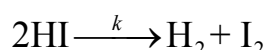
при $T = 787 \text{ К}$ равна $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$, эффективный диаметр столкновения равен $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Рассчитайте истинную энергию активации, константу скорости данной реакции и оцените стерический множитель P .

10. Реакция разложения $\text{CH}_2\text{ClOONO}_2$ протекает в среде азота (N_2) при $T = 371 \text{ К}$ и $p = 10^5 \text{ Па}$ по уравнению



Экспериментально определено уравнение зависимости константы скорости от температуры: $k = 1,05 \cdot 10^{16} \exp(-93500/RT) \text{ с}^{-1}$. Оцените истинную энергию активации процесса. Приняв стерический фактор $P = 1,35 \cdot 10^2$, рассчитайте эффективный диаметр столкновения.

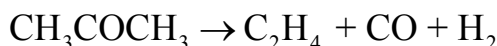
11. Разложение газообразной иодистоводородной кислоты протекает по уравнению



Экспериментально определено уравнение зависимости константы скорости от температуры: $k = 9,17 \cdot 10^{10} \exp(-186245/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль с})$. Приняв эффективный диаметр молекулы иодистоводородной кислоты равным $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, рассчитайте долю активных столкновений из об-

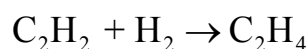
щего числа столкновений, константу скорости этой реакции по теории активных столкновений при 835 К и 10^5 Па.

12. При исследовании кинетики реакции



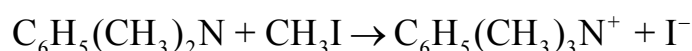
установлено, что константа скорости данной реакции при $T = 835$ К и $p = 10^5$ Па равна $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации 286,33 кДж/моль. Используя теорию активных столкновений, вычислите истинную энергию активации, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений и стерический множитель P , если эффективный диаметр столкновения равен $5 \cdot 10^{-8}$ см.

13. Константы скорости взаимодействия



при двух температурах: $T_1 = 277,5$ К и $T_2 = 372,15$ К равны: $k_1 = 1,32 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$ и $k_2 = 2,85 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$, эффективный диаметр столкновения принять равным $2,72 \cdot 10^{-8}$ см. Рассчитайте истинную энергию активации, константу скорости данной реакции при $T = 372,15$ К и оцените стерический множитель P .

14. При исследовании кинетики взаимодействия диметилбензиламина с иодистым метилом в нитробензоле при $T = 300$ К:

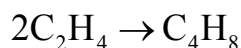


установлена зависимость константы скорости от температуры:

$$k = 9,43 \cdot 10^6 e^{\frac{-36890}{RT}} \text{ см}^3/(\text{моль с}).$$

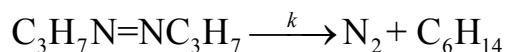
Используя теорию активных столкновений, вычислите истинную энергию активации, долю активных столкновений из общего числа столкновений и стерический множитель P , если плотности $\rho_{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}} = 0,956 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = 1,933 \text{ г/см}^3$.

15. Вычислите долю активных столкновений из общего числа столкновений, значение константы скорости и значение стерического множителя для реакции димеризации этилена



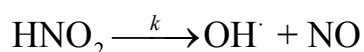
если опытная энергия активации реакции равна 146,4 кДж/моль, эффективный диаметр этилена равен $4,9 \cdot 10^{-8}$ см, а опытная константа скорости при 300 К равна $1,08 \cdot 10^{-14}$ см³/(моль с).

16. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции разложения азопропана



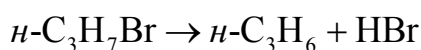
от температуры описывается уравнением $k = 5,715 \cdot 10^{13} e^{-170900/RT}$. Рассчитайте максимально возможное с точки зрения теории столкновений значение предэкспоненциального множителя при 600 К и $3 \cdot 10^5$ Па, приняв эффективный диаметр столкновения равным $5 \cdot 10^{-8}$ см. Сравните полученное значение с опытным.

17. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции распада



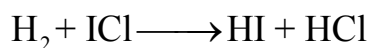
от температуры описывается уравнением $k = 1,5 \cdot 10^{13} e^{-145000/RT}$ с⁻¹. Рассчитайте долю активных столкновений по сравнению с общим числом столкновений. Рассчитайте константу скорости, при 600 К и $2 \cdot 10^5$ Па по теории активных столкновений и значение стерического множителя P , если плотность раствора HNO_2 равна 1,49.

18. Пиролиз нормального пропилбромиды в газовой фазе протекает как мономолекулярная реакция:



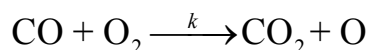
Значение константы скорости при 855 К и давлении $1,0135 \cdot 10^5$ Па равно $1,126$ с⁻¹. Рассчитайте истинную энергию активации данной реакции, долю активных столкновений из общего числа столкновений и стерический множитель P , если опытная энергия активации равна 214,22 кДж/моль, а диаметр молекулы равен $5,0 \cdot 10^{-8}$ см.

19. Используя теорию активных столкновений, рассчитайте истинную энергию активации, долю активных столкновений из общего числа столкновений и стерический множитель P при 500 К для реакции



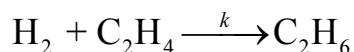
Эффективный диаметр столкновения принять равным $1,521 \cdot 10^{-8}$ см, молярные массы молекул равны 2 и 162,5 г/моль. Опытное значение энергии активации для данной реакции равно 142 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель равен $1,58 \cdot 10^{12}$ дм³/моль с.

20. Для бимолекулярной реакции



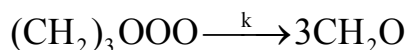
получены значения опытной константы скорости при двух температурах: $k_1 = 1,22 \cdot 10^5$ дм³/(моль с) при 2500 К и $k_2 = 3,66 \cdot 10^5$ дм³/(моль с) при 2800 К. Приняв эффективные диаметры молекул O₂ и CO равными, соответственно, $3,5 \cdot 10^{-8}$ см и $3,6 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 2600$ К и оцените стерический фактор P .

21. Для бимолекулярной реакции



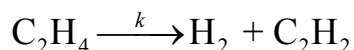
получены значения опытной константы скорости при двух температурах: $k_1 = 1,22 \cdot 10^5$ дм³/(моль с) при 2500 К и $k_2 = 3,66 \cdot 10^5$ дм³/(моль с) при 2800 К. Приняв эффективные диаметры молекул H₂ и C₂H₄ равными, соответственно, $2,93 \cdot 10^{-8}$ см и $3,83 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 2600$ К и оцените стерический фактор P .

22. При нагревании триоксиметилена в присутствии серной кислоты происходит образование формальдегида по реакции



Плотность жидкого триоксиметилена равна $1,17$ г/см³. Зависимость константы скорости от температуры, определенная по экспериментальным данным, имеет вид: $k = 1 \cdot 10^{15} \exp(-198000/RT)$ с⁻¹. Рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 2600$ К, $p = 3,0 \cdot 10^5$ Па и оцените стерический фактор P .

23. Для мономолекулярной реакции разложения этилена

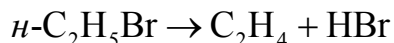


зависимость константы скорости от температуры, определенная по экспериментальным данным, имеет вид: $k = 7,94 \cdot 10^8 \exp(-195000/RT)$. Рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 1600 \text{ К}$, $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и оцените стерический фактор P , приняв $d = 3,93 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

24. Разложение ди-*трет*-бутилпероксида ($M = 72 \text{ г/моль}$) в растворе углеводородов является мономолекулярной реакцией. Период полураспада этого вещества равен 600 мин при $T = 402 \text{ К}$ и 60 мин при $T = 423 \text{ К}$. Рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 420 \text{ К}$, $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и оцените стерический фактор P , если $d = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

6.4.2. Термодинамический аспект теории активированного комплекса

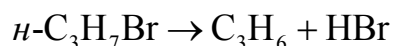
1. Зависимость константы скорости реакции разложения бромэтана от температуры



описывается уравнением $k = 2,82 \cdot 10^{13} \exp(-225000/RT) \text{ с}^{-1}$. Оцените энтальпию и энтропию активации этой реакции и рассчитайте константу скорости на основе теории активированного комплекса при 773 К .

2. Разложение *трет*-бутилкумилпероксида является гомогенной реакцией первого порядка. Период полураспада этого вещества равен 600 мин при $T = 393 \text{ К}$, энергия активации процесса равна $151,8 \text{ кДж/моль}$. Считая $\chi = 1$, оцените энтальпию и энтропию активации этой реакции.

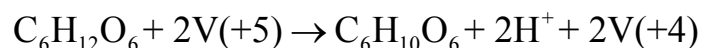
3. Пиролиз нормального пропилбромиды в газовой фазе протекает как мономолекулярная реакция:



Зависимость константы скорости этой реакции от температуры описывается уравнением $k = 3,16 \cdot 10^{13} \exp(-231000/RT) \text{ с}^{-1}$. Оцените эн-

гальпию и энтропию активации этой реакции и рассчитайте константу скорости на основе теории активированного комплекса при 855 К.

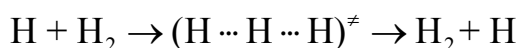
4. При изучении кинетики окисления инозитола ванадием(V) по реакции



были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,384 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ($T_1 = 308 \text{ K}$); $k_2 = 0,996 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ($T_2 = 318 \text{ K}$). Используя теорию активированного комплекса, определите стандартные энтальпию и энтропию активации этой реакции.

5. Разложение диизопропилбензилгидропероксида в среде углеводородов является гомогенной реакцией первого порядка. Период полураспада этого вещества равен 600 мин при $T = 423 \text{ K}$ и 60 мин при $T = 455 \text{ K}$. Считая $\chi = 1$, оцените энтальпию и энтропию активации этой реакции.

6. Для элементарной бимолекулярной реакции



получены опытные значения предэкспоненциального $A = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ и энергия активации $E_a = 23 \text{ Дж/моль}$. Рассчитайте с помощью теории активированного комплекса при 298 К: а) энтальпию активации ΔH_0^\ddagger ; б) энтропию активации ΔS_p^\ddagger и ΔS^\ddagger ; в) энергию Гиббса активации ΔG_0^\ddagger .

7. Термическое разложение *трет*-бутилгидропероксида $[(\text{CH}_3)_3\text{OOH}]$ является гомогенной мономолекулярной реакцией. Значение опытной константы скорости этой реакции при $T = 445 \text{ K}$ равно $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, энергия активации процесса равна 138 кДж/моль. Вычислите по теории активированного комплекса энтальпию и энтропию активации этой реакции.

8. Зависимость константы скорости реакции термолитиза пероксиуксусной кислоты в среде этилацетата от температуры в интервале температур 30–70 °C описывается формулой $k = 1,51 \cdot 10^6 \exp(-7794,08/T) \text{ c}^{-1}$. Используя теорию активированного

комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при 303 К.

9. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

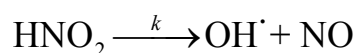


от температуры выражается уравнением

$$k = 1,58 \cdot 10^2 \exp(-46800/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, вычислите энтальпию и энтропию активации при $T = 300$ К.

10. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции распада



от температуры описывается уравнением $k = 1 \cdot 10^{13} \exp(-45000/RT) \text{ с}^{-1}$. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при 303 К.

11. Разложение ацетилциклогексилсульфонилпероксидов с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}(\text{O})_2\text{OOC}(\text{O})\text{Me}$ в среде CCl_4 протекает как реакция первого порядка. Зависимость константы скорости реакции термоллиза от температуры описывается уравнением

$$k = 3,16 \cdot 10^{16} \exp(-127000/RT) \text{ с}^{-1}.$$

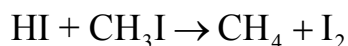
Используя теорию активированного комплекса ($\chi = 1$), рассчитайте энтальпию и энтропию активации при 300 К.

12. Зависимость константы скорости реакции термоллиза пероксиуксусной кислоты в метаноле от температуры в интервале температур 30–60 °С описывается формулой:

$$k = 6,46 \cdot 10^8 \exp(-9971,13/T).$$

Используя теорию активированного комплекса ($\chi = 1$), рассчитайте энтальпию и энтропию активации при 298 К.

13. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

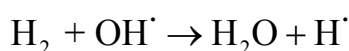


от температуры описывается формулой:

$$k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-139000 / RT) \text{ см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 298 К и $p = 1$ атм энтальпию и энтропию активации.

14. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

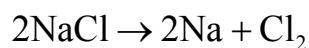


от температуры описывается формулой:

$$k = 2,2 \cdot 10^{10} \exp(-22207 / RT) \text{ дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 283 К и $p = 1$ атм энтальпию и энтропию активации.

15. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

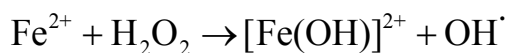


от температуры описывается формулой:

$$k = 10^{13} \exp(-102000 / RT) \text{ см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 283 К и $p = 1$ атм энтальпию и энтропию активации.

16. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

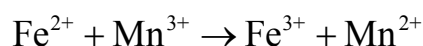


протекающей в растворе, от температуры описывается формулой:

$$k = 1,8 \cdot 10^9 \exp(-42319 / RT) \text{ дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1$ моль/дм³ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации.

17. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

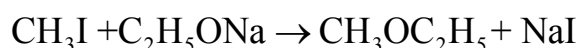


протекающей в растворе, от температуры описывается формулой:

$$k = 5 \cdot 10^{12} \exp(-24009 / RT) \text{ дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

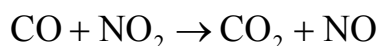
Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1$ моль/дм³ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации.

18. Константа скорости реакции



протекающая в этиловом спирте, при температуре 291 К равна $4,96 \cdot 10^{-4}$ дм³/(моль с), энергия активации процесса — 80,75 кДж/моль. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1$ моль/дм³ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации.

19. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

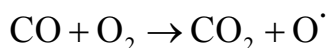


от температуры описывается формулой:

$$k = 1,9 \cdot 10^9 \exp(-58138 / RT) \text{ дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 298 К и $p = 1$ бар энтальпию и энтропию активации.

20. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции



от температуры описывается формулой:

$$k = 2,5 \cdot 10^9 \exp(-201120/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 298 К и $p = 1$ бар энтальпию и энтропию активации.

21. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции



протекающей в растворе, от температуры описывается формулой:

$$k = 1,3 \cdot 10^{11} \exp(-52794/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1$ моль/дм³ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации.

22. Разложение бутилпероксида $(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{OOC}_4\text{H}_8)_2$ является гомогенной реакцией первого порядка. Константа скорости этой реакции при 383 К равна $7,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Считая $\chi = 1$, оцените энтропию активации этой реакции, если энтальпия активации $\Delta H^\ddagger = 85975$ Дж/моль.

23. Термическое разложение *трет*-бутилперокси-*о*-PhS-бензоатов в хлорбензоле является гомогенной мономолекулярной реакцией. Вычислите константу скорости этой реакции при 333 К, если значения активированных термодинамических функций следующие: $\Delta H^\ddagger = 96,2$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -14,2$ Дж/(моль К).

24. Зависимость константы скорости термораспада диалкилтриоксидов с общей формулой $\text{EtMe}_2\text{COOOEtMe}_2$ в среде CH_2Cl_2 (синглетно-возбужденный фосген) в интервале температур от -20 до $+18$ °С описывается формулой $k = 1,585 \cdot 10^{13} \exp(-9658,41/T)$. Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при 283 К.

25. Константа скорости реакции первого порядка термической деструкции пероксида $(\text{CH}_2)_{11}\text{C}(\text{OOC}_4\text{H}_8)_2$ при 383 °С равна $9,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Считая $\chi = 1$, оцените энтропию активации этой реакции, если энтальпия активации для этого процесса равна $\Delta H^\ddagger = 92344$ Дж/моль.

ГЛАВА 7. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ПРИНЦИП СТАЦИОНАРНОСТИ БОДЕНШТЕЙНА

Для кинетического описания даже простейшей двухстадийной односторонней мономолекулярной реакции требуется составлять и решать систему дифференциальных уравнений. Если число стадий превышает две и некоторые из них являются бимолекулярными или тримолекулярными, то математические соотношения усложняются, и решение нельзя получить в аналитическом виде. Решение таких задач возможно только методами численного интегрирования.

Вывод кинетических уравнений возможен, если искать решение приближенными методами квазистационарных и квазиравновесных концентраций.

1. *Приближение квазистационарных концентраций* применяют в том случае, когда в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные вещества. Если скорость распада этих веществ намного превышает скорость их образования, то концентрация этих веществ в любой момент времени мала. Раз мала концентрация, то мала и скорость ее изменения.

2. *Квазиравновесное приближение* применяют в том случае, когда одна из реакций — обратимая, причем равновесие быстро устанавливается и медленно нарушается.

Таким образом, если скорости образования и расходования всех промежуточных веществ одинаковы в течение всего времени протекания процесса в стационарном режиме, то

$$c_i = \text{const}; \quad \frac{dc_i}{dt} = 0, \quad (7.1)$$

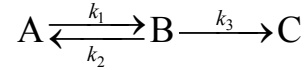
где c_i — концентрация промежуточного соединения в момент времени t .

Метод квазистационарных или квазиравновесных концентраций, разработанный Боденштейном и развитый Семеновым, позволяет исключить из рассмотрения промежуточные вещества и тем самым свести систему дифференциальных уравнений к алгебраическим кинетическим уравнениям.

Метод квазистационарных концентраций формулируется следующим образом:

при установившемся стационарном течении процесса концентрации промежуточных частиц остаются постоянными во времени.

Рассмотрим решение задачи на примере кинетической схемы:



Для приведенной схемы система кинетических уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A + k_2c_B, \\ \frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_2c_B - k_3c_B, \\ \frac{dc_C}{dt} = k_3c_B. \end{cases} \quad (7.1)$$

1. Если $k_3 \gg k_1$, то В — неустойчивое промежуточное вещество, концентрацию которого можно считать *квазистационарной*:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_2c_B - k_3c_B = 0, \quad (7.2)$$

откуда

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 + k_3} c_A. \quad (7.3)$$

Скорость образования продукта равна:

$$r_C = \frac{dc_C}{dt} = k_3c_B = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3} c_A = k_{\text{эф}}c_A, \quad (7.4)$$

где $k_{\text{эф}} = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3}$.

Таким образом, не решая систему дифференциальных уравнений, нам удалось установить порядок данной реакции (первый) и выразить эффективную константу скорости через константы скорости отдельных элементарных реакций.

2. В квазиравновесном приближении рассматриваемый кинетический процесс должен удовлетворять условию: $k_3 \ll k_2$. Поэтому в любой момент времени процесс перехода А в В является равновесным и характеризуется константой равновесия, которая равна:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_A}, \quad (7.5)$$

откуда

$$c_B = Kc_A. \quad (7.6)$$

Скорость образования продукта в этом случае равна:

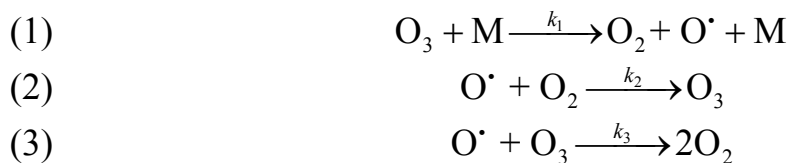
$$r_C = \frac{dc_C}{dt} = k_3c_B = \frac{k_1k_3}{k_2}c_A = k_{\text{эф}}c_A. \quad (7.7)$$

Вывод. Порядок данной реакции остается первым, однако значение эффективной константы скорости несколько другое, чем в первом случае.

Как видно из приведенного примера, приближение квазистационарных концентраций и квазиравновесное приближение в некотором смысле противоположны друг другу: первое приближение применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается быстро, а второе — когда оно распадается медленно.

7.1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определите порядок реакции распада озона, если механизм его распада можно представить схемой:



Предполагая концентрацию атомов кислорода во времени стационарной, получите кинетическое уравнение для скорости распада озона. Сравните скорость распада озона со скоростью образования молекулярного кислорода.

Решение. Скорость распада озона в соответствии с представленным механизмом равна:

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = -k_1c_{O_3}c_M + k_2c_{O_2}c_{O\cdot} - k_3c_{O_3}c_{O\cdot}. \quad (1)$$

Промежуточной частицей в этом процессе является радикал кислорода.

На основании принципа стационарных концентраций скорость его образования равна нулю:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{O\cdot}}{dt} &= k_1c_{O_3}c_M - k_2c_{O_2}c_{O\cdot} - k_3c_{O_3}c_{O\cdot} = 0; \\ -k_1c_{O_3}c_M + k_2c_{O_2}c_{O\cdot} &= -k_3c_{O_3}c_{O\cdot}. \end{aligned} \quad (2)$$

Откуда концентрация радикала кислорода

$$c_{O\cdot} = \frac{k_1c_{O_3}c_M}{k_2c_{O_2} + k_3c_{O_3}}. \quad (3)$$

Подставив (2) и (3) в (1), находим:

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = -\frac{2k_1k_3c_{O_3}^2c_M}{k_2c_{O_2} + k_3c_{O_3}}. \quad (4)$$

Скорость образования кислорода в соответствии с представленным механизмом равна:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_1c_{O_3}c_M - k_2c_{O_2}c_{O\cdot} + 2k_3c_{O_3}c_{O\cdot}. \quad (5)$$

Подставив (3) в (5), найдем:

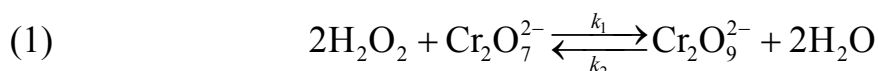
$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{3k_1k_3c_{O_3}^2c_M}{k_2c_{O_2} + k_3c_{O_3}}. \quad (6)$$

Поделив (4) на (6), находим, что отношение скоростей распада озона и образования молекулярного кислорода равно 2/3, что полностью соответствует общей (брутто) реакции распада озона: $2O_3 = 3O_2$.

Ответ. Скорость распада озона — это реакция дробного порядка:

$$\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{2k_1k_3c_{\text{O}_3}^2c_{\text{M}}}{k_2c_{\text{O}_2} + k_3c_{\text{O}_3}}.$$

Пример 2. Экспериментально установлено, что порядок реакции разложения перекиси водорода в присутствии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в зависимости от температуры изменяется от 0 до 2. Предположительно механизм этого процесса описывается схемой:



Первая стадия этого процесса протекает быстро, а вторая стадия (лимитирующая) — медленно. Найдите кинетическое уравнение реакции и объясните изменение ее порядка с температурой.

Решение. Запишем скорость образования кислорода в лимитирующей стадии процесса:

$$\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = k_3c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}}. \quad (1)$$

Запишем константу равновесия первой стадии процесса. Так как она протекает быстро, а вторая стадия медленно, то практически постоянно первая стадия равновесная. Так как начальная концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ изменится до $c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = c_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}}$, то K_c равно:

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

Так как концентрация воды в водном растворе практически постоянная в ходе всего процесса, внесем эту величину в константу равновесия (K') и из полученного уравнения выразим концентрацию $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$:

$$c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}} = \frac{K'c_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}{1 + K'c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2} \quad (3)$$

Подставим (3) в (1), получим:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{k_3 K' c_{0, Cr_2O_7^{2-}} c_{H_2O_2}^2}{1 + K' c_{H_2O_2}^2}. \quad (4)$$

Проанализируем уравнение (4). Очевидно, что с ростом температуры константа равновесия данной реакции значительно уменьшается. При низких температурах $K' \gg 1$, поэтому в уравнении (4) в знаменателе 1 — это незначимая величина. Тогда порядок реакции разложения перекиси будет нулевой:

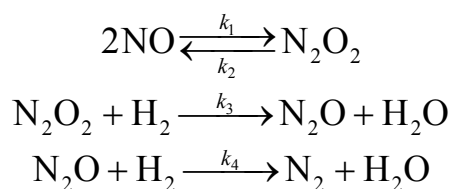
$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_3 K' c_{0, Cr_2O_7^{2-}} = k_{эф} c_{0, Cr_2O_7^{2-}}. \quad (5)$$

При достаточно высоких температурах $K' \ll 1$, поэтому в уравнении (4) в знаменателе не значимой величиной будет произведение $K' c_{H_2O_2}^2$. Тогда порядок реакции разложения перекиси будет второй:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{k_3 K' c_{0, Cr_2O_7^{2-}} c_{H_2O_2}^2}{1 + K' c_{H_2O_2}^2}. \quad (6)$$

Ответ: $\frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{k_3 K' c_{0, Cr_2O_7^{2-}} c_{H_2O_2}^2}{1 + K' c_{H_2O_2}^2}$. Порядок данной реакции изменяется с температурой, так как, вероятно, изменяется с температурой константа равновесия первой стадии процесса.

Пример 3. Скорость реакции $2NO(г) + 2H_2(г) \longrightarrow N_2(г) + 2H_2O(г)$ описывается кинетическим уравнением $v = k(c_{NO})^2 c_{H_2}$. Для этой реакции был предложен механизм:



Первая и третья стадия этого процесса — быстрые химические реакции, а вторая — медленная. Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

Решение. Азот образуется в третьей стадии процесса. Скорость его образования равна:

$$\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = k_4 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{H}_2}. \quad (1)$$

Так как $k_3 \ll k_4$, то N_2O медленно образуется во второй стадии и быстро разлагается в третьей, поэтому можно считать, что во времени его концентрация изменяется незначительно и можно использовать квазистационарное приближение. Тогда

$$r_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{dc_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_2} c_{\text{H}_2} - k_4 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{H}_2} = 0. \quad (2)$$

Откуда $k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_2} c_{\text{H}_2} = k_4 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{H}_2}$, то есть

$$v = \frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_2} c_{\text{H}_2}. \quad (3)$$

Равновесие в реакции образования N_2O_2 устанавливается быстро, поэтому можно рассмотреть квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{N}_2\text{O}_2}}{c_{\text{NO}}^2}. \quad (4)$$

Откуда

$$c_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1}{k_2} c_{\text{NO}}^2. \quad (5)$$

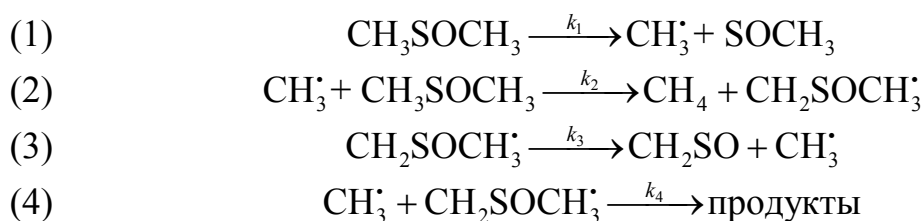
Подставив (5) в (3) получим:

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2} = k_{\text{эф}} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}. \quad (6)$$

Это выражение полностью соответствует экспериментальному кинетическому уравнению с эффективной константой скорости $k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_3}{k_2}$.

$$\text{Ответ. } v = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2} = k_{\text{эф}} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}.$$

Пример 4. Одним из примеров цепной реакции является пиролиз диметилсульфоксида — CH_3SOCH_3 . Кинетика этой реакции изучалась путем измерения скорости образования метана. Экспериментально установлено, что реакция имеет первый порядок, опытное значение энергии активации равно 11,5 кДж/моль. Для описания процесса разложения предложен следующий механизм протекания элементарных стадий процесса:



Энергии активации элементарных стадий соответственно равны: $E_1 = 16$ кДж/моль; $E_2 = 2,4$ кДж/моль; $E_3 = 4,8$ кДж/моль; $E_4 \approx 0$ кДж/моль. Применив принцип квазистационарных концентраций и полагая, что скорость обрыва цепи (4) существенно меньше скорости ее продолжения (3), покажите, что эта схема согласуется с экспериментальными кинетическими результатами.

Решение

1. Так как кинетика данной химической реакции исследовалась путем измерения скорости образования метана, то проведем оценку порядка данной химической реакции по метану. Согласно приведенной кинетической схеме метан образуется по реакции (2). Скорость его образования равна:

$$v_2 = k_2 c_{\text{CH}_3^\cdot} c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}. \quad (1)$$

Для решения задачи необходимо знать концентрацию радикала CH_3^\cdot . Для нахождения этой величины воспользуемся принципом квазистационарных концентраций Боденштейна:

$$\frac{dc_{\text{CH}_3^\cdot}}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0; \quad (2)$$

$$\frac{dc_{\text{CH}_2\text{SOCH}_3}}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0. \quad (3)$$

Если сложить уравнения (2) и (3), то получим, что $v_1 = 2v_4$, то есть

$$k_1 c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3} = 2k_4 c_{\text{CH}_3} c_{\text{CH}_2\text{SOCH}_3}, \quad (4)$$

откуда

$$c_{\text{CH}_2\text{SOCH}_3} = \frac{k_1 c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}}{2k_4 c_{\text{CH}_3}}. \quad (5)$$

Из уравнения (3), учитывая, что $v_3 > v_4$, находим:

$$v_2 = v_3 + v_4 \approx v_3. \quad (6)$$

Таким образом, скорость образования метана равна:

$$k_2 c_{\text{CH}_3} c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3} = k_3 \frac{k_1 c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}}{2k_4 c_{\text{CH}_3}}, \quad (7)$$

или

$$k_2 (c_{\text{CH}_3})^2 = k_3 \frac{k_1}{2k_4}. \quad (8)$$

Откуда

$$c_{\text{CH}_3} = \left(\frac{k_1 k_3}{2k_2 k_4} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

Подставив (9) в (1), получим искомое уравнение для скорости образования метана:

$$v = v_2 = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4} \right)^{1/2} c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) видно, что скорость реакции имеет первый порядок по исходному веществу, что соответствует опытным данным.

2. Рассчитаем энергию активации процесса. Из уравнения (10) видно, что значение опытной константы скорости связано с константами скоростей элементарных стадий соотношением:

$$k_{\text{оп}} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Каждая из констант скоростей элементарных стадий связана с энергией активации процесса соотношением:

$$k_i = A_i e^{\frac{E_{a_i}}{RT}}. \quad (12)$$

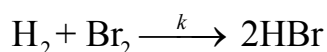
Из сравнения уравнений (11) и (12) можно получить значение опытной энергии активации всего процесса:

$$E_a = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 - E_4) = 0,5(16 + 4,8 + 2,4 - 0) = 11,6 \text{ кДж/моль}.$$

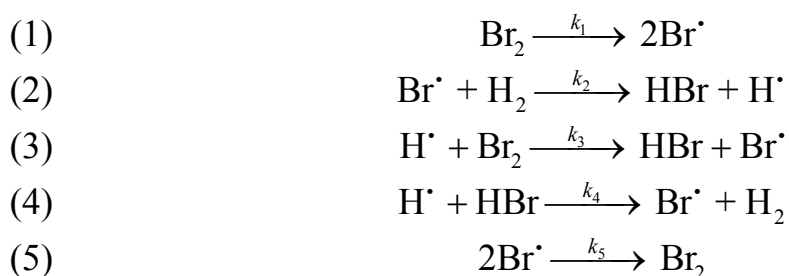
Полученное значение хорошо согласуется с энергией активации, определенной из опыта: 11,5 кДж/моль.

7.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Реакция взаимодействия брома и водорода

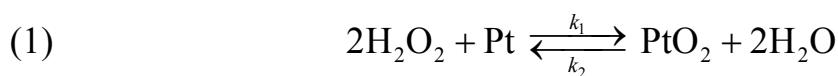


может протекать по следующему механизму:



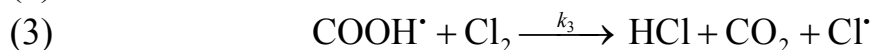
Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования HBr.

2. Для разложения перекиси водорода на катализаторе Pt/SiO₂ В.П. Лебедев предложил следующий механизм:



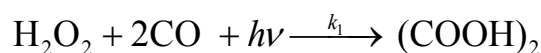
Константа адсорбционного равновесия первой стадии этого процесса $K_a = k_1/k_2$. Напишите кинетическое уравнение этой реакции.

3. Механизм фотохимической реакции хлорирования муравьиной кислоты может быть представлен системой уравнений:

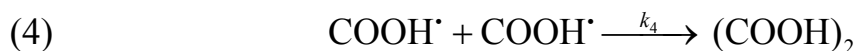
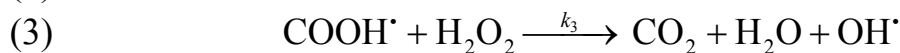
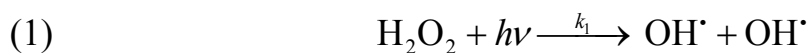


Напишите кинетическое уравнение этой реакции, оцените эффективную константу скорости образования HCl и общий порядок реакции. Как связана энергия активации всей реакции с энергиями активации отдельных стадий процесса?

4. Суммарное уравнение разложения перекиси водорода при фотохимическом образовании щавелевой кислоты отвечает суммарной реакции:



Предполагая, что механизм этой реакции отвечает следующей схеме:



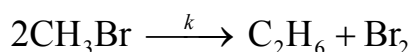
выведите кинетическое уравнение для разложения перекиси водорода.

5. Механизм пиролиза метана можно представить в виде:

- (1) $\text{CH}_4 \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3^\cdot + \text{H}^\cdot$
- (2) $\text{CH}_4 + \text{CH}_3^\cdot \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^\cdot$
- (3) $\text{CH}_4 + \text{H}^\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3^\cdot + \text{H}_2$
- (4) $\text{CH}_3^\cdot + \text{H}^\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_4 + \text{M}$

Считая, что концентрация промежуточных частиц во времени не меняется, получите кинетическое уравнение скорости данной реакции.

6. Реакция разложения бромметана

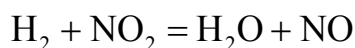


может протекать по следующему механизму:

- (1) $\text{CH}_3\text{Br} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3^\cdot + \text{Br}^\cdot$
- (2) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3^\cdot \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}^\cdot$
- (3) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Br}^\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3^\cdot + \text{Br}_2$
- (4) $2\text{CH}_3^\cdot \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{H}_6$

Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования этана.

7. Для реакции

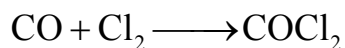


протекающей в газовой фазе, предложен следующий цепной механизм:

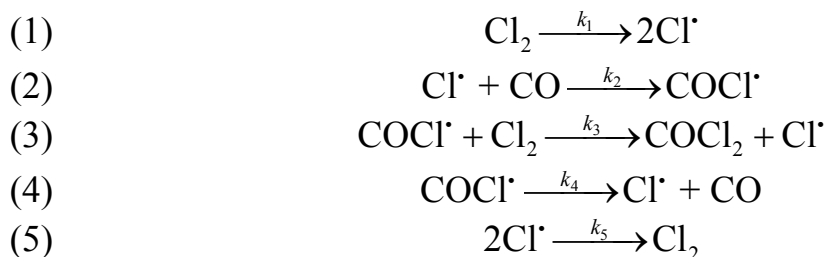
- (1) $\text{H}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{H}^\cdot + \text{HONO}$
- (2) $\text{H}^\cdot + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_2} \text{OH}^\cdot + \text{NO}$
- (3) $\text{OH}^\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\cdot$
- (4) $\text{OH}^\cdot + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_4} \text{HNO}_3$

Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования H_2O .

8. Реакция образования фосгена

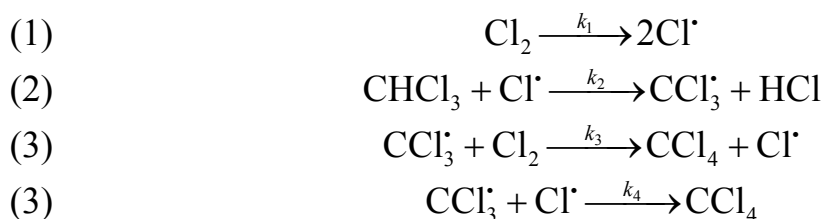


может протекать по следующему механизму:



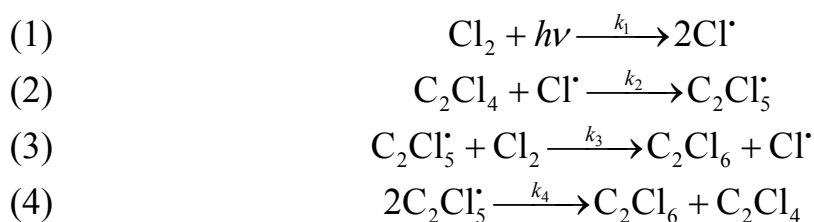
Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования фосгена, оцените эффективную константу скорости и общий порядок реакции. Как связана энергия активации всей реакции с энергиями активации отдельных стадий процесса?

9. Скорость реакции $\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3(\text{г}) \longrightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}(\text{г})$ может протекать по следующему механизму:



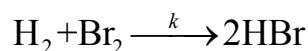
Чему равна эффективная константа скорости и общий порядок реакции? Как связана энергия активации всей реакции с энергиями активации отдельных стадий процесса?

10. Известна кинетическая схема радикального хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4 :

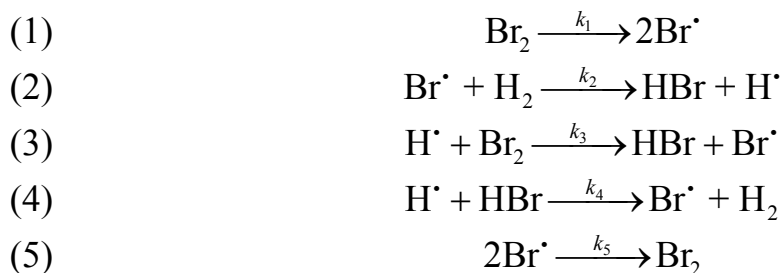


Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования гексахлорэтана.

11. Реакция взаимодействия брома и водорода



может протекать по следующему механизму:



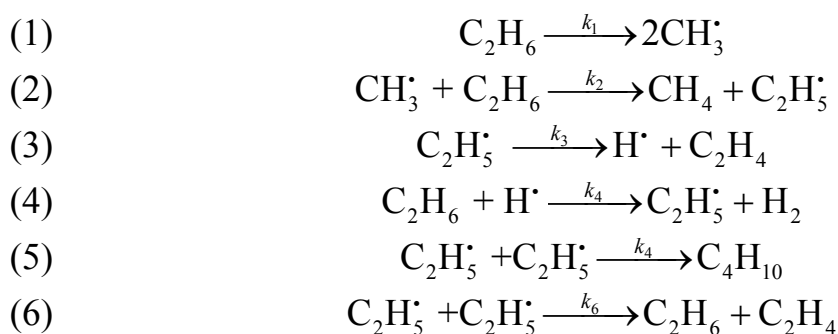
Используя метод квазистационарного приближения, было найдено, что скорость образования бромистого водорода выражается уравнением:

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}$$

Значения энергий активаций отдельных стадий этого процесса равны: $E_{a1} = 189,5$ кДж/моль; $E_{a2} = 740,0$ кДж/моль; $E_{a3} = 5,04$ кДж/моль; $E_{a4} = 5,04$ кДж/моль; $E_{a5} = 0$ кДж/моль.

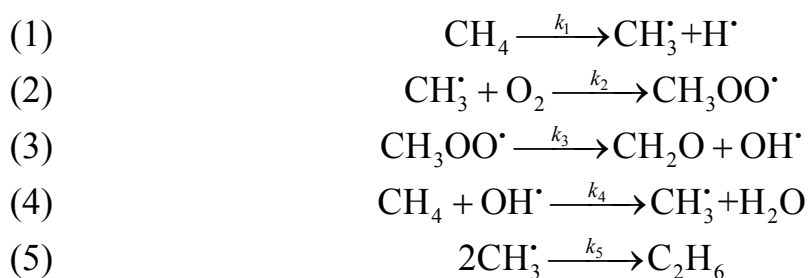
Рассчитайте эффективную энергию активации реакции образования HBr: а) в начале процесса; б) в присутствии большого избытка бромистого водорода.

12. Реакция термического разложения этана протекает по следующему механизму:



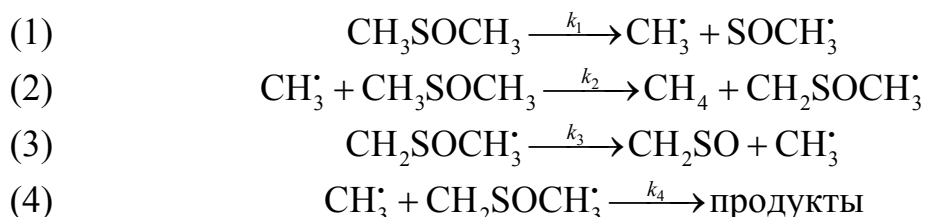
Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования C_2H_4 , C_4H_{10} и H_2 .

13. Механизм высокотемпературного окисления метана может быть представлен схемой:



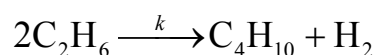
Считая, что концентрация промежуточных частиц во времени не меняется, получите кинетическое уравнение скорости данной реакции.

14. Кинетика реакции разложения диметилсульфоксида — CH_3SOCH_3 изучалась путем измерения скорости образования метана. Экспериментально установлено, что реакция имеет первый порядок, опытное значение энергии активации равно 11,5 кДж/моль. Для описания процесса разложения предложен следующий механизм протекания элементарных стадий процесса:

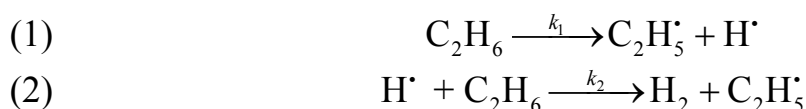


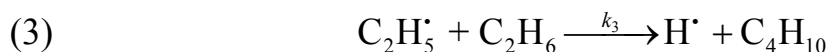
Энергии активации элементарных стадий соответственно равны: $E_{a1} = 16$ кДж/моль; $E_{a2} = 2,4$ кДж/моль; $E_{a3} = 4,8$ кДж/моль; $E_{a4} = 0$ кДж/моль. Применив принцип квазистационарных концентраций и полагая, что скорость обрыва цепи (4) существенно меньше скорости ее продолжения (3), покажите, что эта схема согласуется с экспериментальными кинетическими результатами.

15. Химическая реакция димеризации этана



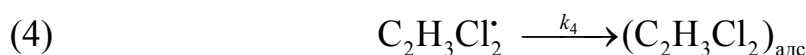
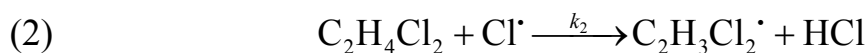
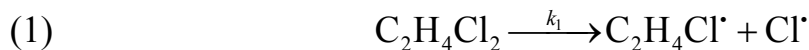
протекает по следующему механизму:





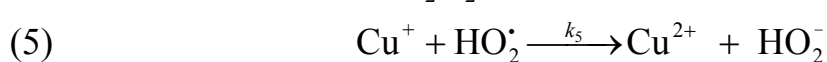
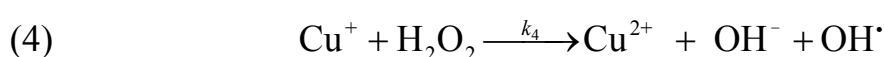
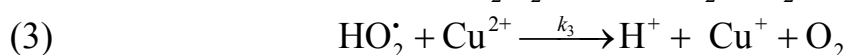
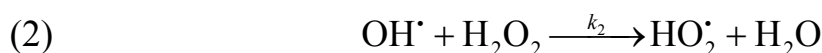
Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования бутана.

16. Дихлорэтан очень неустойчивое вещество. Для реакции химического распада дихлорэтана в газовой фазе предложена схема:



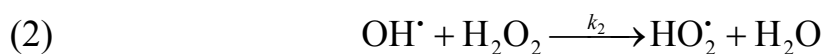
Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для эффективной константы скорости химического распада дихлорэтана в газовой фазе, считая, что лимитирующей стадией процесса является вторая. Оцените эффективную константу скорости и общий порядок реакции.

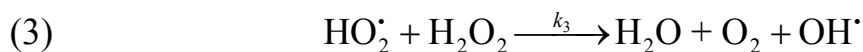
17. Фотохимическое разложение пероксида водорода существенно ускоряется в присутствии ионов двухвалентной меди. Процесс проходит по схеме:



Выведите кинетическое уравнение для разложения пероксида водорода в присутствии катализатора.

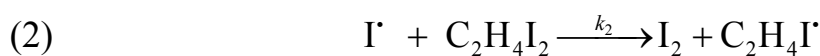
18. Фотохимическая реакция разложения пероксида водорода проходит по схеме:





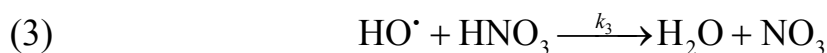
Лимитирующая стадия процесса — третья стадия. Выведите кинетическое уравнение для разложения пероксида водорода и найдите, чему равен порядок реакции и эффективная константа скорости. Как связана энергия активации всей реакции с энергиями активации отдельных стадий процесса?

19. Фотохимическая реакция разложения $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ протекает по схеме:



Используя метод квазистационарного приближения, выведите кинетическое уравнение для разложения $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ и найдите, чему равен порядок реакции и эффективная константа скорости.

20. Механизм разложения азотной кислоты может быть представлен схемой:



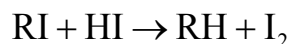
Считая, что концентрация частиц HO^\bullet стационарна во времени, предложите уравнение для скорости разложения азотной кислоты. Если считать, что исчезновение частиц NO_2 происходит быстро, как изменится полученное уравнение?

21. Фотохимическая реакция разложения HI протекает по схеме:

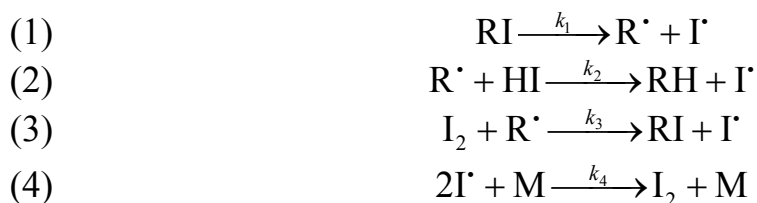


Используя метод квазистационарного приближения, выведите кинетическое уравнение для разложения HI.

22. Механизм реакции Бутлерова



может быть представлен схемой:

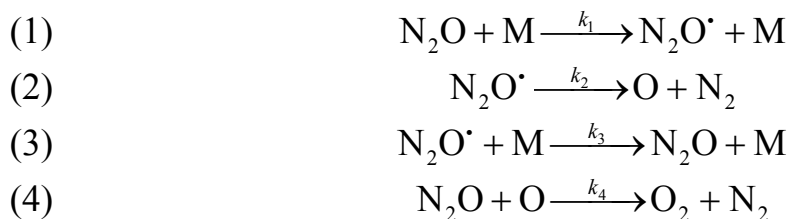


где M — частица примеси, которая уносит избыток энергии, выделяющийся при рекомбинации атомов иода. Лимитирующей стадией этого процесса является первая стадия. Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости реакции.

23. Химическая реакция



протекает по следующему механизму (M — инертная частица):



Считая концентрации $\text{N}_2\text{O}\cdot$ и O стационарными, найдите выражение для скорости распада N_2O .

ГЛАВА 8. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

8.1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, ОПИСЫВАЮЩИЕ КИНЕТИКУ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Кинетика реакций с участием твердых веществ выдвигается в настоящее время на одно из ведущих мест среди проблем химической кинетики. Твердофазные реакции лежат в основе многих технологических процессов производства продуктов силикатной промышленности, переработки минерального сырья и многих других.

В реакциях с участием твердых веществ теряет смысл понятие концентрации. О скорости протекания реакции судят по изменению степени превращения α исходного вещества (взятого в недостаточном количестве):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m} = 1 - \frac{m}{m_0}, \quad (8.1)$$

где m_0 — начальная масса исходного вещества; $m = m_0(1 - \alpha)$ — масса вещества к моменту времени t ; $dm = m_0 d\alpha$ — изменение массы вещества за время dt .

Различают скорость твердофазной реакции:

$$v = -\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{d\alpha}{dt} \quad (8.2)$$

и скорость твердофазной реакции, нормированной на единицу массы исходного вещества:

$$v_\alpha = \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{m_0} v. \quad (8.3)$$

Скорость твердофазной реакции зависит от давления газообразных веществ, температуры и является функцией времени или глубины протекания реакции (степени превращения): $v = v(p, T, t) = v(p, T, \alpha)$.

Основной особенностью гетерогенных некаталитических реакций является многостадийное последовательное взаимодействие реагентов. Во всех гетерогенных реакциях можно различить несколько стадий процесса:

1) конвективный подход реагента (внешняя диффузия);

- 2) адсорбция на поверхности частицы;
- 3) диффузия через пористый слой продукта реакции к ядру частицы (внутренняя диффузия);
- 4) химическая реакция на поверхности;
- 5) диффузия по поверхности поры от ядра.

Любая из этих стадий может быть лимитирующей.

Основной задачей гетерогенной кинетики является определение лимитирующей стадии процесса и скорости всего процесса в целом.

Скорость процесса можно определить по данным эксперимента, изучив зависимость степени превращения вещества от времени протекания процесса. Реальные химические реакции осложнены множеством побочных процессов, что приводит к некоторому разбросу экспериментальных точек от аналитических графиков.

Математическую обработку кинетических данных можно выполнить двумя способами: 1) чисто формально, с целью найти уравнение, наилучшим образом описывающее экспериментальные данные (параметры уравнения в этом случае не имеют конкретного физического смысла); 2) определив лимитирующую стадию процесса по зависимости константы скорости от температуры, описать кинетику процесса по известным в литературе кинетическим моделям (параметры уравнения в этом случае связаны с природой происходящих процессов).

Оценку лимитирующей стадии твердофазной реакции обычно проводят по значениям энергии активации процесса.

Интервал энергий активации, в котором одна из стадий является лимитирующей, называется областью реагирования.

Если процесс лимитируется химической реакцией, то считается, что такая реакция протекает в кинетической области реагирования. При кинетическом контроле процесса энергия активации составляет более 40 кДж/моль.

Если самой медленной стадией является подвод реагента к частице или диффузия внутрь частицы через поры — такая реакция протекает в диффузионной области реагирования. При диффузионном контроле процесса энергия активации менее 10 кДж/моль.

В реальных системах трудно четко определить самую медленную стадию. Химическая реакция может протекать внутри частицы и на ее поверхности. Диффузия также может протекать через поры или сквозь твердую оболочку и также сопровождаться рядом параллельных процессов. Все это приводит к множеству областей реагирования, различаемых разными авторами. Отметим основные четыре области реагирования и энергии активации, соответствующие им.

Таблица 8.1.

Характеристика областей гетерогенного реагирования

Область реагирования	Кинетическая	Переходная	Внешнедиффузионная	Внутридиффузионная
Энергия активации кДж/моль	> 40	40–20	20–10	Менее 10
Способ ускорения процесса	Повышение температуры	Определяется экспериментально	Перемешивание среды	Измельчение частиц

Для определения лимитирующей стадии процесса необходимо измерить скорость реакции при различных температурах и оценить константу скорости процесса. Скорость реакции можно определить по изменению массы одного из реагирующих веществ во времени или по изменению степени превращения вещества во времени.

8.1.1. Эмпирическая кинетика

Задачей эмпирической кинетики является нахождение уравнения для скорости реакции как функции степени превращения α , содержащей наименьшее возможное число констант, которые можно было бы интерпретировать и соотносить с другими физическими параметрами системы и процесса. Кроме того, эта функция должна наилучшим образом аппроксимировать экспериментальные результаты.

Эмпирический подход в кинетических исследованиях преобладает, поскольку:

- в большинстве случаев практически невозможно подобрать такую физико-математическую модель, которая соответствовала бы характеру топочимического процесса на всем протяжении реакции или температурного интервала;
- при протекании параллельных процессов в полидисперсных системах предпочтительнее использовать физико-математическое описание суммарного процесса;
- в технологии детальное исследование механизма реакции является менее важной задачей, чем оптимизация процесса или определение влияния различных факторов на его скорость;
- использование эмпирических зависимостей позволяет достаточно легко и быстро получать численные характеристики кинетики процесса.

В ряде случаев описание кинетики топохимических реакций на основе простых приближенных моделей приводит к достаточно надежным результатам.

Наиболее часто уравнение кинетики топохимических реакций выражается в виде формального соотношения:

$$v = \alpha^m (1 - \alpha^n), \quad (8.4)$$

где показатели степени m и n — некоторые постоянные, определяемые механизмом реакции и имеющие смысл кинетических параметров процесса. Довольно часто считают $m = 0$, а показателю n приписывают смысл порядка реакции.

Рассмотрим, например, какими моделями описывается кинетика топохимических⁶ реакций разложения твердых веществ.

Наиболее часто для анализа процессов разложения используется уравнение:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (8.5)$$

где α — доля прореагировавшего вещества; k — константа скорости; t — время разложения, n — кинетический параметр. В литературе уравнение (8.5) известно как уравнение Иохансона–Меля–Аврами–Ерофеева–Колмогорова (в отечественной литературе его называют уравнением Аврами–Колмогорова или Аврами–Ерофеева).

Константа скорости реакции k (размерность: время⁻¹) в уравнении (8.5) может быть вычислена по формуле Саковича:

$$k = nK^{1/n}. \quad (8.6)$$

Значение показателя степени n позволяет судить об условиях образования и роста зародышей, а также механизме реакции.

Скорость пропорциональна массе непрореагировавшего вещества	$n = 1$
Реакция находится в кинетической области реагирования	$n > 1$
Скорость реакции мало зависит от скорости зародышеобразования и определяется ростом существующих ядер.	$n \gg 1$
Реакция лимитируется диффузией. Чем больше отклонения n от единицы, тем значительнее влияние диффузионных процессов.	$n < 1$

Дифференциальная форма уравнения (8.5) имеет вид:

⁶ Топохимической называется гетерогенная реакция в которой участвует по крайней мере одно твердое исходное вещество и один твердый продукт реакции.

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk^{1/n}[-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}](1-\alpha). \quad (8.7)$$

Из уравнения (8.7) можно получить приближенное уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^a(1-\alpha)^b, \quad (8.8)$$

где a и b — постоянные, соответствующие определенным значениям n :

n	a	b
2	1/22	0,774
3	2/3	0,700
4	3/4	0,664
5	4/5	0,642
∞	1	0,556

Для описания автокаталитических реакций топохимического разложения применяется уравнение Праута–Томпкинса:

$$\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = kt + \text{const}. \quad (8.9)$$

Уравнение (8.9) получено в предположении о цепном механизме реакции в твердом веществе за счет растрескивания кристаллов на границе с продуктом разложения. В дифференциальном виде уравнение (8.9) выглядит следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha(1-\alpha). \quad (8.10)$$

Для описания автокаталитического разложения твердых веществ (в частности, перхлората аммония) применяется и более общее уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^n + k_2\alpha(1-\alpha)^n. \quad (8.11)$$

Практически все уравнения изотермической кинетики можно выразить единым соотношением:

$$\frac{d\alpha}{dt^z} = k(1-\beta\alpha)^m, \quad (8.12)$$

где k — константа скорости; β — безразмерный фактор, обычно близкий к 1; z — величина, определяемая механизмом взаимодействия; m — величина, зависящая как от механизма, так и от формы реагирующих частиц.

Величина m , формально сходная с порядком реакции, называется индексом реакции. Различным кинетическим моделям соответствуют различные комбинации параметров z , β и m :

z	β	m	Физическая модель
1	1	2/3	Реакция лимитируется процессами на границе раздела фаз, реагенты состоят из сферических частиц
1	1	1/2	То же, но реагенты состоят из игл
1	1	0	То же, но реагенты — очень тонкие диски
1/2	1	0	Диффузионные модели
1/2	1	0,29	То же
1/2	1	2/3	»
1/2	1	0,43	»
> 1	1	1	Механизм зародышеобразования

8.1.2. Уравнения кинетики твердофазных реакций, основанные на конкретных физических моделях твердофазного взаимодействия

Эти модели можно разделить на три группы, соответственно предположению о природе лимитирующей стадии процесса. Лимитирующей стадией считают: а) объемную диффузию реагентов через слой продукта реакции (взаимную или одностороннюю); б) кинетику взаимодействия исходных компонентов в реакционной зоне на границе раздела фаз; в) образование и рост зародышей новой фазы, являющейся продуктом реакции.

1. Кинетика процессов, протекающих в диффузионной области реагирования

Исследуя взаимодействие плоских пластинок Ag, Cu и Pb с галогенами в изотермических условиях, Тамман установил, что

$$\frac{dx}{dt} = kx, \quad (8.13)$$

где x — толщина слоя продукта; t — время протекания процесса; k — константа скорости, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

При решении этого уравнения Яндер рассмотрел случай, когда компонента В, благодаря высокой поверхностной диффузии, быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности сферического зерна А. Это предположение оправдывается, если: а) соотношение R_A/R_B достаточно велико и компонент В присутствует в избытке по сравнению с компонентом А; б) твердофазное взаимодействие лимитируется объемной диффузией компонента В через слой продукта к компоненту А (односторонняя диффузия). Схема процесса приведена на рис. 8.1.

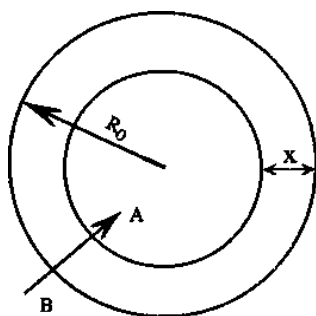


Рис. 8.1. Схема твердофазной реакции по Яндеру:
 R_0 — начальный радиус частиц компонента А;
 x — толщина слоя продукта

Кинетическое уравнение Яндера имеет вид:

$$F(\alpha) = \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = k_{Я}t. \quad (8.14)$$

Это уравнение описывает модель нарастания на частице слоя продукта реакции. Оно удовлетворительно описывает процесс лишь при малых степенях превращения $\alpha \leq 0,2-0,4$.

Наряду с уравнение Яндера, для описания кинетики твердофазного процесса используется формула «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона:

$$F(\alpha) = \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right) = k_{ГВ}t. \quad (8.15)$$

В дифференциальной форме кинетика процесса увеличения слоя продукта при односторонней диффузии в сферическом зерне выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{R_0}{x(R_0 - x)}. \quad (8.16)$$

Проинтегрировав это уравнение, получим выражение, известное в литературе как уравнение Гинстлинга–Броунштейна, которое описывает процессы, протекающие в диффузионных областях реагирования:

$$F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{ГБ}t. \quad (8.17)$$

Картер улучшил рассмотренную модель, приняв во внимание, что эквивалентные объемы продуктов реакции и покрываемого реагента различаются:

$$F(\alpha) = \frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = k_{КГБ}t. \quad (8.18)$$

Долгое время для описания любых реакций между порошками использовали только кинетические уравнения, основанные в той или иной мере на предпосылках Яндера и, в частности, на предположении об образовании продукта путем односторонней диффузии компонента вглубь зерен, покрытых продуктом. Однако возможны и такие реакции, которые осуществляются за счет односторонней диффузии частиц реагентов А через слой продукта наружу к поверхности раздела фаз АВ/А, где и происходит рост слоя продукта (рис. 8.2).

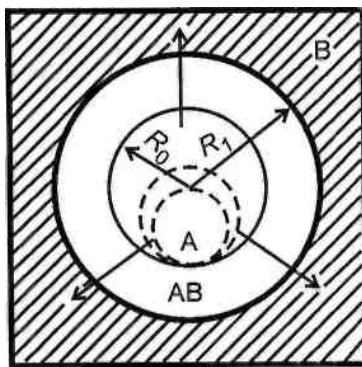


Рис. 8.2. Схема твердофазной реакции по анти-Яндеровской модели (направление диффузии $A \rightarrow B$, пунктиром обозначены изменения положения частицы компонента после начала взаимодействия)

Кинетические уравнения для диффузионных моделей в этом случае имеют вид:

а) для модели анти-Яндера:

$$F(\alpha) = \left((1 + \alpha)^{1/3} - 1 \right)^2 = kt; \quad (8.19)$$

б) для модели анти-Гинстлинга:

$$F(\alpha) = 1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = kt; \quad (8.20)$$

в) для модели анти-Картера:

$$F(\alpha) = \frac{1}{z} + 2/3\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = kt. \quad (8.21)$$

Все кинетические уравнения составлены таким образом, что если правую часть уравнения принять за функцию $[F(\alpha)]$, а время реакции — за аргумент, то получится график прямой линии, а тангенс угла наклона численно будет равен константе скорости процесса. Для определения того, каким уравнением более точно описываются экспериментальные данные, необходимо подставить степень превращения в несколько уравнений и, построив графики, убедиться, какой из них соответствует прямой линии.

2. Кинетика процессов, протекающих в кинетической области реагирования

Наиболее часто кинетика процессов, протекающих в кинетической области реагирования, описывается уравнением «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона:

$$(1 - \alpha)^{1/3} = kt. \quad (8.22)$$

Это уравнение описывает кинетику процессов горения или растворения, когда частица реагирующего вещества, теряя массу, уменьшается в размере.

При автокаталитическом механизме процесса разложение твердых веществ описываются уравнением Праута–Томпкинса:

$$\ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \text{const} + kt \quad (8.23)$$

или уравнением Рогинского–Шульца:

$$\alpha^{2/3}(1 - \alpha)^{2/3} = kt. \quad (8.24)$$

3. Кинетические модели зародышеобразования

При описании кинетики топохимических реакций используют два типа закономерностей зародышеобразования. Первый тип — экспоненциальный закон зародышеобразования, предложенный Авраами:

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-kt^n)], \quad (8.25)$$

где N_0 — число потенциальных центров зародышеобразования, имеющих равную вероятность превратиться в растущий зародыш; $N(t)$ — реальное число зародышей, образовавшееся к моменту времени t .

Выражение для скорости изменения степени превращения вещества (α) в продукт новой фазы имеет вид:

$$\alpha(t) = \frac{8\pi\rho N_0 v}{k_1^3 m_0} \left[e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2} + \frac{(k_1 t)^3}{6} \right]. \quad (8.26)$$

Уравнение справедливо лишь при малых значениях α , когда еще не происходит перекрывания растущих зародышей.

Второй тип — степенной закон зародышеобразования (автор идеи Богдасарян):

$$N(t) = K_n t^n. \quad (8.27)$$

Выражение для скорости изменения степени превращения вещества (α) в продукт новой фазы имеет вид (уравнение Ерофеева):

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (8.28)$$

где n — показатель степени, который характеризует область реагирования. При $n \geq 1$ исследуемый процесс протекает в кинетической области, при $n < 1$ процесс протекает в диффузионной области.

$k = \frac{8\pi\rho v^3 K_n}{m_0(n+1)(n+2)(n+3)}$ — константа скорости зародышеобразования.

Для оценки параметров k и n в уравнении (8.28), его удобно дважды прологарифмировать:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad \text{и} \quad \ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln t + \ln k. \quad (8.29)$$

График уравнения (8.29), построенный в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от $\ln t$, представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен n , а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен $\ln k$, откуда можно найти константу скорости твердофазной химической реакции.

8.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Исследовалась кинетика образования муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) при температуре 1180°C . Установлено, что за время 13,28 часа 80 % глинозема, содержащегося в прокаленной глине, превращается в муллит. Исходное содержание Al_2O_3 в прокаленной глине — 37,5 %. Считая, что реакция превращения Al_2O_3 в муллит относится к реакциям первого порядка, вычислите константу скорости этого процесса.

Решение. Рассчитаем константу скорости реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{13,28} \ln \frac{37,5}{37,5 - 37,5 \cdot 0,8} = 0,121 \text{ ч}^{-1}.$$

Пример 2. Известно, что процесс взаимодействия соды (Na_2CO_3) с двуокисью кремния (SiO_2) при температуре 820°C протекает в диффузионной области реагирования. Необходимо определить кинетическое уравнение, которое наиболее точно описывает кинетику данного процесса, и оценить константу скорости. Данные по зависимости степени превращения двуокиси кремния в продукт реакции во времени приведены в таблице.

t , мин	41,5	49,0	58,0	67,0	77,0	84,5	92,0	99,5	108,5
α	0,246	0,266	0,288	0,307	0,328	0,342	0,355	0,369	0,382

Решение. Если процесс протекает в диффузионной области реагирования, то кинетика процесса может быть описана уравнением Яндера (8.14) или Гинстлинга–Броунштейна (8.17):

$$F(\alpha) = \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = kt \text{ — уравнение Яндера;}$$

$$F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt, \text{ — уравнение Гинстлинга–Броунштейна.}$$

По экспериментальным данным рассчитаем функции $[F(\alpha)]$, позволяющие линеаризировать кинетические кривые. Зависимости рассчитанных функций должны быть линейны относительно времени и выходить из начала координат.

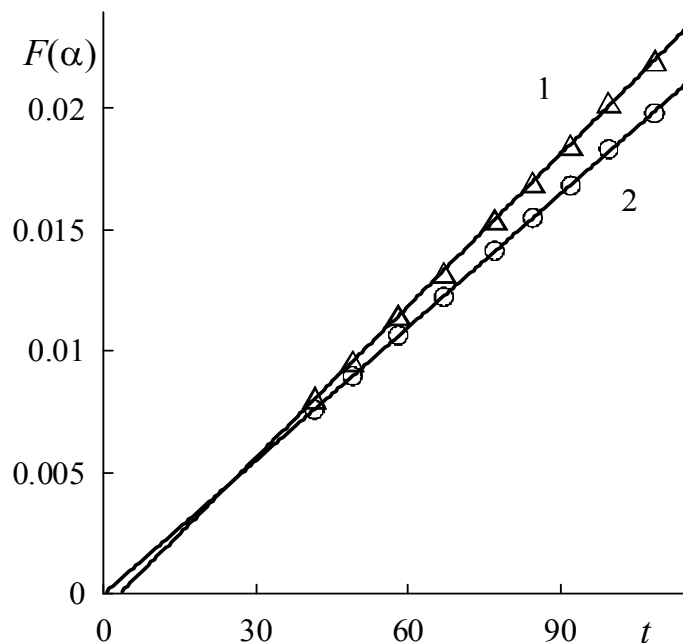
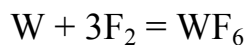


Рис. 8.3. Кинетические зависимости взаимодействия соды с двуокисью кремния, линеаризованные согласно уравнению Яндера (1) и уравнению Гистлинга–Броунштейна (2)

Как видно из рис. 8.3, кинетика взаимодействия соды с двуокисью кремния лучше подчиняется уравнению Гистлинга–Броунштейна.

Константа скорости данного процесса $k = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Пример 3. Исследовался процесс фторирования вольфрама фтором, который можно описать уравнением:



Концентрация фтора равна 12 %. Экспериментальные кинетические данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

$T, ^\circ\text{C}$	370				315				260				140			
$t, \text{мин}$	4	8	12	16	4	8	12	16	4	8	12	16	4	8	12	16
$\alpha, \%$	48	74	88	99	40	66	83	94	36	58	77	89	25	42	56	64

Необходимо вывести уравнение зависимости степени превращения вольфрама от температуры, оценить область реагирования реакции и определить кинетические параметры процесса.

Решение. Рассмотрим, какое из трех уравнений наиболее точно описывают кинетику этого процесса:

$F(\alpha) = (1 - \alpha)^{1/3} = kt$ — уравнение «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона;

$F(\alpha) = \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = kt$ — уравнение Яндера;

$F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$, — уравнение Гистлинга–Броунштейна.

По экспериментальным данным, полученным при разных температурах, рассчитаем функции, позволяющие линеаризировать кинетические кривые.

T, K	t, c	α	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$	$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
643	0	0	0	0	0
	240	0,48	0,20	0,04	0,03
	480	0,74	0,36	0,13	0,10
	720	0,88	0,51	0,26	0,17
	960	0,99	0,71	0,62	0,29
588	0	0	0	0	0
	240	0,40	0,16	0,02	0,02
	480	0,66	0,30	0,09	0,07
	720	0,83	0,45	0,2	0,14
	960	0,94	0,61	0,37	0,22
533	0	0	0	0	0
	240	0,36	0,14	0,02	0,02
	480	0,58	0,25	0,06	0,05
	720	0,77	0,39	0,15	0,11
	960	0,89	0,52	0,27	0,18
413	0	0	0	0	0
	240	0,25	0,09	0,01	0,01
	480	0,42	0,17	0,03	0,02
	720	0,56	0,24	0,06	0,05
	960	0,64	0,29	0,08	0,07

Ниже приведены графики линеаризации кинетических кривых по уравнениям сокращающейся сферы, Яндера и Гистлинга–Броунштейна (рис. 8.4–8.6). Из графических изображений очевидно, что кинетические кривые наиболее точно линеаризуются в координатах уравнения сокращающейся сферы. Таким образом, именно это уравнение наиболее точно описывает кинетику рассматриваемого процесса.

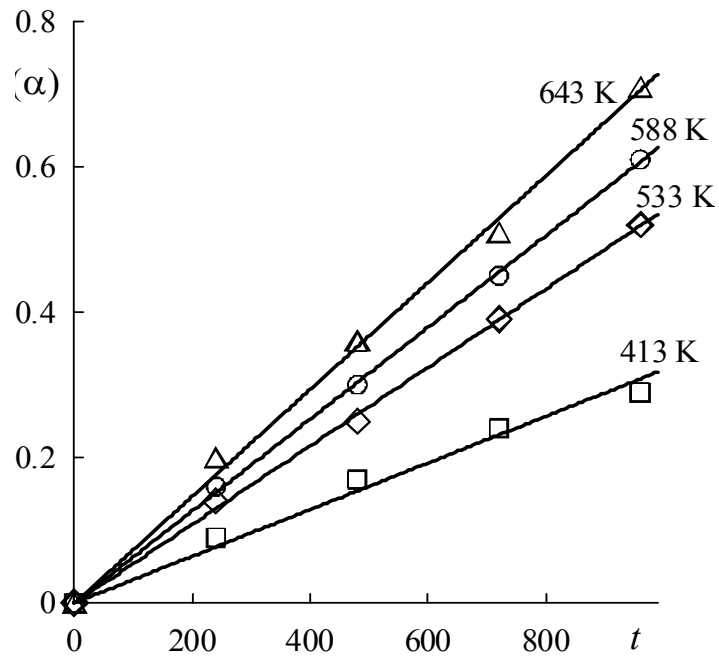


Рис. 8.4. Линеаризация по уравнению «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона

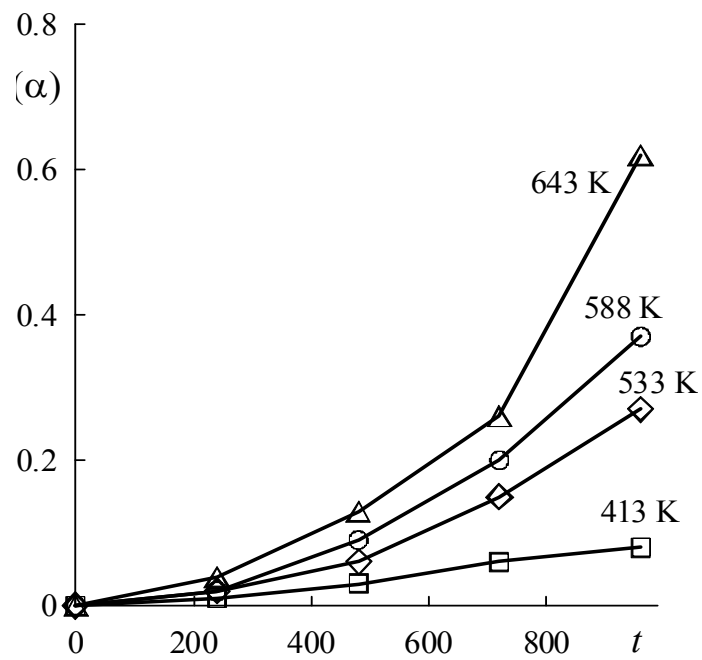


Рис. 8.5. Линеаризация по уравнению Яндера

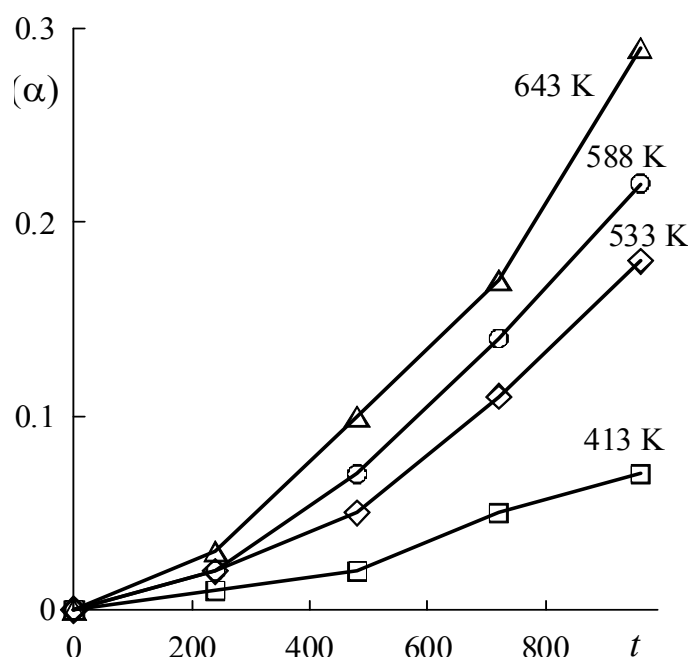


Рис. 8.6. Линеаризация по уравнению Гистлинга–Броунштейна

Рассчитаем по методу наименьших квадратов тангенсы углов наклона прямых, которые соответствуют константам скоростей при различных температурах.

T, K	$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$1/T \cdot 10^3$	$\ln k$
413	3,21	2,42	-8,04
533	5,40	1,88	-7,52
588	6,32	1,70	-7,37
643	7,35	1,56	-7,22

Далее построим график зависимости константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса: $\ln k_T = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$.

Из графика (рис. 8.7) следует, что $\ln A = -5,74$, тогда значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса равно: $A = 3,21 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Энергию активации находим по тангенсу угла наклона прямой: $E_a = 7909 \text{ Дж/моль} = 7,91 \text{ кДж/моль}$. Полученное значение энергии активации показывает, что процесс протекает во внешнедиффузионной области реагирования.

Полученные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации подставляем в исходное уравнение:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = 0,00321 \exp\left(\frac{7909}{RT}\right) t.$$

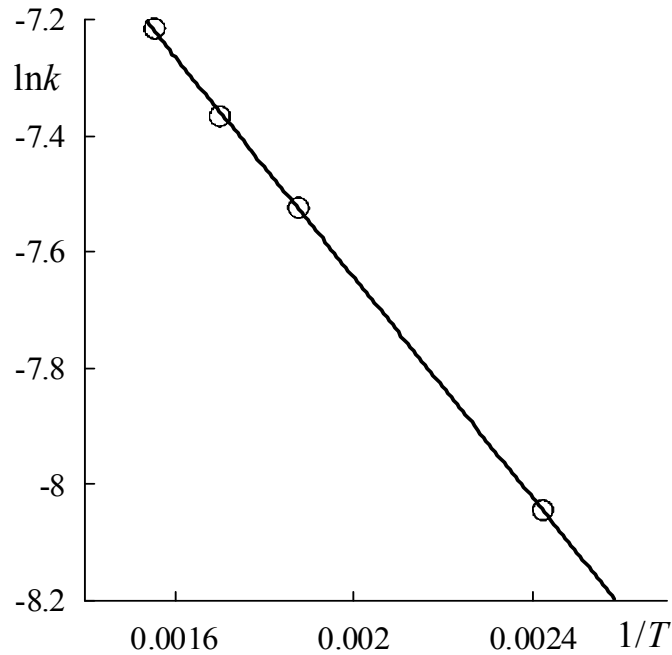


Рис. 8.7. Линеаризация по уравнению Аррениуса

Зависимость степени превращения от времени для данного процесса описывается уравнением

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,00321 \exp\left(\frac{7909}{RT}\right)t \right)^3.$$

Это уравнение позволяет вычислить степень превращения исходного вещества в продукт при определенной температуре и времени проведения процесса.

Пример 4. Определены константы скорости реакции твердофазного взаимодействия BaCO_3 и SiO_2 при температурах 1073 и 1143 °С при постоянном радиусе частиц и одинаковой длительности процесса: $k_1 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Определите значения предэкспоненциального множителя и энергии активации этого процесса; оцените область реагирования процесса.

Решение. Энергию активации процесса рассчитаем по формуле:

$$E = \frac{RT_2T \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T} = \frac{8,314 \cdot 1143 \cdot 1073 \ln \frac{1,32 \cdot 10^{-4}}{3,1 \cdot 10^{-5}}}{70} = 211,215 \text{ кДж/моль.}$$

Значение предэкспоненциального множителя рассчитаем по формуле:

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT} = \ln 3,1 \cdot 10^{-5} + \frac{211215}{8,314 \cdot 1143} = 5,151.$$

Откуда $A = 1,42 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1}$.

Значение энергии активации процесса указывает, что область реагирования — кинетическая, так как $E_a > 40 \text{ кДж/моль}$.

8.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. При температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ изучалась кинетика взаимодействия соды с двуокисью кремния в присутствии NaCl. При соотношениях $c_{\text{SiO}_2} : c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1:1$ степень превращения во времени изменялась так, как представлено в таблице.

t , мин	206,0	219,5	232,0	251,0	268,0	282,0	298,0	313,0	330
α	0,635	0,649	0,662	0,684	0,696	0,710	0,724	0,737	0,751

Считая, что процесс протекает в диффузионной области реагирования и описывается уравнением Гинстлинга–Броунштейна (8.17) определите константу скорости (k) данного процесса.

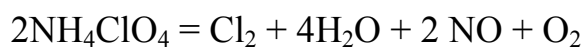
2. Реакция разложения перхлората аммония (NH_4ClO_4) при $T = 230\text{--}235 \text{ }^\circ\text{C}$ относится к автокаталитическим реакциям. Кинетика этого процесса описывается уравнением Праута–Томпкинса:

$$\ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \text{const} + kt.$$

Рассчитайте константу скорости этой реакции, если степень превращения перхлората аммония меняется во времени следующим образом:

t , мин	30,0	40,0	47,5	60,0	65,0
α	0,06	0,10	0,20	0,30	0,36

3. Для высокотемпературного разложения перхлората аммония предложено уравнение реакции:



Для описания кинетики высокотемпературного разложения может быть использовано уравнение Авраами–Ерофеева ($n = 1$):

$$1 - (1 - \alpha) = kt.$$

При температуре 440 °С константа скорости этой реакции равна $4,09 \cdot 10^{-27} \text{ мин}^{-1}$. Определите степень превращения перхлората аммония через 30 минут от начала реакции.

4. При температуре 800 °С изучалась кинетика взаимодействия соды с двуокисью кремния. При соотношениях $c_{\text{SiO}_2} : c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$ степень превращения SiO_2 во времени изменялась так, как представлено в таблице.

t , мин	117	126	135	155	171	189	200	212
α	0,1910	0,2045	0,2120	0,2183	0,2320	0,2388	0,2460	0,2525

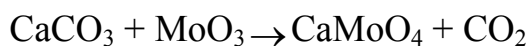
Процесс протекает в диффузионной области реагирования и может быть описан как уравнением Гинстлинга–Броунштейна, так и уравнением Яндера. Определите константу скорости данного процесса по этим уравнениям. Какое из них более точно описывает кинетику данного процесса?

5. Используя степень превращения SiO_2 во времени, покажите, что кинетика образования силикатов в системе CaO-SiO_2 описывается уравнением Яндера: $F(\alpha) = \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = k_{\text{Я}}t$.

t , час	0,25	0,50	1,00	3,00	6,00	9,00
α , %	56,25	65,70	70,00	76,57	88,00	91,40

Оцените константу скорости данного процесса.

6. Взаимодействие углекислого кальция с окисью молибдена отвечает процессу:



Покажите, что процесс (при $t > 38,5$ мин) протекает в диффузионной области реагирования и может быть описан уравнением Гинстлинга–Броунштейна. Оцените константу скорости данного процесса, используя следующие опытные данные:

<i>t</i> , мин	47,5	51,5	55,0	60,0	64,5	69,0	74,0	80,0
α	0,546	0,564	0,581	0,600	0,618	0,636	0,654	0,672

α — степень превращения CaCO_3 . Отношение концентраций CaCO_3 и MoO_3 в реагирующей смеси равно единице.

7. Кинетика процесса термического разложения гидроксида магния по реакции:



может быть описана уравнением «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона.

Расчитайте кинетические константы при разных температурах, энергию активации процесса и определите область реагирования. Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

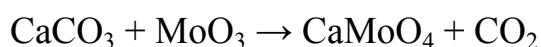
<i>T</i> , °C	285				265				250			
<i>t</i> , мин	50	100	150	200	50	100	150	200	50	100	150	200
α , %	81	90	98	100	51	78	85	90	25	50	66	75

8. Константа скорости реакции полиморфного превращения $\alpha\text{-SiO}_2$ в высокотемпературные модификации при размере зерен 0,39 мм определялась при разных температурах. Получено, что при $T_1 = 1573$ К константа скорости процесса равна $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, а при $T_2 = 1673$ К — $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Определите значения предэкспоненциального множителя и энергии активации этого процесса; оцените область реагирования.

9. Покажите, что кинетика реакции образования ганита $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ из оксидов ZnO и Al_2O_3 может быть описана уравнением Яндера. Ниже приведены данные количества (*x*) образовавшегося ганита в зависимости от времени протекания процесса при температуре нагревания смеси ZnO и Al_2O_3 800 °С. Определите константу скорости данного процесса.

<i>t</i> , мин	5	10	20	50	110	200	320
<i>x</i> , %	15,6	23,8	31,0	42,3	50,6	57,0	62,5

10. Взаимодействие углекислого кальция с окисью молибдена отвечает процессу:



Отношение концентраций CaCO_3 и MoO_3 в реагирующей смеси равно 3. При малых временах реагирования процесс лимитируется возгонкой. Кинетика этого процесса может быть описана уравнением Яндера.

Оцените константу скорости данного процесса, используя следующие опытные данные:

t , мин	18,0	22,0	26,0	30,0	32,5	35,0	38,5
α	0,0757	0,0909	0,1061	0,1213	0,1303	0,1392	0,1482

11. При температуре 1130°C изучалась кинетика взаимодействия CaO и TiO_2 . При соотношениях концентраций $\text{CaO}:\text{TiO}_2 = 3:2$ степень превращения CaO во времени изменялась так, как представлено в таблице.

t , мин	15	30	60	120	180
α , %	30,42	32,04	32,12	32,25	32,66

Процесс протекает в диффузионной области реагирования и может быть описан как уравнением Гинстлинга–Броунштейна, так и уравнением Яндера.

Определите константу скорости данного процесса по уравнениям Гинстлинга–Броунштейна и Яндера. Какое из двух уравнений более точно описывает кинетику данного процесса?

12. Процесс обескремнивания рудных концентратов фторидом аммония при температуре 250°C отвечает уравнению



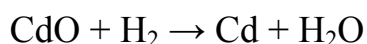
Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

t , мин	5	10	20	30
α	0,20	0,48	0,74	0,92

Процесс протекает в диффузионной области реагирования и может быть описан как уравнением Гинстлинга–Броунштейна, так и уравнением Яндера.

Определите константу скорости данного процесса по уравнениям Гинстлинга–Броунштейна и Яндера. Какое из двух уравнений более точно описывает кинетику данного процесса?

13. Процесс восстановления оксида кадмия водородом протекает по реакции:

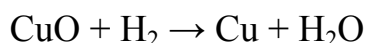


Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

t , мин	12	25	37	50
α , %	35	59	75	86

Покажите, может ли кинетика данного процесса описываться уравнением Ерофеева: $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$? Рассчитайте кинетические константы этого уравнения: k и n . Какова область реагирования?

14. Процесс восстановления оксида меди водородом протекает по реакции



Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

T , °C	160			
t , мин	25	50	75	100
α , %	75	92	98	100

Покажите, может ли кинетика данного процесса описываться уравнением Ерофеева? Рассчитайте кинетические константы этого уравнения: k и n . Какова область реагирования?

15. При синтезе шпинели из MgO $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1400 °C кинетика образования шпинели может быть описана уравнением Журавлева:

$$F(\alpha) = \frac{1}{200} \left(\sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2 = kt.$$

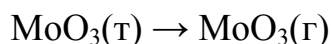
При исследовании кинетики данного процесса фракция MgO имела размер 80 мкм, а $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 3 мкм. Количество образовавшейся шпинели (x , %) во времени приведено в таблице.

t , мин	30	60	120	2400
x , %	75	92	98	100

Определите константу скорости данного процесса.

16. При сгорании лампы накаливания на ее внутренней поверхности появляется белый налет — триоксид молибдена, который образовался в результате разгерметизации колбы и попадания на молибденовую спираль кислорода воздуха. Газообразный триоксид молибдена

осаждается на холодную стенку колбы и покрывает ее белыми кристаллами:

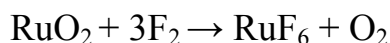


Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

<i>t</i> , мин	15	30	45	60
<i>α</i> , %	76	88	94	97

Покажите, что кинетика данного процесса описывается уравнением Ерофеева. Рассчитайте кинетические константы этого уравнения: *k* и *n*. Какова область реагирования?

17. Определите константы скоростей при разных температурах по уравнению Яндера для процесса фторирования диоксида рутения по реакции:



Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

<i>T</i> , °С	300				290				275			
<i>t</i> , мин	10	20	40	60	10	20	40	60	10	20	40	60
<i>α</i> , %	23	40	68	82	18	32	56	69	14	26	45	60

Чему равна энергия активации этого процесса? Какова область реагирования?

18. Определите константы скоростей при разных температурах по уравнению Гинстлинга–Броунштейна для процесса фторирования циркона фтористым водородом по реакции:

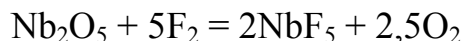


Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

<i>T</i> , °С	900				800				700			
<i>t</i> , мин	45	90	180	270	45	90	180	270	45	90	180	270
<i>α</i> , %	33	54	78	93	30	46	68	79	24	37	45	51

Чему равна энергия активации этого процесса? Какова область реагирования?

19. Можно ли описать кинетику процесса фторирования оксида ниобия по реакции



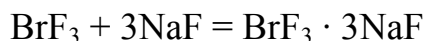
уравнением «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона?

Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

$T, ^\circ\text{C}$	550				500				450			
$t, \text{мин}$	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
$\alpha, \%$	47	83	96	100	35	64	83	92	27	52	70	79

Рассчитайте кинетические константы этого уравнения при разных температурах, определите энергию активации этого процесса и область реагирования.

20. Можно ли описать кинетику процесса поглощения трифторида брома фторидом натрия при давлении трифторида брома $8 \cdot 10^2$ Па по реакции



уравнением Грея–Веддингтона? Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости степени реагирования от времени, приведены в таблице.

$T, ^\circ\text{C}$	150				100				50			
$t, \text{мин}$	25	50	100	150	25	50	100	150	25	50	100	150
$\alpha, \%$	27	50	54	56	43	66	75	81	60	78	88	92

Рассчитайте кинетические константы этого уравнения при разных температурах, определите энергию активации этого процесса и область реагирования.

ГЛАВА 9. КИНЕТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА

По *определению Аррениуса* (1884 г.), кислота — это соединение, образующее при диссоциации в водном растворе ионы водорода H^+ ; основание — это соединение, образующее при диссоциации в водном растворе гидроксид-ионы OH^- . К недостаткам определения Аррениуса следует отнести ограниченность понятия кислоты, поскольку это понятие применимо только для водных растворов и не рассматривает реакции, протекающие в органических растворителях или в газовой фазе.

Согласно общей (протонной) теории кислот и оснований *Бренстеда* (1923 г.), кислота — это вещество, способное отдавать протон, например, HCl , H_3O^+ , CH_3COOH , NH_4^+ , H_2O и др. Под основанием понимают вещества, способные принимать протон: OH^- , NH_3 , CH_3COO^- , H_2O и др. Кислота и основания, связанные уравнением



называются *сопряженными*.

Протон в растворах обычно связывается с молекулами растворителя, например в воде:

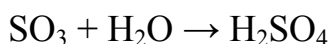


Если молекулы растворителя не способны ни присоединять, ни отдавать протоны, то растворенное вещество не может проявить кислотно-основных свойств. Такой растворитель называется *апротонным*. Вещество, способное и отдавать, и принимать протоны, называется *амфипротонным*, например, вода.

Существуют вещества, не содержащие водорода ($SnCl_4$, BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.), но кислотные свойства их хорошо известны.

Поэтому *Льюис* предложил (1938 г.) *кислотой называть любое вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома*.

На примере реакции



видно, что H_2O является основанием, так как обладает свободной парой электронов, а SO_3 — кислотой, поскольку использует эту пару электро-

нов. Кислотами Льюиса являются такие соединения, как FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 ; основаниями — NH_3 , N_2H_4 , NO_3^- , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$.

Льюисовские кислоты и основания могут и не содержать протоны — это акцепторы или доноры электронов соответственно.

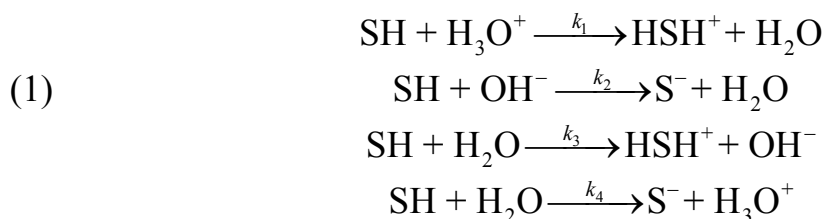
По Усановичу (1939 г.), кислота — это вещество, способное отдавать катионы, соединяющиеся с анионами или электронами, или нейтрализующее основание с образованием соли. Основание — это вещество, способное отдавать анионы или электроны, соединяющиеся с катионами, или нейтрализующее кислоты с образованием соли.

В кислотно-основном катализе различают следующие типы реакций.

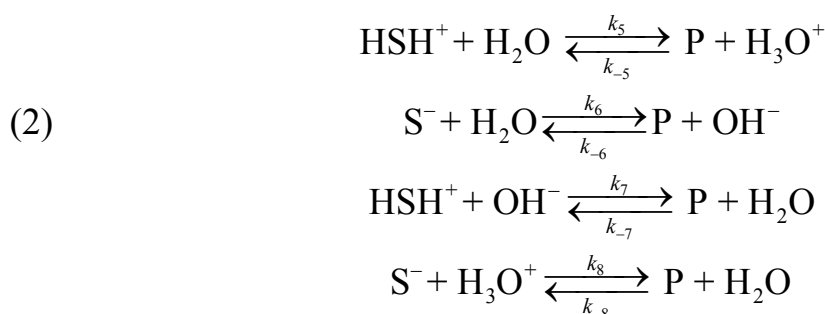
1. Специфический кислотный и основной катализ. Сюда относятся реакции, в которых активация субстрата осуществляется только ионами водорода и ионами гидроксила соответственно.
2. Общий кислотный и основной катализ — реакции с активацией субстрата любым донором протонов, кроме ионов водорода, т. е. под действием обобщенных кислот Бренстеда; и реакции с активацией любым акцептором протонов, кроме OH^- , т. е. обобщенным основанием Бренстеда соответственно.
3. Электрофильный и нуклеофильный катализ — это реакции, в которых катализатором является, соответственно, кислота или основание Льюиса.
4. Общий кислотно-основной катализ — в каталитической реакции одновременно участвуют Бренстедовские кислота и основание.
5. Электрофильно-нуклеофильный катализ — в реакции участвуют одновременно кислота и основание Льюиса.

Кинетика общего кислотного и основного катализа

1. Случай, когда лимитирующая стадия — это процесс взаимодействия катализатора с протонированным субстратом:



Вторая стадия этого процесса — быстрая, поэтому она не оказывает влияние на кинетику всего процесса:



Для лимитирующей стадии (1) скорость расходования реагента равна сумме скоростей по всем четырем направлениям:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + v_4, \quad (9.1)$$

или

$$\frac{dc_{\text{SH}}}{dt} = k_{\text{каж}} c_{\text{SH}} = k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{SH}} + k_2 c_{\text{OH}^-} c_{\text{SH}} + (k_3 + k_4) c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{SH}}. \quad (9.2)$$

Из уравнения (9.2) видно, что скорость образования продукта реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора ($c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, c_{OH^-} , $c_{\text{H}_2\text{O}}$).

Введем обозначения: $(k_3 + k_4) c_{\text{H}_2\text{O}} = k_0$, где k_0 — константа скорости взаимодействия реагента с водой (эту стадию часто рассматривают как не каталитическую); $k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}$, где k_{H^+} — константа скорости реакции, катализируемой ионами водорода; $k_2 c_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}$, где k_{OH^-} — константа скорости реакции, катализируемой ионами гидроксила.

В итоге, кажущаяся константа скорости равна:

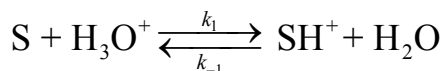
$$k_{\text{каж}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}. \quad (9.3)$$

С учетом ионного произведения растворимости воды, $c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}}$, уравнение (9.3) примет вид:

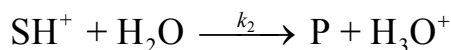
$$k_{\text{каж}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} + \frac{k'_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}^+}}, \quad (9.4)$$

где $k'_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-} K_{\text{H}_2\text{O}}$. Это общее уравнение позволяет рассмотреть все случаи катализа ионами водорода и гидроксила.

2. Случай, когда первая стадия протекает быстро, а вторая стадия — лимитирующая. Общая схема кислотного катализа (*специфический кислотный катализ*) может быть представлен схемой:



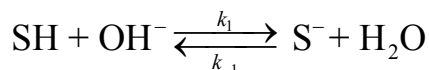
(равновесная стадия процесса),



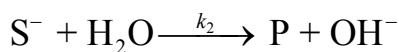
(лимитирующая стадия процесса),

где S — субстрат, SH⁺ — протонированный субстрат.

Общая схема основного катализа (*специфический основной катализ*) может быть представлен схемой:



(равновесная стадия процесса),



(лимитирующая стадия процесса),

где SH — протонизированный субстрат, S⁻ — депротонированный субстрат.

Специфический кислотный катализ характерен для реакций дегидратаций спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический основной катализ — для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

Кинетику таких реакций рассмотрим на примере специфического кислотного катализа.

Скорость лимитирующей стадии равна:

$$v = \frac{dc_{\text{SH}^+}}{dt} = k_2' c_{\text{SH}^+} c_{\text{H}_2\text{O}} = k_2 c_{\text{SH}^+} = k_2 \alpha c_{\text{S}}^0, \quad (9.5)$$

где $k_2 = k_2' c_{\text{H}_2\text{O}}$; $\alpha = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_{\text{S}}^0}$ — степень протонизации субстрата.

Если равновесие в первой стадии устанавливается быстро, то соотношение активностей реагентов практически не отличается от равновесного и определяется константой равновесия:

$$K_a = \frac{c_{\text{SH}^+} \gamma_{\text{SH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{S}} \gamma_{\text{S}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}. \quad (9.6)$$

Откуда

$$c_{\text{SH}^+} = K_a c_{\text{S}} \frac{\gamma_{\text{S}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{SH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_a c_{\text{S}} h_0, \quad (9.7)$$

где $h_0 = \frac{\gamma_{\text{S}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{SH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}$ — кислотность среды. В разбавленном водном растворе все коэффициенты активности и активность воды равны 1, поэтому кислотность совпадает с концентрацией ионов гидроксония: $h_0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+}$.

Подставив (9.7) в выражение (9.5) и учитывая, что $c_{\text{SH}^+} + c_{\text{S}} = c_{\text{S}}^0$, получим выражение для скорости реакции:

$$v = \frac{k_2 K_a h_0}{1 + K_a h_0} c_{\text{S}}^0 = k_{\text{эф}} c_{\text{S}}^0. \quad (9.8)$$

Откуда

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 K_a h_0}{1 + K_a h_0}. \quad (9.9)$$

Представим это соотношение в виде обратной зависимости:

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_a} \frac{1}{h_0}. \quad (9.10)$$

В этом случае по зависимости $1/k_{\text{эф}}$ от $1/h_0$ можно определить отдельно величины k_2 и K_a .

Из уравнения (9.9) находим, что если $k_2 K_a \ll 1$, то

$$k_{\text{эф}} = k_2 K_a h_0. \quad (9.11)$$

Прологарифмировав это уравнение, получим:

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k_2 K_a + \lg h_0 = \lg k_2 K_a - H_0, \quad (9.12)$$

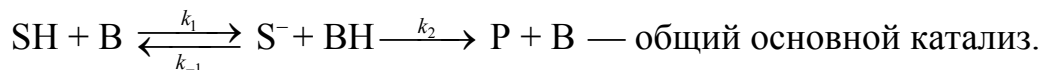
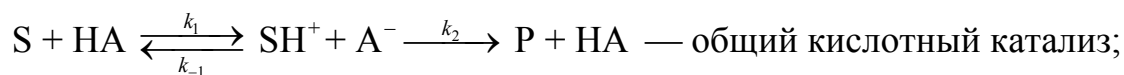
где логарифм кислотности, взятый с обратным знаком, называется *функцией кислотности Гаммета*:

$$H_0 = -\lg h_0. \quad (9.13)$$

Согласно зависимости (9.12) график, построенный в координатах $\lg k_{\text{эф}} - H_0$ имеет тангенс угла наклона, равный -1 . Величину H_0 используют для характеристики кислотности среды в концентрированных водных растворах, где активности значительно отличаются от концентраций. В разбавленных водных растворах функция кислотности совпадает с водородным показателем: $H_0 = \text{pH}$. Если же $k_2 K_a \gg 1$, то $k_{\text{эф}} = k_2$.

Аналогичные соотношения справедливы и для специфического основного катализа, где $K_{\text{SH}} = \frac{c_{\text{S}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{SH}}}$ — константа депротонизации субстрата.

Общий кислотный и основной катализ осуществляется кислотами (НА) или основаниями (В) Бренстеда:



В этом случае каталитический эффект зависит от природы кислоты или основания, которые служат катализаторами. Эта зависимость определяется, главным образом, силой кислоты или основания. Для реакций общего кислотного или основного катализа с одним и тем же субстратом известны *корреляционные соотношения Бренстеда–Поляни (соотношения линейности)*. Они устанавливают связь между различными кинетическими и термодинамическими параметрами каталитических реакций. В случае общего кислотного или общего основного катализа между константами скорости каталитических реакций и константами ионизации катализирующих кислот (K_a) или константами основности катализирующих оснований (K_b) существует *корреляционное соотношение Бренстеда*:

$$k_{\text{НА}} = \text{const} \cdot K_a^\alpha; \quad k_{\text{В}} = \text{const} \cdot K_b^\beta, \quad (9.14)$$

где α и β — константы, не превышающие единицы. В логарифмических координатах эти уравнения имеют вид прямых линий:

$$\ln k_{\text{HA}} = \ln(\text{const}) + \alpha \ln K_a \quad \text{и} \quad \ln k_{\text{B}} = \ln(\text{const}) + \beta \ln K_b. \quad (9.15)$$

Соотношение линейности можно записать и для связи энергии активации однотипных реакций или однотипных катализаторов и тепловыми эффектами этих процессов:

$$E_a = E_0 + \alpha \Delta H, \quad (9.16)$$

где E_0 и α — постоянные коэффициенты в ряду сходных катализаторов или в ряду однотипных реакций для одного катализатора. Если мы имеем, например, два сходных катализатора, то изменение энергии активации для данной реакции будет пропорционально изменению теплового эффекта этой реакции при смене катализатора:

$$E_{a2} - E_{a1} = \alpha(\Delta H_2 - \Delta H_1) \quad (9.17)$$

Уравнение Гаммета. Это уравнение применимо только к ароматическим системам, для которых возможно замещение отдельных атомных групп доноров или акцепторов электронов на различных участках ароматического кольца без нарушения реакционного процесса.

Гаммет сформулировал правило: *эффект влияния заместителя X на изменение энергии Гиббса реакции линейно связан с эффектом влияния его на энергию активации реакции замещения.*

Объяснение изменений константы скорости в этих случаях связывают с эффектом влияния заместителей на изменение энергии активации реакции, которое зависит от природы и положения атомов заместителей.

Гаммет установил корреляцию между pK_a диссоциации кислоты и константой скорости реакции замещения:

$$\lg k_x = \ln k_0 + \rho \delta_x, \quad (9.18)$$

где k_0 — константа скорости реакции, протекающей с незамещенным соединением; k_x — константа скорости реакции с X-замещенным соединением; $\delta_x = \lg K_a^x - \lg K_a^0 = pK_a^0 - pK_a^x$; K_a^0 и K_a^x — константы диссоциации незамещенного и замещенного ароматических соединений;

$$\rho = \frac{\lg \frac{k_x}{k_0}}{\lg \frac{K_a^x}{K_a^0}} \text{ — постоянная Гаммета.} \quad (9.19)$$

Используя экспериментальные данные, постоянную Гаммета находят по наклону прямой, строя график зависимости $\lg k_x - \delta_x$.

9.1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Установлено, что энергия активации разложения карбамида в присутствии катализатора уреазы уменьшается в четыре раза. Оценим при какой температуре необходимо проводить эту же реакцию разложения, чтобы она протекала с такой же скоростью, как и каталитическая реакция при температуре 298 К?

Решение. Запишем для каталитической реакции в присутствии уреазы уравнение Аррениуса $k_1 = A \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_1}\right)$, где $T_1 = 298$ К; E_{a1} — энергия активации.

В отсутствие уреазы это уравнение примет вид:

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_2}\right),$$

где E_{a2} — энергия активации, отличная от E_{a1} ; T_2 — температура, при которой $k_2 = k_1$. Приравняв левые части обоих уравнений, после логарифмирования получим:

$$-\frac{E_{a1}}{RT_1} = -\frac{E_{a2}}{RT_2},$$

откуда

$$T_2 = \frac{E_{a2}}{E_{a1}} T_1.$$

Подставляя значение $\frac{E_{a2}}{E_{a1}} = 4$ (дано по условию задачи), находим:

$T_2 = 4 \cdot 298 = 1192 \text{ К}$ ($919 \text{ }^\circ\text{С}$). Таким образом, для достижения одинаковой с каталитической реакцией скорости требуется значительное повышение температуры по сравнению с 298 К , т. е. существенные затраты энергии.⁷ Обратим внимание, что для решения задачи не требуется знания численного значения E_{a1} — энергии активации каталитической реакции.

Пример 2. Для некоторой химической реакции присутствие катализатора позволяет уменьшить энергию активации химического процесса, реализуемого при температуре $500 \text{ }^\circ\text{С}$, от 50 до 35 кДж . Покажем:

- 1) во сколько раз увеличится скорость каталитической реакции по сравнению с некаталитической, полагая, что все другие факторы скорости реакции остаются неизменными;
- 2) при какой температуре каталитическая реакция протекала бы с такой же скоростью, что и некаталитическая при $500 \text{ }^\circ\text{С}$;
- 3) какие преимущества дает использование катализатора?

Решение

1. Пусть для некаталитической реакции уравнение Аррениуса имеет вид:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right). \quad (1)$$

В присутствии катализатора это уравнение имеет вид:

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right). \quad (2)$$

Если поделим уравнение (1) на уравнение (2), то после логарифмирования получим:

⁷ Обратим внимание, что для решения задачи не требуется знания численного значения E_{a1} — энергии активации каталитической реакции.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT} = \frac{(5 - 3,5) \cdot 10^4}{8,314 \cdot 773} = 2,3;$$

откуда

$$\frac{k_2}{k_1} = 10,3 \text{ и } k_2 = 10,3k_1.$$

2. Найдем температуру, при которой k_2 будет иметь такое же значение, что и k_1 при 500°C (или 773 K). Это означает, что надо найти температуру T_2 , для которой $\frac{k_2}{k_1} = 1$ и $\ln \frac{k_2}{k_1} = 0$. То есть

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a1}}{RT_1} - \frac{E_{a2}}{RT_2} = 0,$$

откуда

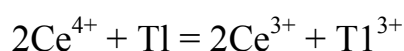
$$\frac{E_{a1}}{RT_1} = \frac{E_{a2}}{RT_2}$$

или

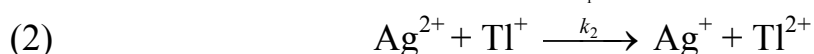
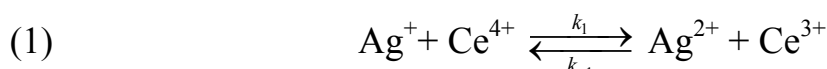
$$T_2 = T_1 \frac{E_{a2}}{E_{a1}} T_1 = 773 \cdot \frac{3,5 \cdot 10^4}{5,0 \cdot 10^4} = 541,1 \text{ K } (261,8^\circ\text{C}).$$

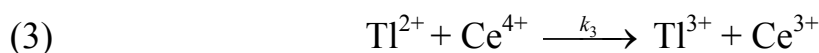
3. Использование катализатора позволяет понизить температуру, не уменьшая скорости процесса, что приведет к экономии энергии (особенно это важно для промышленных процессов).

Пример 3. Экспериментально установлено, что реакция



протекает в растворе очень медленно, но ускоряется в присутствии ионов Ag^+ , причем скорость становится пропорциональной концентрации ионов Ag^+ . На основании предложенного механизма для этой реакции





необходимо вывести кинетическое уравнение для образования продукта реакции — ионов Tl^{3+} .

Решение. Скорость образования продукта Tl^{3+} можно записать как

$$\frac{dc_{\text{Tl}^{3+}}}{dt} = k_3 c_{\text{Tl}^{2+}} c_{\text{Ce}^{4+}}. \quad (4)$$

Ион Tl^{2+} образуется только на стадии (2) и вступает в реакцию лишь на стадии (3), поэтому скорости этих двух стадий выравниваются, т. е.

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Tl}^{2+}}}{dt} &= k_2 c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Tl}^+} - k_3 c_{\text{Tl}^{2+}} c_{\text{Ce}^{4+}} = 0, \\ k_2 c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Tl}^+} &= k_3 c_{\text{Tl}^{2+}} c_{\text{Ce}^{4+}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Концентрацию другого промежуточного соединения, Ag^{2+} , находим, используя принцип квазистационарных концентраций:

$$\frac{dc_{\text{Ag}^{2+}}}{dt} = k_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}} - k_{-1} c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Ce}^{3+}} - k_2 c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Tl}^+} = 0. \quad (6)$$

Подставляя значение $c_{\text{Ag}^{2+}}$ из выражения (6) в уравнение (4), учитывая (5), получим:

$$\frac{dc_{\text{Tl}^{3+}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}} c_{\text{Tl}^+}}{k_{-1} c_{\text{Ce}^{3+}} + k_2 c_{\text{Tl}^+}} = \frac{k_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}}}{\frac{k_{-1} c_{\text{Ce}^{3+}}}{k_2 c_{\text{Tl}^+}} + 1}. \quad (7)$$

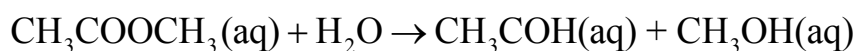
Значение отношения констант $\frac{k_{-1}}{k_2}$ в начальный период реакции таково, что в знаменателе никакой член не является доминирующим — это не позволяет провести аппроксимацию. Но на последних стадиях реакции первый член становится преобладающим, т. е. единицей можно пренебречь, и выражение для скорости примет вид:

$$\frac{dc_{\text{Ti}^{3+}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}} c_{\text{Ti}^+}}{k_{-1} c_{\text{Ce}^{3+}}} \quad (8)$$

Полученное кинетическое уравнение подтверждает опытный факт прямо пропорциональной зависимости скорости образования продуктов от концентрации катализатора — ионов Ag^+ .

9.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Химическая реакция

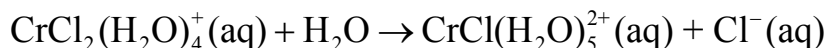


катализируется ионами H^+ . Экспериментально установлено, что наблюдаемая (эффективная) константа скорости связана с константой скорости некаталитического процесса соотношением: $k_{\text{эф}} = k(c_{\text{H}^+})^n$. Опытные данные следующие:

$k_{\text{эф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	0,108	0,585	1,000	2,682	3,469
$c_{\text{HCl}}, \text{моль/дм}^3$	0,1005	0,5024	0,8275	1,8000	2,4290

Определите k и n для этой каталитической реакции.

2. Химическая реакция



замедляется при увеличении концентрации ионов H^+ в среде. Наблюдаемая при этом эффективная константа скорости связана с константой скорости в отсутствие ионов H^+ соотношением: $k_{\text{эф}} = k + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}^{-1}$.

$c_{\text{HCl}}, \text{моль/дм}^3$	0,200	0,861	1,005	4,196	8,000	9,953
$k_{\text{эф}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	1,100	0,341	0,307	0,170	0,078	0,070

Используя экспериментальные данные, найдите постоянные k и k_{H^+} .

3. Влияние первичного солевого эффекта на скорость реакции можно отметить, если проследить за скоростью, с которой фенолфталеин изменяет цвет в растворе КОН (0,31 М) в зависимости от концентрации хлорида натрия в растворе. Установлено, что наблюдаемая константа скорости связана с константой скорости реакции соотношением: $k_{\text{эф}} = k + k'c_{\text{NaCl}}$.

$c_{\text{NaCl}}, \text{ моль/дм}^3$	0,050	0,116	0,194
$k_{\text{эф}} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	1,746	2,006	2,176

Используя экспериментальные данные, найдите постоянные k и k' .

4. Исследовалась кинетика разложения гидропероксида кумила в среде хлорбензола при $T = 373 \text{ К}$ в присутствии катализаторов — солей 2-этилгексаноатов цинка, кадмия и ртути. Гидропероксид кумила образует с катализатором прочный промежуточный комплекс. Концентрации катализаторов $[\text{MeЭГ}_2]$ были выбраны одинаковыми, равными $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

При изменении состава катализатора константа скорости реакции и константы равновесия комплексов промежуточных соединений изменялись следующим образом:

Катализатор	$[\text{ZnЭГ}_2]$	$[\text{CdЭГ}_2]$	$[\text{HgЭГ}_2]$
$k_{\text{эф}} \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$	1,28	1,13	0,38
$K_a, \text{ дм}^3/\text{моль}$	2,51	4,05	4,86

Проверьте применимость корреляционного соотношения Бренстеда: $\ln k = \ln B + \alpha \ln K_a$. Найдите значения постоянных B и α .

5. Мутаротация⁸ глюкозы катализируется кислотами и основаниями и имеет первый порядок по концентрации глюкозы. Если в качестве катализатора используется хлорная кислота, то концентрацию ионов водорода можно считать равной концентрации хлорной кислоты, а влияние перхлорат ионов можно не учитывать, так как он является очень слабым основанием.

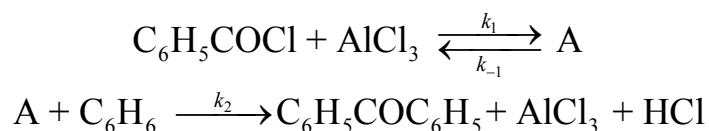
Экспериментально найдено, как меняется эффективная константа скорости от концентрации хлорной кислоты:

$c_{\text{HClO}_4}, \text{ моль/дм}^3$	0,0010	0,0048	0,0099	0,0192	0,0300	0,0400
$k_{\text{эф}} \cdot 10^4, \text{ мин}^{-1}$	1,25	1,38	1,53	1,90	2,15	2,59

Постройте график зависимости $k_{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}$ и определите постоянные этого уравнения: k_0, k_{H^+} .

6. Каталитическая реакция синтеза $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ по методу Фриделя–Крафтса осуществляется в присутствии катализатора $\text{AlCl}_3(\text{aq})$ по механизму:

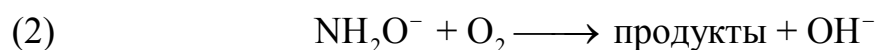
⁸ Мутаротация (от лат. muto — изменяю и rotatio — вращение) — изменение величины оптического вращения растворов оптически активных соединений вследствие их эпимеризации.



где А — некоторое промежуточное соединение. При условии $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}}^0 = c_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 = 10^{-2}$ моль/дм³ и $c_{\text{AlCl}_3}^0 = 10^{-3}$ моль/дм³ начальная скорость образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³ с).

Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении в 10 раз концентрации: а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$; б) C_6H_6 ; в) AlCl_3 .

7. Реакция окисления гидроксилamina в присутствии ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты) является каталитической и протекает по механизму:

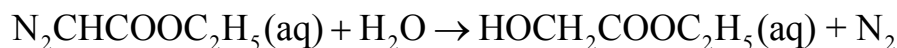


Лимитирующей стадией этого процесса является вторая стадия. Была изучена кинетика этого процесса при изменении концентрации катализатора:

c_{OH^-} , моль/дм ³	0,5	1,0	1,6	2,4
$k_{\text{эф}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	2,15	2,38	3,32	3,54

Используя значение ионного произведения воды $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$, рассчитайте кислотность среды h_0 , постройте график зависимости $1/k_{\text{эф}}$ от $1/h_0$ и определите k_2 и константу равновесия реакции депротонизации гидроксилamina K_a .

8. Реакция гидролиза диазоуксусного эфира протекает по схеме:

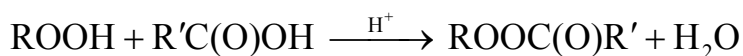


Катализатором данного процесса являются ионы водорода. Эффективная константа скорости процесса изменяется с концентрацией ионов водорода следующим образом:

$c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,46	0,87	1,58	3,23
$k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, дм ³ /(моль с)	1,68	3,20	5,78	12,18

Постройте график зависимости $k_{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}$ и определите постоянные этого уравнения: k_0 , k_{H^+} .

9. Карбоновые кислоты не реагируют с гидропероксидами в отсутствие катализаторов. Реакцию образования пероксиэфиров (ROOC(O)R'), протекающую по общей схеме



катализируют добавки сильных кислот. В таблице приведены экспериментальные данные изменения эффективной константы скорости реакции (293 К) синтеза третбутилпероксиацетата из гидропероксида *трет*-бутила и уксусной кислоты в зависимости от функции кислотности Гаммета. Необходимая кислотность раствора в изученных растворах достигалась и изменением концентрации катализатора (HClO₄), и изменением концентрации воды:

$-H_0$	0,546	0,677	0,840	0,998	1,178	1,476	1,972
$k_{\text{эф}} \cdot 10^7, \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	2,0	2,5	4,0	5,6	8,3	18	60

Постройте график зависимости $\lg k_{\text{эф}} - H_0$ и определите $k_2 K_a$. Считая $k_2 = 0,012 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{ч})$, оцените константу протонизации гидропероксида *трет*-бутила.

10. Кинетику окисления D-глюкозы (S) дихлоризоциануровой кислотой (окислитель, O) исследовали в присутствии постоянных концентраций уксусной (AcOH) и хлорной кислот при $T = 313 \text{ К}$. В отсутствие катализатора (RuCl₃) реакция практически не протекает. Изучено, как изменяется константа скорости этой реакции при изменении концентрации катализатора RuCl₃. Порядок реакции по D-глюкозе равен нулю, порядок реакции по дихлоризоциануровой кислоте — первый. Условия опытов: $c_S = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\text{HClO}_4} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\text{AcOH}} = 50 \%$; $c_O = 0,0005 \text{ моль/дм}^3$.

$c_{\text{RuCl}_3} 10^6, \text{моль/дм}^3$	1,25	2,50	3,75	5,00
$k_{\text{эф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	2,6	5,4	8,0	10,8

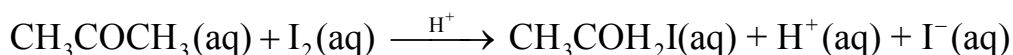
Постройте график зависимости $k_{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{RuCl}_3} c_{\text{RuCl}_3}$ и определите постоянные этого уравнения: k_0, k_{RuCl_3} .

11. Исследовалась кинетика разложения гидропероксида кумила в среде хлорбензола в присутствии катализаторов — солей 2-этилгексаноатов цинка, кадмия и ртути. Были определены теплоты образования промежуточного комплекса гидропероксида кумила с различными катализаторами и энергии активации всего процесса. При изменении состава катализатора эти величины изменялись следующим образом:

Катализатор	[ZnЭГ ₂]	[CdЭГ ₂]	[HgЭГ ₂]
$-\Delta H$, кДж/моль	71,07	63,18	128,9
E_a , кДж/моль	70,82	77,60	117,8

Проверьте применимость корреляционного соотношения Бренстеда: $E_a = E_0 + \alpha\Delta H$. Оцените значения постоянных E_0 и α .

12. Реакция



протекает при температуре 293 К в кислой среде и относится к автокаталитическим химическим реакциям. Скорость этой реакции не зависит от концентрации I_2 . Начальная концентрация CH_3COCH_3 равна 0,683 моль/дм³. За ходом реакции следили по количеству ионов водорода (x), образовавшихся к моменту времени t . Получены следующие данные:

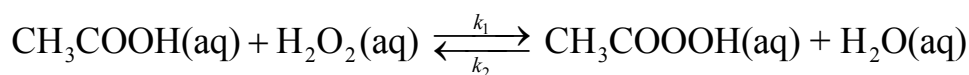
t , ч	24	46	65
$x \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,196	0,602	1,492

Экспериментально установлено, что изменение концентрации катализатора во времени можно описать уравнением:

$$\ln x = \ln c_{\text{H}^+}^0 + (c_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}^0 + c_{\text{H}^+}^0)kt.$$

Определите кинетические характеристики этой автокаталитической реакции: $c_{\text{H}^+}^0$ и k . Рассчитайте c_{H^+} к моменту времени $t = 150$ ч.

13. Исследовалась кинетика реакции образования надуксусной кислоты при $T = 293$ К. Реакция протекает как обратимая химическая реакция по схеме:



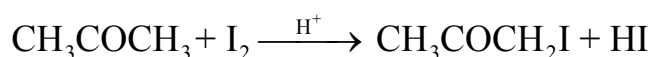
и катализируется минеральными кислотами. Для стабилизации распада надуксусной кислоты в реакционную смесь вводили ортофосфорную кислоту. Установлено, что прямая реакция имеет первый порядок по уксусной кислоте и пероксиду водорода, а обратная — по надуксусной кислоте и воде. Константа равновесия этой реакции равна 2,10. При концентрациях компонентов исходной смеси $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 4,48$ моль/дм³, $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 11,2$ моль/дм³ и концентрации катализатора $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} =$

$= 0,057$ моль/дм³ были определены константы скоростей прямой и обратной реакций: $k_1 = 9,46 \cdot 10^{-5}$ дм³/(моль с); $k_2 = 4,51 \cdot 10^{-5}$ дм³/(моль с). Было изучено влияние концентрации серной кислоты на кинетические параметры процесса. Получены следующие данные:

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/дм ³	0,011	0,023	0,034	0,046	0,069
$k_{1\text{эф}} \cdot 10^5$, дм ³ /(моль с)	0,44	0,85	1,26	4,13	6,79
$k_{2\text{эф}} \cdot 10^5$, дм ³ /(моль с)	0,21	0,40	0,60	1,97	3,24

Считая, что зависимость эффективных констант скоростей как прямого, так и обратного процессов от концентрации катализатора описываются уравнением $k_{\text{эф}} = k + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}^n$, оцените постоянные этого уравнения, как для прямой, так и для обратной реакции. Найдите отношение констант скоростей для этой реакции при разных концентрациях катализатора и сделайте вывод, какой процесс (прямой или обратный) катализируется катализатором лучше.

14. Скорость реакции иодирования ацетона проводят в присутствии органических кислот как катализаторов:



При стехиометрических соотношениях реагентов скорость этой реакции не зависит от концентрации иода. Наблюдается функциональная зависимость между наблюдаемой (эффективной) константой скорости и значением константы диссоциации кислоты: $k_{\text{эф}} = \beta K_a^n$. Изучив экспериментальные данные, определите значения параметров n и β .

Кислота-катализатор	K_a	$k_{\text{эф}}$, дм ³ /(моль с)
Дихлоруксусная	$5,70 \cdot 10^{-2}$	220
α,β -Дибромпропионовая	$6,70 \cdot 10^{-3}$	63
Монохлоруксусная кислота	$1,41 \cdot 10^{-3}$	34
Гликолевая кислота	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4

15. Реакция кислотного-каталитического гидролиза 3-изопропил-2-*трет*-бутилоксазирина в водном растворе HClO_4 (катализатор) описывается брутто-уравнением:



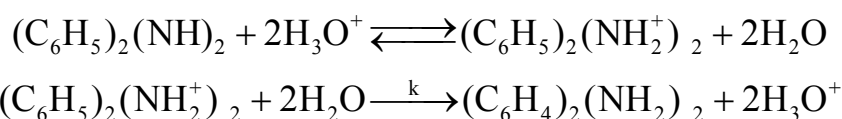
Первой стадией этого процесса является быстрая реакция протонирования 3-изопропил-2-*трет*-бутилоксазирина, а лимитирующей стадией — разрыв оксазиридинового кольца в протонированной молекуле.

Экспериментально определены эффективные константы скорости при различной кислотности раствора. Получены следующие данные:

h_0	0,03	0,10	0,22	0,4	0,53	0,67
$k_{эф}, \text{мин}^{-1}$	0,30	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$

Постройте график зависимости $1/k_{эф}$ от $1/h_0$, определите k_2 и константу равновесия реакции протонизации 3-изопропил-2-трет-бутилоксазиризина K_a .

16. Реакция бензидиновой перегруппировки протекает при участии ионов гидроксония, играющих роль катализатора:

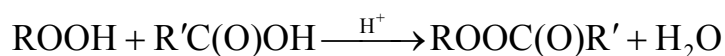


Изучена зависимость эффективной константы скорости этой реакции от pH среды. Получены следующие данные:

pH	1,1	1,0	0,8	0,7	0,54	0,40
$k_{эф} \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	2,5	2,5	12,6	25,1	63,1	100,0

Считая, что зависимость эффективной константы скорости этой реакции от pH описывается уравнением $\lg k_{эф} = \lg k - npH$, постройте график зависимости $\lg k_{эф}$ от pH, определите k и порядок этой реакции по ионам катализатора.

17. Карбоновые кислоты не реагируют с гидропероксидами в отсутствие катализаторов. Реакцию образования пероксиэфиров ($\text{ROOC}(\text{O})\text{R}'$), протекающую по общей схеме:



катализируют добавки сильных кислот. В таблице приведены экспериментальные данные изменения эффективной константы скорости реакции синтеза трет-бутилпероксикапроната из гидропероксида трет-бутила и капроновой кислоты в зависимости от функции кислотности Гаммета. Необходимая кислотность раствора в изученных растворах достигалась изменением концентрации катализатора (HClO_4 и H_2SO_4) и изменением концентрации воды:

H_0	-1,23	-0,954	-0,585	0,22
$k_{\text{эф}} \cdot 10^7, \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	7,69	4,35	3,33	2,86

Постройте график зависимости $1/k_{\text{эф}}$ от $1/h_0$ и определите k_2 и K_a .

18. Кинетику окисления D-рибозы (S) дихлоризоциануровой кислотой (окислитель, O) исследовали в присутствии постоянных концентраций уксусной (AcOH) и хлорной кислот при $T = 313 \text{ К}$. В отсутствие катализатора (RuCl_3) реакция практически не протекает. Изучено, как изменяется константа скорости этой реакции при изменении концентрации катализатора RuCl_3 . Порядок реакции по D-рибозе равен нулю, порядок реакции по дихлоризоциануровой кислоте — первый. Условия опытов: $c_S = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\text{HClO}_4} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\text{AcOH}} = 50 \%$; $c_O = 0,0005 \text{ моль/дм}^3$.

$c_{\text{RuCl}_3} \cdot 10^6, \text{ моль/дм}^3$	1,25	2,50	3,75	5,00
$k_{\text{эф}} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	1,09	1,52	2,37	3,52

Постройте график зависимости $k_{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{RuCl}_3} c_{\text{RuCl}_3}$ и определите постоянные этого уравнения: k_0, k_{RuCl_3} .

19. В водном растворе превращение α -глюкозы в β -глюкозу (реакция мутаротации) протекает как в присутствии кислот, так и оснований, то есть в этом случае имеет место общий кислотно-основной катализ. Экспериментально найдено, как меняется эффективная константа скорости от концентрации ионов водорода и от концентрации ионов гидроксила:

Опыт 1

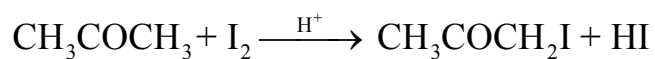
$c_{\text{H}^+}, \text{ моль/дм}^3$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40
$k_{1,\text{эф}} \cdot 10^4, \text{ мин}^{-1}$	28,6	142	285	570	855	1140

Опыт 2

$c_{\text{OH}^-}, \text{ моль/дм}^3$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40
$k_{2,\text{эф}} \cdot 10^{-3}, \text{ мин}^{-1}$	0,0975	0,4875	0,9750	1,950	2,925	3,900

Постройте графики зависимостей $k_{\text{эф}} = f(c_{\text{H}^+}, c_{\text{OH}^-})$, определите постоянные этих уравнений: $k_0, k_{\text{H}^+}, k_{\text{OH}^-}$. Составьте общее уравнение зависимости $k_{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}$ для реакции мутаротации глюкозы.

20. Скорость реакции иодирования ацетона проводят в присутствии органических кислот, как катализаторов:



При стехиометрических соотношениях реагентов скорость этой реакции не зависит от концентрации иода. Наблюдается функциональная зависимость между наблюдаемой (эффективной) константой скорости и значением константы диссоциации кислоты вида: $k_{\text{эф}} = \beta K_a^n$. Изучив экспериментальные данные, определите значения параметров n и β .

Кислота-катализатор	K_a	$k_{\text{эф}}$, дм ³ /(моль с)
β -хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9
Триметилуксусная	$9,10 \cdot 10^{-6}$	1,7

ГЛАВА 10. КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

10.1. ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим самую простую реакцию превращения субстрата (S) в продукт (P) при участии фермента (E).

Уже в ранних работах было обнаружено, что начальная скорость ферментативной реакции, при фиксированной концентрации фермента и малых концентрациях субстрата, изменяется линейно с концентрацией субстрата, но для высоких концентраций субстрата скорость реакции уже не зависит от его концентрации.

Л. Анри (1903 г.) первым предложил идею, что фермент образует с субстратом промежуточный комплекс. Развил эту идею Л. Михаэлис.

Согласно этой идее, механизм процесса можно представить состоящим из двух стадий. Первая — обратимая и быстрая, вторая — необратимая и медленная:



Для данного механизма скорость реакции определяется скоростью образования продукта реакции P:

$$v = -\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{ES}. \quad (10.1)$$

Скорость образования промежуточного продукта ES равна:

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_S c_E - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES}. \quad (10.2)$$

Уравнения материального баланса для фермента и субстрата имеют вид:

$$c_E^0 = c_E + c_{ES} \quad \text{и} \quad c_S^0 = c_S + c_{ES}, \quad (10.3)$$

где c_E^0 и c_S^0 — начальные концентрации фермента и субстрата; c_E и c_S — их текущие концентрации; c_{ES} — концентрации промежуточного соединения и продукта реакции.

Решение системы из трех уравнений (10.1)–(10.3) находим из следующих условий:

- 1) для $t \rightarrow 0$, $P \rightarrow 0$, следовательно $c_S^0 = c_S + c_{ES}$;
- 2) обычно $c_S^0 \gg c_E^0$, поэтому $c_S^0 = c_S$;
- 3) считают, что концентрация промежуточного соединения c_{ES} стационарна (на основе принципа стационарности Боденштейна), т. е. $\frac{dc_{ES}}{dt} = 0$.

Подставляя значение c_{ES} из (10.3) в (10.2) и решая его относительно c_{ES} при условии $\frac{dc_{ES}}{dt} = 0$, получим:

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S^0}{k_1 c_S^0 + k_{-1} + k_2}. \quad (10.4)$$

Поделим числитель и знаменатель этого уравнения на k_1 , тогда имеем:

$$c_{ES} = \frac{c_E^0 c_S^0}{c_S^0 + K_M}. \quad (10.5)$$

Величину $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ принято называть константой Михаэлиса.

Подставляя уравнение (10.5) в (10.1), получим уравнение для скорости образования продукта в начальный момент времени:

$$v_0 = \frac{k_2 c_E^0 c_S^0}{c_S^0 + K_M}. \quad (10.6)$$

Анализ уравнения (10.6) позволяет объяснить наблюдаемые на опыте закономерности:

- 1) если $c_S^0 \ll K_M$, тогда

$$v_0 = \frac{k_2 c_E^0}{K_M} c_S^0, \quad (10.7)$$

то есть начальная скорость линейно зависит от концентрации субстрата. Этот факт полностью подтверждается экспериментальными данными;

2) если $c_S^0 \gg K_M$, тогда из уравнения (10.7) получаем:

$$v_0 = v_{\max} = k_2 c_E^0, \quad (10.8)$$

то есть начальная скорость не зависит от концентрации субстрата, что так же соответствует опытным данным. Следовательно, порядок реакции по субстрату в этом случае будет нулевой, а скорость процесса достигает максимального значения. Поэтому уравнение (10.6) можно записать в виде:

$$v_0 = \frac{v_{\max} c_S^0}{c_S^0 + K_M}. \quad (10.9)$$

Уравнение (10.9) в литературе известно как уравнение Михаэлиса–Ментена. K_M называется константой Михаэлиса, физический смысл которой можно сформулировать, анализируя уравнение (10.9).

Константа Михаэлиса численно равна концентрации субстрата ($K_M = c_S^0$), при которой активность фермента составляет половину максимальной, т. е. $v_0 = v_{\max} / 2$, и имеет размерность концентрации, моль/дм³. Численные значения K_M обычно лежат в пределах 10^{-2} – 10^{-8} М, легко воспроизводятся и не зависят от концентрации фермента. В то же время K_M является функцией температуры, рН среды, зависит от присутствия других веществ, играющих роль ингибитора или активатора.

Если для рассматриваемого механизма реакции выполняется условие $k_{-1} \gg k_2$, тогда $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S$, где K_S — субстратная константа,

т. е. константа диссоциации фермент-субстратного комплекса на фермент и субстрат, характеризующая меру связывания фермента с субстратом. В общем случае $K_M \geq K_S$, причем экспериментальное значение K_M представляет собой максимальное значение K_S .

Только для ферментов разложения пероксида водорода, каталазы и пероксидазы, для которых $k_{-1} \ll k_2$, константа Михаэлиса $K_M = k_2 / k_1$ сильно отличается от субстратной константы K_S .

Величину k_2 (размерность $[t^{-1}]$) называют также числом оборотов фермента, так как она указывает на число моль субстрата, превращенных в продукт одним молекулой фермента в единицу времени. Для сложных

реакций константу k_2 в уравнении Михаэлиса–Ментена обычно заменяют на $k_{\text{кат}}$ — каталитическую константу с той же размерностью.

Для определения параметров K_M и v_{max} используют несколько способов линеаризации уравнения Михаэлиса–Ментена.

Первый способ (способ Лайнуивера–Берка)

Уравнение (10.9) приводят к виду:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\text{max}}} + \frac{K_M}{v_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{c_S^0}. \quad (10.10)$$

График прямой, построенной в координатах $\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$, отсекает отрезок на оси ординат, равный $\frac{1}{v_{\text{max}}}$. Тангенс угла наклона прямой равен

$\frac{K_M}{v_{\text{max}}}$. Константу K_M можно определить по отрезку, отсекаемому прямой

на оси абсцисс, так как при $\frac{1}{v_0} = 0$ имеем соотношение:

$$\frac{1}{v_{\text{max}}} = -\frac{K_M}{v_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{c_S^0},$$

откуда

$$K_M = -c_S^0.$$

Второй способ (вторая форма уравнения Лайнуивера–Берка)

Уравнение (10.10) умножают на c_S^0 :

$$\frac{c_S^0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\text{max}}} + \frac{1}{v_{\text{max}}} c_S^0. \quad (10.11)$$

График в координатах $\frac{c_S^0}{v_0} - c_S^0$ представляет собой также прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\frac{K_M}{v_{\max}}$, а на оси абсцисс — отрезок, равный K_M .

Третий способ (способ Эдди–Хофсти)

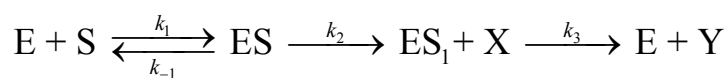
Если умножить обе части уравнения (10.10) на $(v_{\max} v_0)$, то оно приводится к виду:

$$v_0 = v_{\max} - K_M \frac{v_0}{c_S^0}. \quad (10.12)$$

График, построенный в координатах $v_0 - \frac{v_0}{c_S^0}$, дает прямую линию, тангенс угла наклона, которой равен K_M , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен v_{\max} . Кроме того, отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен $\frac{v_{\max}}{K_M}$, так как при $v_0 \rightarrow 0$ $v_{\max} \approx K_M \frac{v_0}{c_S^0}$ или $\frac{v_{\max}}{K_M} \approx \frac{v_0}{c_S^0}$.

Указанные способы линеаризации уравнения Михаэлиса–Ментена охватывают различные области концентрации субстрата, когда возможны отклонения от линейности. Поэтому полезно значения K_M и v_{\max} , определенные различными способами, сравнивать между собой.

Нетрудно показать, что аналогичная (10.9) форма уравнения может быть получена и для более сложных механизмов реакции. Например, когда субстрат взаимодействует с ферментом по схеме:



Выражение для начальной скорости имеет вид:

$$v_0 = \frac{k_2 \chi c_E^0 c_S^0}{K_M \chi + c_S^0}, \quad (10.13)$$

где $\chi = \frac{k_3}{k_2 + k_3}$. Это уравнение аналогично по форме уравнению Михаэлиса–Ментена и также легко линеаризуется.

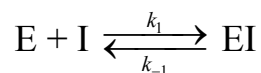
Возможно протекание более сложных ферментативных реакций с участием двух субстратов.

10.2. ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА КИНЕТИКУ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

Вещества, присутствие которых в системе понижает активность фермента, то есть уменьшает скорость реакции, называются ингибиторами.

Эффект ингибирования может происходить по разным причинам.

1. Ингибитор I конкурирует с субстратом за активный центр, так как по строению близок к нему и является псевдосубстратом, образуя с ферментом неактивный комплекс:



Константа диссоциации комплекса EI называется константой ингибирования:

$$K_I = \frac{c_E c_I}{c_{EI}}.$$

Начальная скорость реакции в присутствии ингибитора всегда меньше, чем при его отсутствии.

Если при увеличении концентрации субстрата в растворе активность фермента восстанавливается, такое ингибирование называется конкурентным.

Предельное значение скорости не зависит от присутствия ингибитора:

$$v_{\max} = k_2 c_E^0.$$

Уравнение Михаэлиса–Ментена в присутствии ингибитора в этом случае имеет вид:

$$v_0 = \frac{v_{\max} c_S^0}{c_S^0 + K_{M,\text{эф}}}, \quad (10.14)$$

где

$$K_{M,\text{эф}} = K_M \left(1 + \frac{c_I^0}{K_I} \right) \quad (10.15)$$

эффективная константа, зависящая от c_I^0 и K_I .

Если $c_I^0 = K_I$ и $c_S^0 = K_M$, то скорость реакции ингибирования будет равна $v_{\text{max}}/3$.

Выражение для константы ингибирования выразим из (10.15):

$$K_I = \frac{c_I^0}{K_{M,\text{эф}}/K_M - 1}. \quad (10.16)$$

Таким образом, для определения K_I , кроме c_I^0 , необходимо знать эффективную константу реакции в присутствии ингибитора и константу Михаэлиса — в его отсутствие. $K_{M,\text{эф}}$ и K_M можно найти, решая задачу графическим методом, например, в координатах Лайнуивера–Берга:

$\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$, для случая протекания процесса с ингибитором и без ингибитора. Константу ингибирования можно рассчитать по уравнению (10.16) или определить непосредственно из графика, так как отношение тангенсов угла наклона прямых в точке пересечения с осью ординат равно

$$\left(1 + \frac{c_I^0}{K_I} \right).$$

2. Ингибитор не конкурирует с субстратом за активный центр, так как присоединяется к другой части молекулы белка с образованием неактивных комплексов (EI и ESI), имеющих константы равновесия:

$$K_I = \frac{c_E c_I}{c_{EI}}, \quad K' = \frac{c_{ES} c_I}{c_{ESI}} \quad (10.17)$$

Наличие ингибитора в этом случае приводит к снижению активности фермента, но не изменяет его сродство к субстрату.

Если достигается обратимость ингибирования, то есть восстановление активности фермента под действием отличных от субстрата веществ, такое ингибирование называется неконкурентным.

Если оба комплекса (EI и ESI) неактивны, то есть не дают продукта, а константы их диссоциации близки между собой ($K_I \approx K'$), то это равносильно дополнительному условию: ингибитор не мешает взаимодействию субстрата с ферментом, но уменьшает скорость реакции из-за неактивности образующихся комплексов на поверхности фермента.

В этом случае константа Михаэлиса остается постоянной величиной, а изменяется максимальная скорость процесса:

$$v_{\max, \text{эф}} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{c_I^0}{K_I}}. \quad (10.18)$$

Уравнение Михаэлиса–Ментена в этом случае запишется как

$$v_0 = \frac{v_{\max, \text{эф}} c_S^0}{c_S^0 + K_M}. \quad (10.19)$$

Если $c_I^0 = K_I$ и $c_S^0 = K_M$, то скорость реакции ингибирования будет равна $v_{\max} / 4$.

Выражение для константы ингибирования получим из (10.18):

$$K_I = \frac{c_I^0}{v_{\max} / v_{\max, \text{эф}} - 1}. \quad (10.20)$$

Линеаризация уравнения (10.19) и обработка экспериментальных данных для неконкурентного ингибирования в координатах $\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$ позволяет определить K_M , v_{\max} , $v_{\max, \text{эф}}$ и K_I , зная c_I^0 .

3. При бесконкурентном ингибировании образуется один неактивированный комплекс (ESI) с константой равновесия

$$K' = \frac{c_{\text{ES}} c_I}{c_{\text{ESI}}}. \quad (10.21)$$

Уравнение Михаэлиса–Ментена в этом случае запишется как

$$v_0 = \frac{v_{\max, \text{эф}} c_S^0}{c_S^0 + K_{\text{M,эф}}}, \quad (10.22)$$

где

$$K_{M,\text{эф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{c_I^0}{K_I}}. \quad (10.23)$$

В этом случае эффективная константа отличается от значения для конкурентного ингибирования, но эффективная скорость выражается уравнением, аналогичным для неконкурентного ингибирования.

Линеаризация уравнения (10.22) и обработка экспериментальных данных для неконкурентного ингибирования в координатах $\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$ позволяет определить K_M , $K_{M,\text{эф}}$, v_{max} , $v_{\text{max,эф}}$ и K_I , зная c_I^0 .

10.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте значение константы Михаэлиса и значение максимальной скорости (K_M и v_{max}) всеми возможными методами для реакции гидролиза метилового эфира N-бензоил-L-аминомасляной, катализируемого α -химотрипсином. Известны данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$c_S^0 \cdot 10^3$, М	2,24	2,24	1,49	1,49	1,12	1,12	0,90	0,90	0,75	0,75
$v_0 \cdot 10^7$, моль/с	4,25	4,31	3,52	3,60	3,10	3,12	2,71	2,77	2,45	2,40

Решение. Для графического решения преобразуем уравнение Михаэлиса–Ментена в линейную форму.

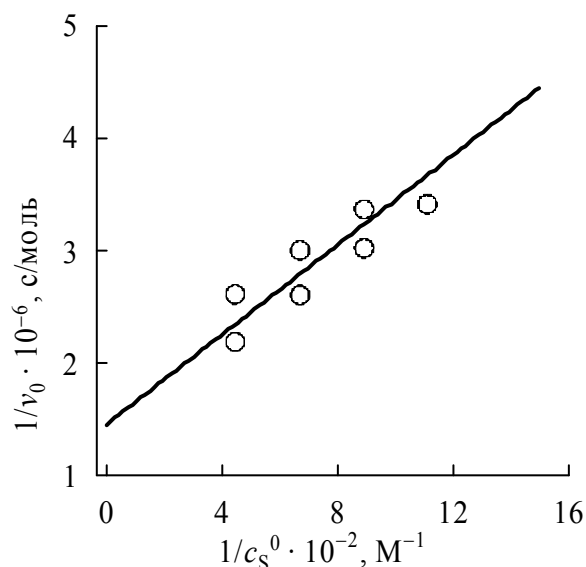
1-й способ Лайнуивера–Берка

Уравнение приводится к виду:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\text{max}}} + \frac{K_M}{v_{\text{max}}} \frac{1}{c_S^0}.$$

Рассчитанные значения $\frac{1}{c_S^0}$, $\frac{1}{v_0}$ заносим в таблицу и строим график в соответствующих координатах.

$1/c_S^0 \cdot 10^{-2}, M^{-1}$	4,46	4,46	6,71	6,71	8,93	8,93	11,11	11,11	13,33	13,33
$1/v_0 \cdot 10^{-6}, c/МОЛЬ$	2,35	2,32	2,84	2,78	3,23	3,21	3,69	3,61	4,08	4,17



Отрезок на оси ординат получается равным $1/v_{\max} = 1,45 \cdot 10^6$, поэтому $v_{\max} = 1/(1,45 \cdot 10^6) = 6,9 \cdot 10^{-7}$ моль/с.

Тангенс угла наклона прямой равен $\operatorname{tg} \alpha = 2000$, следовательно $K_M = \operatorname{tg} \alpha \cdot v_{\max} = 2000 \cdot 6,9 \cdot 10^{-7} = 1,38 \cdot 10^{-3}$ М.

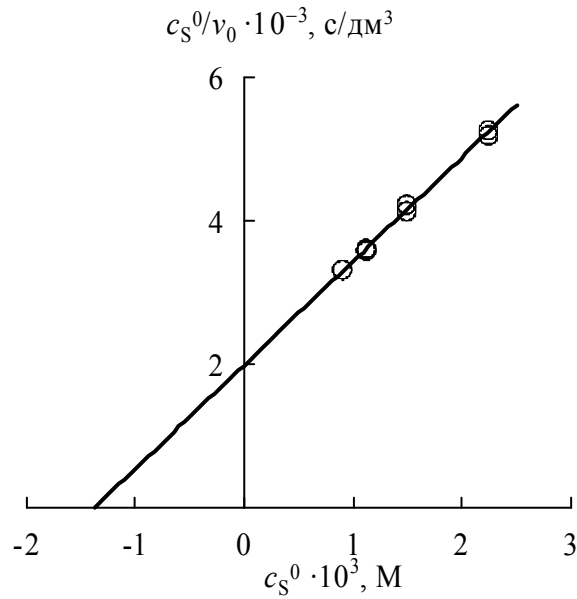
2-й способ Лайнуивера–Берка

Строят график по уравнению

$$\frac{c_S^0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} c_S^0$$

в координатах $\frac{c_S^0}{v_0} - c_S^0$.

$c_S^0 \cdot 10^3, M$	2,24	2,24	1,49	1,49	1,12	1,12	0,90	0,90	0,75	0,75
$c_S^0/v_0 \cdot 10^{-3}, c/МОЛЬ$	5,27	5,20	4,23	4,14	3,61	3,59	3,32	3,25	3,06	3,13



Из графика получается, что прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $K_M/v_{\max} = 2 \cdot 10^3$, а на оси абсцисс отрезок, равный $K_M = -1,38 \cdot 10^{-3}$. Поэтому $K_M = 1,38 \cdot 10^{-3}$ М, $v_{\max} = 1,38 \cdot 10^{-3}/(2 \cdot 10^3) = 6,9 \cdot 10^{-7}$ моль/с.

Способ Эдди–Хофсти

Уравнение приводится к виду $v_0 = v_{\max} - K_M v_0/c_s^0$.

Строится график в координатах $v_0 - v_0/c_s^0$.

$v_0/c_s^0 \cdot 10^4, \text{дм}^3/\text{с}$	1,90	1,92	2,36	2,42	2,77	2,79	3,01	3,08	3,27	3,20
$v_0 \cdot 10^{-7}, \text{с/моль}$	4,25	4,31	3,52	3,60	3,10	3,12	2,71	2,77	2,45	2,40

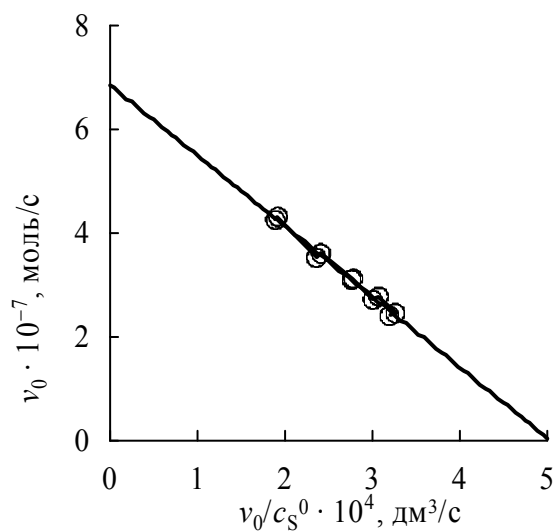


График дает прямую линию, тангенс угла которой равен $-1,36 \cdot 10^{-3}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $6,86 \cdot 10^{-3}$. Поэтому $K_M = 1,36 \cdot 10^{-3}$ М, $v_{\max} = 6,86 \cdot 10^{-3}$ моль/с.

Пример 2. Бензоат 1,2,5-триметилпиперидола-4 (β -изомер) ингибирует гидролиз бутирилхолина, катализируемый холинэстеразой. Определите тип ингибирования и рассчитайте константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор. Экспериментальные данные:

$c_{\beta\text{-изомер}}^0 \cdot 10^5, \text{ М}$	$c_S^0 \cdot 10^4, \text{ М}$	$v_0, \text{ усл. ед.}$
0	10,00	5,55
	2,50	4,45
	0,91	2,94
	0,50	2,09
0,5	10,00	4,77
	2,50	3,78
	0,91	2,56
	0,50	1,79
1,0	10,00	4,00
	2,50	3,18
	0,91	2,16
	0,50	1,49
2,0	10,00	2,86
	2,50	2,28
	0,91	1,52
	0,50	1,06
3,0	10,00	2,38
	2,50	1,58
	0,91	1,24
	0,50	0,87

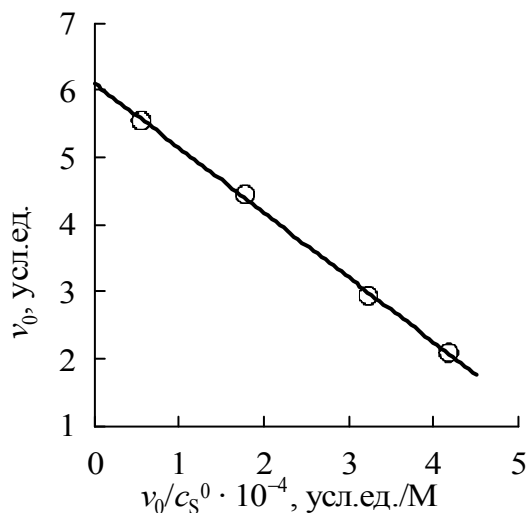
Решение. Рассчитаем константу Михаэлиса и максимальную скорость реакции для различных концентраций ингибитора по способу Эдди–Хофсти. Так как неизвестен способ ингибирования, то используем эффективные значения константы Михаэлиса и максимальной скорости. Уравнение Михаэлиса–Ментена приведем к виду (по способу Эдди–Хофсти):

$$v_0 = v_{\max, \text{эф}} - K_{M, \text{эф}} \frac{v_0}{c_S^0}.$$

Построим графики зависимостей в координатах $v_0 - v_0/c_S^0$ для разных значений концентрации ингибитора.

Для $c_{\beta\text{-изомер}}^0 = 0$:

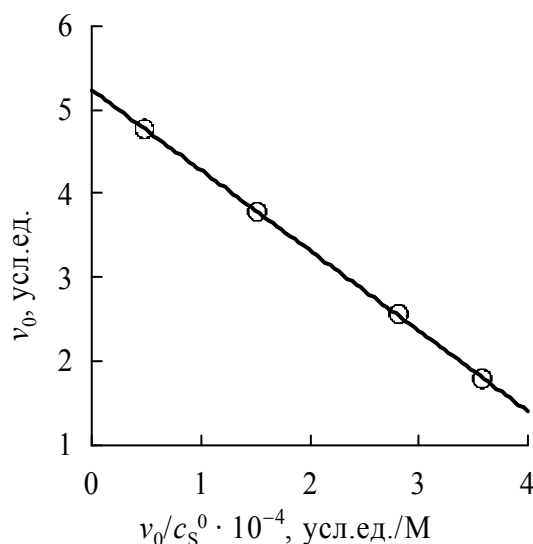
$v_0/c_S^0 \cdot 10^{-4}$, усл.ед./М	0,56	1,78	3,23	4,18
v_0 , усл.ед.	5,55	4,45	2,94	2,09



Уравнение прямой имеет вид $v_0 = 6,11 - 0,97 \cdot 10^{-4} v_0/c_S^0$, поэтому получаем $v_{\max} = 6,11$ усл.ед., $K_M = 0,97 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-изомер}}^0 = 0,5 \cdot 10^{-5}$ М:

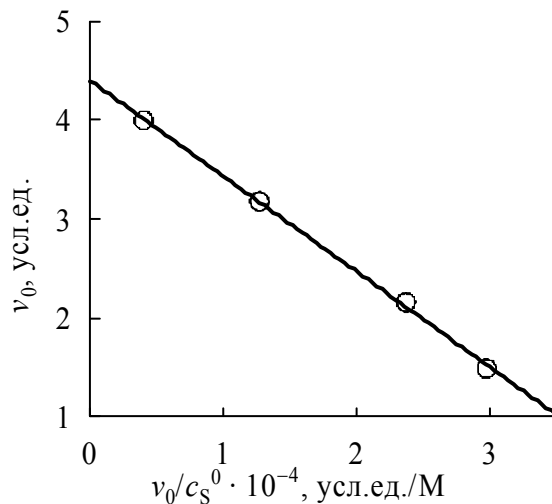
$v_0/c_S^0 \cdot 10^{-4}$, усл.ед./М	0,48	1,51	2,81	3,58
v_0 , усл.ед.	4,77	3,78	2,56	1,79



Уравнение прямой $v_0 = 5,23 - 0,96 \cdot 10^{-4} v_0/c_S^0$. Откуда $v_{\max, \text{эф}} = 5,23$ усл.ед., $K_{M, \text{эф}} = 0,96 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-изомер}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М:

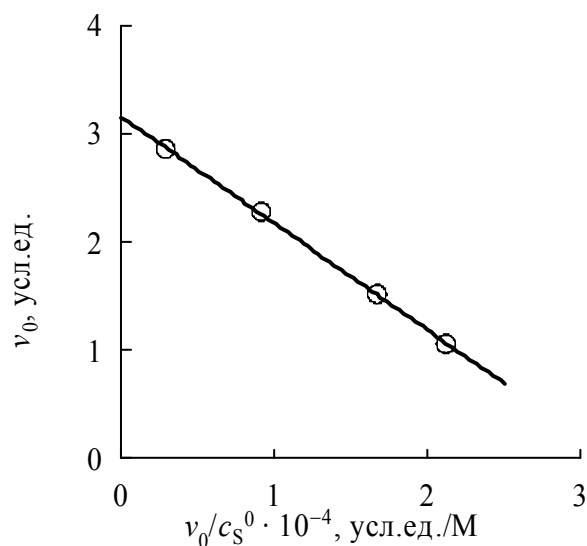
$v_0/c_S^0 \cdot 10^{-4}$, усл.ед./М	0,40	1,27	2,37	2,98
v_0 , усл.ед.	4,00	3,18	2,16	1,49



Уравнение прямой $v_0 = 4,40 - 0,96 \cdot 10^{-4} v_0/c_S^0$. Откуда $v_{\text{max,эф}} = 4,40$ усл.ед., $K_{\text{M,эф}} = 0,96 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-изомер}}^0 = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М:

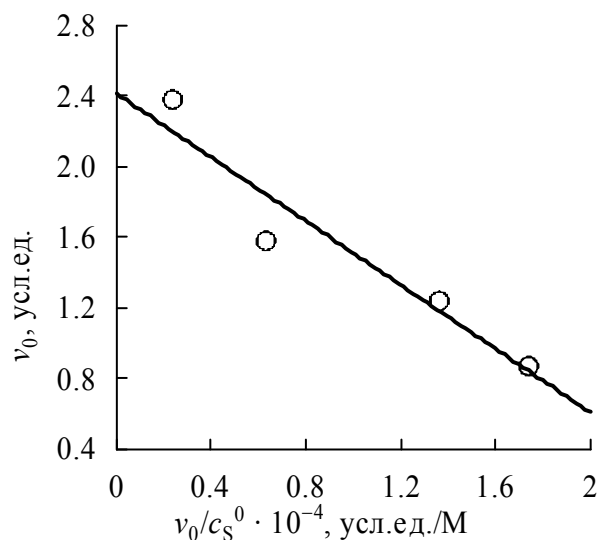
$v_0/c_S^0 \cdot 10^{-4}$, усл.ед./М	0,29	0,91	0,67	2,12
v_0 , усл.ед.	2,86	2,28	1,52	1,06



Уравнение прямой $v_0 = 3,16 - 0,98 \cdot 10^{-4} \frac{v_0}{c_S^0}$. Откуда $v_{\max, \text{эф}} = 3,16$ усл.ед., $K_{M, \text{эф}} = 0,98 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-изомер}}^0 = 3,0 \cdot 10^{-5}$ М:

$v_0/c_S^0 \cdot 10^{-4}$, усл.ед./М	0,24	0,63	1,36	1,74
v_0 , усл.ед.	2,38	1,58	1,24	0,87



Уравнение прямой $v_0 = 2,41 - 0,90 \cdot 10^{-4} \frac{v_0}{c_S^0}$. Откуда $v_{\max, \text{эф}} = 2,41$ усл.ед., $K_{M, \text{эф}} = 0,90 \cdot 10^{-4}$ М.

Как видно из полученных значений, константа Михаэлиса остается неизменной, а максимальная скорость меняется. На этом основании можно сделать вывод, что ингибирование — неконкурентное.

Рассчитаем константу ингибирования для $c_{\beta\text{-изомер}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М по уравнению:

$$K_I = \frac{c_I^0}{v_{\max} / v_{\max, \text{эф}} - 1};$$

$$K_I = \frac{10^{-5}}{5,23 / 4,40 - 1} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

10.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите значения v_{\max} , K_M , и $k_{\text{кат}}$ гидролиза метилового эфира N-ацетил-1-фенилаланина, катализируемого трипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация трипсина равна $1,41 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

$c_s^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$v_0 \cdot 10^6$, моль/(дм ³ с)	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

2. Определите значения кинетических параметров: v_{\max} , K_M , и $k_{\text{кат}}$ гидролиза метилового эфира K-ацетил-1-валина, катализируемого α -химотрипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация фермента равна $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

c_s^0 , моль/дм ³	0,200	0,124	0,091	0,071	0,060
$v_0 \cdot 10^6$, моль/(дм ³ с)	4,57	3,83	3,31	2,93	2,74

3. Реакцию переноса аминокруппы с глутаминовой кислоты на щавелево-уксусную осуществляет фермент трансаминаза. Рассчитайте K_M , и v_{\max} , исходя из приведенных ниже данных:

$c_s^0 \cdot 10^6$, моль/дм ³	0,30	0,50	2,00	4,00	10,00
$v_0 \cdot 10^6$, моль/(дм ³ с)	0,17	0,27	0,65	0,78	0,81

4. При добавлении ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен, максимальная скорость реакции уменьшилась в 5 раз, а K_M не изменилась. Предложите схему ингибирования и рассчитайте K_I , если концентрация ингибитора равнялась $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

5. Из приведенных ниже данных для ферментативной реакции, подчиняющейся схеме и уравнению Михаэлиса–Ментен, определите схему действия ингибитора при его концентрации $c_i^0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Вычислите значения K_M , K_I , и v_{\max} .

$c_s^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	2,0	3,0	4,0	10,0	15,0
$v_0 \cdot 10^6$, г/(дм ³ ч)	139	179	213	313	370
$v_i \cdot 10^6$, г/(дм ³ ч)	88	121	149	257	313

6. Реакция восстановления пирувата лактатдегидрогеназой ингибируется высокими концентрациями субстрата. Определите значения кинетических параметров: K_M , K_{SI} и v_{\max} .

$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,03	0,05	0,50	0,70	3,00	10,00
$v_0 \cdot 10^6$, г/(дм ³ ч)	3,70	4,39	4,9	3,90	1,80	1,10

7. Реакция иодида N-метил-7-цетоксихинолина, катализируемого ацетилхолинэстеразой, ингибируется субстратом с образованием неактивного комплекса ESI. Определите значения кинетических параметров: K_M , K_{SI} и v_{max} .

$c_S^0 \cdot 10^6$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
v_0 , усл.ед.	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08
$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$v_1 \cdot 10^6$, г/(дм ³ ч)	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

8. Определите из приведенных ниже данных тип ингибирования глутаматдегидрогеназы салицилатом, концентрация которого составляет 0,040 моль/дм³ и поддерживается постоянной. Вычислите кинетические параметры и константу диссоциации фермент-ингибиторного комплекса.

$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	1,5	2,0	3,0	4,0	8,0	16
$v_0 \cdot 10^3$, г/(дм ³ мин)	0,21	0,25	0,28	0,33	0,44	0,40
$v_1 \cdot 10^3$, г/(дм ³ мин)	0,08	0,10	0,12	0,13	0,16	0,18

9. Определите из приведенных ниже данных тип ингибирования, константу Михаэлиса, константу диссоциации комплекса «фермент-ингибитор» и величину предельной скорости в реакции окисления N-метилглутамата, катализируемой N-метилглутаматдегидрогеназой в присутствии ингибитора α -кетоглутарата по следующим данным: $c_I^0 = 0$ и $c_I^0 = 3 \cdot 10^3$ моль/дм³.

$c_S^0 \cdot 10^4$, моль/дм ³	1,000	0,625	0,500	0,417	0,264
$v_0 \cdot 10^3$, г/(дм ³ мин)	1,67	1,43	1,33	1,25	1,00
$c_S^0 \cdot 10^4$, моль/дм ³	5,00	1,67	1,00	0,667	0,500
$v_1 \cdot 10^6$, г/(дм ³ мин)	1,56	1,00	0,77	0,57	0,45

10. Пара-нитроанилид N-бензоил-аргинина является одновременно и субстратом, и ингибитором гидролиза, катализируемого протеолитическим ферментом бактериального происхождения. При избыточных концентрациях субстрата образуется неактивный комплекс фермента с двумя молекулами субстрата ES_1 . Используя экспериментальные данные, определите значения K_M , $k_{кат}$ и K_{SI} .

$c_S^0 \cdot 10^6$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$[v/E]_0$, с ⁻¹	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08
$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$[v/E]_0$, с ⁻¹	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

11. α -Кетоглутарат — конкурентный ингибитор реакции окисления N-метил-L-глутамата, катализируемой N-метилглутамат-дегидрогеназой. Определите константу диссоциации комплекса «фермент–ингибитор». Известны данные о влиянии α -кетоглутарата на кинетику окисления N-метил-L-глутамата:

$c_{\alpha\text{-кетоглутарат}}^0 \cdot 10^4$, М	$c_S^0 \cdot 10^4$, М	$v_0 \cdot 10^6$, моль/мин
0	1,00	1,67
	0,625	1,43
	0,500	1,33
	0,417	1,25
	0,264	1,00
0,6	1,67	1,67
	1,00	1,43
	0,625	1,18
	0,500	1,04
	0,330	0,83
3,0	5,00	1,56
	1,67	1,00
	1,00	0,77
	0,667	0,57
	0,500	0,45

12. Определите константы Михаэлиса и значение максимальной скорости (K_M и v_{\max}) всеми возможными методами для реакции гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-валина, катализируемого α -химотрипсином. Известны данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

c_S^0 , М	0,200	0,124	0,124	0,091	0,091	0,071	0,071	0,060	0,060
$v_0 \cdot 10^6$, моль/с	4,57	3,83	3,84	3,33	3,31	2,97	2,93	2,67	2,74

13. Гидролиз ацетинхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой. Число оборотов составляет 25000 с^{-1} . Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

14. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна $0,035 \text{ моль/дм}^3$. Скорость реакции при концентрации субстрата $0,110 \text{ моль/дм}^3$ равна $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ с}$. Рассчитайте максимальную скорость этой реакции.

15. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

$c_s^0 \cdot 10^4, \text{ моль/дм}^3$	100,0	20,0	10,0	5,0	3,3
$v_1 \cdot 10^6, \text{ моль/(дм}^3 \text{ с)}$	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

Определите константу Михаэлиса данной реакции.

16. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ($K_M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$), скорость реакции уменьшилась на 60 %. Концентрация субстрата равна $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, концентрация ингибитора — $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 30 % от исходной, при той же концентрации ингибитора?

17. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ($K_M = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$), скорость реакции уменьшилась на 70 %. Концентрация субстрата равна $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, концентрация ингибитора — $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 35 % от исходной, при той же концентрации ингибитора?

18. Декорбоксилирование β -кетокислот, катализируемое ферментом декорбоксилирования, можно измерить по скорости образования CO_2 . Из данных о начальной скорости процесса, приведенных в таблице, определите константу Михаэлиса–Ментен и максимальную скорость процесса по способу Лайнуивера–Берка.

$c_s^0, \text{ моль/дм}^3$	2,500	1,000	0,714	0,526	0,250
$v_0 \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3 \text{ за 2 мин}$	0,588	0,500	0,417	0,370	0,256

19. Гидролиз сахарозы в присутствии фермента инвертаза регистрируют, измеряя начальную скорость изменения полярометрических (оптическое вращение) показателей при различных начальных концентрациях сахарозы. Реакция обратимо ингибировалась при добавлении мочевины ($c_{\text{моч}} = 2 \text{ моль/дм}^3$).

$c_{0,сах}$, моль/дм ³	0,0292	0,0584	0,0876	0,117	0,175	0,234
v_0 , усл.ед.	0,182	0,265	0,311	0,330	0,372	0,371
v'_0 , усл.ед.	0,083	0,119	0,154	0,167	0,192	0,188

Определите константу Михаэлиса–Ментен и максимальную скорость процесса по способу Лайнуивера–Берка. Оцените влияние мочевины и определите, является ли она конкурентным или неконкурентным ингибитором фермента этой реакции. Определите константу диссоциации комплекса «фермент–ингибитор».

ГЛАВА 11. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Гетерогенные каталитические реакции обычно проводятся с участием твердого катализатора. Реагенты могут находиться как в газообразном, так и в жидком состоянии.

Обычно гетерогенно-каталитические реакции протекают в объеме *монослоя* (взаимодействие нейтральных молекул и активного центра происходит на небольших расстояниях между ними). В этом случае реакционным пространством является этот объем, а скорость реакции пропорциональна количеству молекул на поверхности. Считая, что активные центры катализатора одинаковы, т. е., используя одно значение константы скорости, а также то допущение, что число центров S постоянно или изменяется линейно, для реакции



можно записать следующее кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{dN_A}{V_m dt} = k \frac{N_A}{V_m} \cdot \frac{N_B}{V_m} \cdot \frac{N_K}{V_m}, \quad (11.2)$$

где N_A , N_B , N_K — число адсорбированных молекул А, В и свободных центров катализатора К; V_m — объем монослоя. Введем понятие *степени заполнения* монослоя: $\theta = a/a_m$. θ — отношение числа молекул, адсорбированных на единице поверхности или массы адсорбента, к максимально возможному числу, при полном заполнении монослоя. Примем, что ориентация сложных молекул относительно поверхности в монослое не меняется. В этом случае

$$\theta = a/a_m = \frac{N}{N_m} = \frac{S}{S_m}, \quad (11.3)$$

где S — удельная поверхность адсорбента. Для активных центров катализатора введем аналогичным образом долю свободных центров $\theta = N_K / N_{m,K}$. Выразив поверхностные концентрации веществ через степени заполнения, после подстановки в уравнение скорости получим:

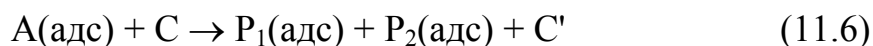
$$v = -\frac{d\theta_A N_{m,A}}{V_m dt} = k\theta_A \frac{N_{m,A}}{V_m} \theta_B \frac{N_{m,B}}{V_m} \theta_0 \frac{N_{m,K}}{V_m}. \quad (11.4)$$

Это уравнение в литературе называется законом действующих поверхностей. Постоянные величины $N_{m,A}$, V_m можно включить в константу k . Тогда скорость гетерогенной каталитической реакции запишется как:

$$v = -\frac{d\theta_A}{dt} = k'\theta_A\theta_B\theta_0. \quad (11.5)$$

В приведенных уравнениях эффективная константа k' всегда имеет размерность обратного времени.

В том случае, если в ходе необратимой реакции число свободных центров уменьшается, например, за счет адсорбции продуктов реакции:



то в выражении для константы равновесия появится отношение числа свободных центров при адсорбции продуктов к числу свободных центров при адсорбции исходных веществ. В таком случае скорость реакции записывают в виде:

$$v = -\frac{d\theta_A}{dt} = k'\theta_A\theta_B\theta_0^{\Delta\nu}, \quad (11.7)$$

где $\Delta\nu > 0$ — изменение числа активных центров. Если каждая молекула занимает только один центр, то $\Delta\nu = \sum_i \nu_i$, т. е. равна сумме стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в реакции (напомним, что исходные вещества имеют отрицательные стехиометрические коэффициенты).

Реакции, протекающие с участием только адсорбированных молекул, называют процессами, имеющими *механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда*. Скорость такой реакции будет иметь предельное значение при полном заполнении поверхности адсорбированными веществами.

В уравнение реакции, протекающей при взаимодействии адсорбированных молекул с молекулами из газовой фазы, кроме θ_i будет входить концентрация (давление) вещества в газовой фазе:

$$v = -\frac{d\theta_A}{dt} = k\theta_{A_1}^{n_1}\theta_{A_2}^{n_2}\dots P_{A_1}^{n_1}P_{A_2}^{n_2}\theta_0^{\Delta\nu}. \quad (11.8)$$

Такие процессы обозначают как имеющие *механизм Ридиела–Или*. В этом случае при увеличении давления вещества В при заданной степени заполнения веществом А (вплоть до 1) скорость реакции будет увеличиваться до предела, соответствующего максимально возможной в объеме реактора концентрации В.

Таким образом, одной из важных стадий каталитического процесса является адсорбция реагирующих молекул на поверхности катализатора.

Для решения кинетических уравнений необходимо задать уравнение, описывающее адсорбцию веществ на поверхности. Обычно адсорбцию на поверхности выражают изотермами.

Изотерма Генри

Это простейшая изотерма:

$$\Gamma = Kp \text{ или } \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = K'p, \quad (11.9)$$

где K — константа распределения, называемая константой Генри; p — равновесное давление, Па (или концентрация, моль/г); Γ — величина адсорбции, моль/г.

Закон Генри выполняется строго только при малых давлениях или концентрациях.

Изотерма Фрейндлиха

$$\theta = \frac{x}{m} = Kc^{1/n} \text{ или } \theta = Kp^{1/n}, \quad (11.10)$$

где x — количество адсорбированного вещества; m — масса адсорбента; K и n — параметры уравнения Фрейндлиха. В зависимости от значения n кривые, отвечающие этому уравнению, могут быть выпуклыми ($n < 1$), линейными ($n = 1$) и вогнутыми ($n > 1$), причем наиболее благоприятны системы с выпуклыми изотермами. Если $n > 1$, то это означает, что адсорбированные молекулы отталкиваются друг от друга. Значения констант K и n возрастают с увеличением температуры кипения адсорбата и уменьшаются с повышением температуры адсорбции.

Для определения постоянных уравнения Фрейндлиха проводят линеаризацию уравнения:

$$\ln \theta = \ln K + (1/n) \ln c. \quad (11.11)$$

Широкое практическое применение изотерма Фрейндлиха находит преимущественно для описания адсорбции из разбавленных растворов на неоднородных поверхностях.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Изотерма адсорбции Лэнгмюра описывает локализованную адсорбцию на однородной поверхности в пределах монослоя при отсутствии взаимодействия между молекулами:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{bp}{1 + bp}, \text{ где } b = b_0 \exp \frac{Q}{RT}, \quad (11.12)$$

где b — адсорбционный коэффициент (константа равновесия); Q — теплота адсорбции в монослое. Строго говоря, поверхность катализатора не может быть однородна, но поскольку обычно реакция идет на небольшом количестве близких по природе центров, то и в этом случае уравнение Лэнгмюра хорошо применимо.

Изотерма Лэнгмюра имеет вид кривой с насыщением. Крутизна начального участка изотермы, при прочих равных условиях, определяется величиной константы равновесия b . В области малых концентраций (или давлений) при $bp \rightarrow 0$ уравнение Лэнгмюра сводится к уравнению Генри, поэтому $b = K$. Большая величина b означает сильную связь молекул сорбата с сорбентом. Предельная величина адсорбции, достигаемая при бесконечном давлении, отвечает завершению покрытия монослоем адсорбата и может быть определена из линейной формы уравнения Лэнгмюра. Из параметров этого линейного уравнения находят Γ_m и b :

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{b\Gamma_m} + \frac{p}{\Gamma_m}. \quad (11.13)$$

Значение Γ_m позволяет вычислить удельную поверхность сорбента:

$$s = \Gamma_m N_{AS0} = N_{AS0} \frac{V_m}{V_0}, \quad (11.14)$$

где N_A — число Авогадро; s_0 — площадь, приходящаяся на одну молекулу сорбата в заполненном монослое. Приблизительно она может быть рассчитана из плотности сорбата в жидком состоянии, более точно — из экспериментального определения адсорбции на образцах с известной величиной поверхности; V_m и V_0 — объем, занимаемый монослоем, и объем, занимаемый одним молекул газом при заданных условиях.

Изотерма Лэнгмюра применима и для случая адсорбции смеси веществ, которые могут адсорбироваться на одних и тех же центрах. Так, адсорбцию бинарной смеси газов А и В можно рассматривать как две параллельные реакции взаимодействия газов со свободной поверхностью. Степень заполнения поверхности, например, компонентом А, будет равна:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}. \quad (11.15)$$

В случае адсорбции с диссоциацией на две частицы скорость адсорбции пропорциональна давлению и квадрату числа свободных центров: $v_a = k_a p [N(1 - \theta)]^2$. Скорость десорбции пропорциональна частоте столкновений атомов на поверхности, т. е. числу занятых обеими частицами центров: $v_d = k_d p (N\theta)^2$.

При достижении равновесия $v_a = v_d$ получим $k_a p [N(1 - \theta)]^2 = k_d p (N\theta)^2$. Откуда уравнение Лэнгмюра для хемосорбции, сопровождающейся диссоциацией молекулы на два фрагмента, каждый из которых занимает один отдельный центр, записывается как

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}}. \quad (11.16)$$

В обратных величинах:

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{(Kp)^{1/2}}. \quad (11.17)$$

Константу равновесия адсорбции находят, строя график в координатах $\frac{1}{\theta} - \frac{1}{p^{1/2}}$. Из тангенса наклона прямой находим:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K^{1/2}}, \quad K = \frac{1}{(\operatorname{tg} \alpha)^2}. \quad (11.18)$$

Уравнение Лэнгмюра и его модификации описывают мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности, которая не осложнена взаимодействием адсорбированных компонентов между собой.

Изотерма БЭТ

Адсорбция на неоднородной поверхности обычно описывается изотермой полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауэр, Эммет и Теллер):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{Cp/p_s}{(1-p/p_s)[1+(C-1)p/p_s]}, \quad (11.19)$$

где Γ_{\max} — емкость монослоя (моль/кг); p — равновесное давление адсорбата (Па), p_s — давление насыщенного пара (Па); C — константа, близкая по смыслу к константе Генри: $C = q \exp(Q - L)$, где q предэкспоненциальный множитель; Q — теплота адсорбции в первом слое, а L — теплота объемной конденсации. Величина $(Q - L)$ называется «чистой» теплотой адсорбции в первом слое. При выводе этого уравнения использованы допущения Лэнгмюра: рассматривается адсорбция на однородной поверхности без учета взаимодействия между молекулами в плоскости слоя, но дополнительно вводится учет «вертикальных» межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбат.

Уравнение БЭТ можно привести к виду прямой линии:

$$\frac{p/p_s}{\Gamma(1-p/p_s)} = \frac{1}{\Gamma_m B} + \frac{B-1}{\Gamma_m B} \cdot \frac{p}{p_s}. \quad (11.20)$$

Константа Γ_{\max} (моль/г) позволяет определить удельную поверхность адсорбента: $s = \Gamma_{\max} N_A s_0$. При расчетах удельной поверхности по адсорбции азота при 77 К в качестве общепринятого стандарта берется $s_0 = 0,162 \text{ нм}^2$, которая впервые была рассчитана Брунауэром и Эмметом по уравнению

$$s_0 = 1,091(M/(N_A \rho))^{2/3}, \quad (11.21)$$

где ρ — плотность адсорбата при температуре опыта; M — молярная масса адсорбата. Кроме того, s_0 для многих адсорбтивов может быть рассчитана по уравнению:

$$s_0 = A/(1 - \varepsilon_s), \quad (11.22)$$

где A — площадь максимальной величины проекции молекулы на плоскость (это условие соответствует максимуму адсорбционного потенциала при дисперсионном взаимодействии); ε_s — величина, которая характеризует плотность упаковки молекул адсорбата на поверхности раздела фаз (обычно она оценивается как $\approx 0,35$).

Изотерма Арановича

В последнее время уравнение БЭТ стали применять также в качестве уравнения локальной изотермы адсорбции при определении функции распределения адсорбционных центров неоднородной поверхности по энергиям адсорбции. Однако использование уравнения БЭТ в таком качестве ограничивается его основным недостатком — неудовлетворительным описанием экспериментальных изотерм сорбции при $p/p_{\max} > 0,35$. В этом случае в качестве локальной изотермы сорбции можно использовать изотерму Арановича. Эта изотерма представляет собой произведение монослойной изотермы Лэнгмюра на множитель $(1-x)^{-0,5}$, учитывающий наличие полимолекулярной адсорбции:

$$G = \frac{G_m kC}{1 + kC} (1-x)^{-0,5}. \quad (11.23)$$

Изотерма Темкина

Изотерма Темкина, так называемая логарифмическая изотерма сорбции, описывает адсорбцию на равномерно неоднородной поверхности сорбента:

$$KC = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]}. \quad (11.24)$$

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций в потоке

При проведении реакции превращения вещества A в продукты в проточном реакторе, в который исходная смесь подается с постоянной скоростью V_0 , обработку результатов проводят, используя *уравнение Фроста*:

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y, \quad (11.25)$$

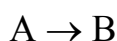
где $\alpha = \frac{k_1 b_1 S}{1 + n + b_2 + \dots + b_i}$, т. е. величина, пропорциональная константе скорости и обозначаемая как эффективная константа скорости. Коэффициент

$$\beta = \frac{n - b_1 + b_2 + \dots + b_i}{1 + n + b_2 + \dots + b_i} = 1 - \frac{1 + b_1}{1 + n + b_2 + \dots + b_i}, \quad (11.26)$$

где n — число молей продуктов, а b — адсорбционные коэффициенты в уравнении Лэнгмюра. В полученном уравнении V_0 и y — измеряемые величины. Экспериментальные данные должны ложиться на прямую в координатах $V_0 \ln \frac{1}{1-y}$ от $V_0 y$. По ее наклону можно определить коэффициент β , а по отсекаемому на оси ординат отрезку — величину эффективной константы скорости α . Преимущество уравнения состоит в том, что изучение кинетики проводят, изменяя скорость подачи исходного вещества.

Порядок реакции и уравнения для констант скоростей гетерогенных каталитических реакций

Мерой активности катализатора считают величину скорости или константы скорости ускоряемой реакции. Порядок гетерогенной каталитической реакции зависит от особенностей сорбции реагентов на поверхности катализатора. Для примера рассмотрим расчет скорости простейшей мономолекулярной гетерогенной каталитической реакции, протекающей в газовой фазе:



Скорость процесса с точки зрения формальной кинетики равна:

$$v = k_s S \theta_A = k \theta_A. \quad (11.27)$$

Поскольку величина каталитически активной поверхности неизвестна, то скорость каталитического процесса относят к массе катализатора, включая S в k ($k = k_s S$).

Пусть зависимость равновесной степени покрытия поверхности катализатора компонентом А описывается изотермой Лэнгмюра:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad (11.28)$$

где b_A и b_B — адсорбционные коэффициенты исходного вещества А и продукта В. Тогда скорость процесса

$$v = \frac{k_1 p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad (11.29)$$

где $k_1 = kb_A$.

Это уравнение позволяет качественно объяснить наблюдаемые на опыте зависимости кинетического порядка реакции от типа химического взаимодействия реагентов на поверхности катализатора.

1. Если адсорбция вещества А слабая ($b_A \ll 1$), а продукты реакции не сорбируются катализатором ($b_B p_B = 0$), то $b_A p_A + b_B p_B \ll 1$, поэтому скорость реакции равна:

$$v = k_1 p_A, \quad (11.30)$$

то есть порядок мономолекулярной реакции равен 1.

2. При сильной адсорбции исходного вещества $b_A p_A \gg 1$, когда продукт реакции В адсорбируется слабо или вообще не адсорбируется, скорость гетерогенной каталитической реакции равна:

$$v = \frac{k_1}{b_A} = k, \quad (11.31)$$

то есть наблюдается нулевой порядок реакции по реагирующему веществу А.

3. При средних значениях адсорбции исходного вещества порядок реакции должен быть дробным.

4. Если образующийся продукт реакции В сильно адсорбируется, а адсорбция вещества А слабая, то $b_B p_B \gg (1 + b_A p_A)$, тогда

$$v = \frac{k_2 p_A}{p_B}, \quad (11.32)$$

где $k_2 = \frac{k_1}{b_B}$. В таких случаях порядок реакции по реагирующему веществу первый, но процесс тормозится образующимися при реакции веществами.

Рассмотрим порядок решения кинетических задач для гетерогенно-каталитических процессов. Пусть на поверхности твердого катализатора протекает химическая реакция первого порядка. Все участники реакции — газы.



Реакция осуществляется в реакторе закрытого типа ($V = \text{const}$).

Случай 1. На поверхности катализатора наблюдается слабая адсорбция только вещества В.

Для решения кинетической задачи запишем два уравнения:

а) скорость реакции на основе обычных представлений о скорости

$$v = -\frac{1}{S} \frac{dm_B}{dt}; \quad (11.34)$$

б) скорость реакции на основе закона действующих поверхностей

$$v = k\theta_B. \quad (11.35)$$

Если m_B^0 — исходное количество молей вещества В, участвующее в реакции, а $(m_B^0 - x)$ — количество молей вещества В к моменту времени t , то

$$\frac{dm_B}{dt} = \frac{d(m_B^0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}. \quad (11.36)$$

Тогда

$$\frac{1}{S} \frac{dx}{dt} = k\theta_B. \quad (11.37)$$

Так как реакция протекает в газовой фазе, продукты реакции не адсорбируются, поэтому степень заполнения поверхности катализатора реагентом можно выразить через уравнение Лэнгмюра:

$$\theta_B = \frac{bp_B}{1 + bp_B}. \quad (11.38)$$

Объединяя (11.37) и (11.38) получим:

$$\frac{1}{S} \frac{dx}{dt} = \frac{kb p_B}{1 + b p_B}. \quad (11.39)$$

Так как адсорбция вещества В — слабая, то $b p_B \ll 1$, поэтому:

$$\frac{1}{S} \frac{dx}{dt} = k b p_B. \quad (11.40)$$

В уравнении (11.40) три переменные величины — t , x и p_B . Так как вся реакция протекает в газовой фазе, то число молей компонента В связано с парциальным давлением этого компонента уравнением Менделеева–Клапейрона:

$$p_B V = (m_B^0 - x) R T, \quad (11.41)$$

где V — объем реактора.

Из уравнения (11.41) можно найти производную $\frac{dx}{dt}$:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{V}{R T} \frac{d p_B}{dt}. \quad (11.42)$$

Уравнение (11.42) подставим в уравнение (11.40), разделим переменные и проинтегрируем полученное уравнение:

$$- \int_{p_B^0}^{p_B} \frac{d p_B}{p_B} = \int_0^t \frac{k b S R T}{V} dt. \quad (11.43)$$

В результате интегрирования получим:

$$\ln \frac{p_B^0}{p_B} = \frac{k b S R T}{V} t. \quad (11.44)$$

Из этого уравнения можно вычислить константу скорости гетерогенной каталитической химической реакции первого порядка в случае слабой адсорбции исходного вещества:

$$k = \frac{V \ln p_B^0 / p_B}{b S R T t}. \quad (11.45)$$

Если параметры реактора остаются постоянными, то уравнение принимает вид обычного уравнения для реакции первого порядка с константой скорости каталитического процесса

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{p_B^0}{p_B}. \quad (11.46)$$

Случай 2. Вещество В адсорбируется умеренно ($0 < b < 1$), продукты реакции не адсорбируются. В этом случае так же справедливо уравнение (11.34). Подставим в это уравнение соотношения (11.38) и (11.42):

$$-\frac{1}{S} \frac{V}{RT} \frac{d p_B}{dt} = \frac{k b p_B}{1 + b p_B}. \quad (11.47)$$

Разделим переменные и проинтегрируем уравнение (11.47):

$$\int \frac{(1 + p_B)}{p_B} d p_B = \int_0^t \frac{k b S R T}{V} dt. \quad (11.48)$$

После интегрирование получим уравнение:

$$\ln \frac{p_B^0}{p_B} + b(p_B^0 - p_B) = \frac{k b S R T}{V} t. \quad (11.49)$$

Из этого уравнения можно вычислить константу скорости гетерогенной каталитической химической реакции первого порядка в случае средней адсорбции исходного вещества:

$$k = \frac{V}{b S R T t} \left[\ln \frac{p_B^0}{p_B} + b(p_B^0 - p_B) \right]. \quad (11.50)$$

Случай 3. Вещество В адсорбируется слабо, вещество G — сильно, вещество R не адсорбируется.

Степень заполнения поверхности катализатора реагентом можно выразить через уравнение, куда войдут характеристики адсорбции исходного вещества и одного из продуктов реакции:

$$\theta_B = \frac{b p_B}{1 + b p_B + b_1 p_G}. \quad (11.51)$$

Учтем, что адсорбция В слабая, а адсорбция G — сильная, тогда

$$\theta_B = \frac{bp_B}{b_1p_G}. \quad (11.52)$$

Подставим (11.52) в (11.37) и учтем, что

$$\frac{p_B}{p_G} = \frac{m_B^0 - x}{gx}, \quad (11.53)$$

тогда

$$\frac{dx}{Sdt} = k \frac{b(m_B^0 - x)}{b'gx}. \quad (11.54)$$

Разделим переменные и проинтегрируем полученное уравнение:

$$\int_0^x \frac{x dx}{m_B^0 - x} = \int_0^t \frac{kSb}{b'g} dt. \quad (11.55)$$

После интегрирования получим уравнение:

$$m_B^0 \ln \frac{m_B^0}{m_B^0 - x} - x = \frac{kSbt}{b'g}. \quad (11.56)$$

Константа скорости данной реакции будет равна:

$$k = \frac{b'g}{Sbt} \left(m_B^0 \ln \frac{m_B^0}{m_B^0 - x} - x \right). \quad (11.57)$$

Встречаются и другие механизмы протекания гетерогенных каталитических реакций.

1. В случае диссоциативной адсорбции уравнение скорости приобретает вид:

$$v = k \frac{\sqrt{b_A p_A}}{1 + \sqrt{b_A p_A} + b_B p_B}. \quad (11.58)$$

Согласно гипотезе о неконкурирующей адсорбции между исходным веществом и продуктом реакции, последнему приписывают адсорбционный коэффициент, равный нулю ($b_B = 0$).

2. Когда в реакции участвуют два исходных вещества (А и В), то выражение для скорости реакции усложняются. Рассмотрим несколько возможных вариантов:

а) если адсорбция является молекулярной и конкурирующей (за активное место на поверхности катализатора), то скорость реакции второго порядка на катализаторе описывается формулой:

$$v = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}; \quad (11.59)$$

б) если адсорбция компонентов реагирующей смеси является неконкурирующей, то уравнение скорости имеет вид:

$$v = k \frac{b_A p_A}{(1 + b_A p_A)} \cdot \frac{b_B p_B}{(1 + b_B p_B)}. \quad (11.60)$$

Эти уравнения будут отличаться, если тот или другой компонент будет адсорбироваться с диссоциацией.

При постоянных концентрациях одного из реагентов (А или В) уравнение (11.60) можно разбить на два:

$$v = k'_{\text{эф}} \frac{b_B p_B}{(1 + b_B p_B)}; \quad (11.61)$$

$$v = k''_{\text{эф}} \frac{b_A p_A}{(1 + b_A p_A)}. \quad (11.62)$$

Уравнение (11.62) [или (11.61)] можно линеаризовать следующим образом:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k''_{\text{эф}}} + \frac{1}{k b_A} \cdot \frac{1}{p_A}. \quad (11.63)$$

Построив график в координатах $\frac{1}{v} - \frac{1}{p_A}$, можно оценить кинетические ($k''_{эф}$) и термодинамические параметры (b_A) реакции, протекающей на катализаторе;

в) в случае, когда катализатор насыщен, что происходит, когда реакция протекает в жидкой фазе, а иногда даже и в газовой фазе при давлениях порядка $1,013 \cdot 10^5$ Па, уравнение для скорости имеет вид:

$$v = k \frac{b_A p_A}{b_A p_A + b_B p_B}, \quad (11.64)$$

которое можно линеаризовать:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k} \cdot \frac{b_B p_B}{b_A p_A}. \quad (11.65)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить порядок гетерогенной каталитической реакции разложения озона на поверхности активированного угля при малых давлениях, если адсорбция озона протекает:

- 1) без диссоциации;
- 2) с диссоциацией на O и O₂;
- 3) с диссоциацией на O + O + O?

Принять, что продукты реакции не адсорбируются активированным углем, а адсорбция озона описывается изотермой Лэнгмюра.

Решение. Скорость гетерогенной каталитической реакции разложения озона равна:

$$v = k\theta_{O_3}.$$

1. Если адсорбция озона протекает без диссоциации, то зависимость степени заполнения поверхности активированного угля озоном равна:

$$\theta_{O_3} = \frac{bp}{1+bp}. \text{ При малых давлениях это уравнение имеет вид: } \theta_{O_3} = bp.$$

Откуда

$$v = kbp_{O_3}^1.$$

Порядок реакции — первый.

2. В случае адсорбции с диссоциацией на две частицы уравнение адсорбции имеет вид: $\theta_{O_3} = \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}}$. При малых давлениях это уравнение имеет вид: $\theta_{O_3} = b^{1/2} p^{1/2}$. Откуда

$$v = kb^{1/2} p_{O_3}^{1/2} = k'p_{O_3}^{1/2}.$$

Порядок реакции равен 1/2.

3. В случае адсорбции с полной диссоциацией озона выражение для степени заполнения активированного угля озоном имеет вид:

$\theta_{O_3} = \frac{(bp)^{1/3}}{1 + (bp)^{1/3}}$. При малых давлениях это уравнение имеет вид: $\theta_{O_3} = b^{1/3} p^{1/3}$. Откуда

$$v = kb^{1/3} p_{O_3}^{1/3} = k'p_{O_3}^{1/3}.$$

Порядок реакции равен 1/3.

Пример 2. При температуре 165 °С исследовалась кинетика окисления монооксида углерода на Со-содержащем цеолите ZSM-5. Установлено, что в реакции окисления участвует кислород, адсорбированный на поверхности катализатора. При увеличении содержания кислорода в реагирующей смеси порядок реакции по кислороду меняется от +1 до

–1. Зависимость отношения $\frac{c_{O_2}}{v}$ от c_{O_2}/c_{CO} имеет вид прямой линии

($y = a + bx$) с постоянными коэффициентами, которые равны:

$a_1 = 1,29 \cdot 10^4$ и $b_1 = 1,16 \cdot 10^3$. Зависимость отношения $\frac{c_{CO}}{v}$ от c_{CO}/c_{O_2}

тоже имеет вид прямой с постоянными коэффициентами, которые равны: $a_2 = 1,04 \cdot 10^3$ и $b_2 = 1,49 \cdot 10^4$.

Рассмотреть возможные механизмы реакции и рассчитать эффективную константу скорости.

Решение

1. Выскажем предположение, что реакция окисления монооксида углерода кислородом протекает по адсорбционному механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда. При условии, что адсорбция O_2 и CO на данном типе катализатора обратима, кинетическую схему каталитической реакции можно представить уравнениями:



где Z — активный участок на поверхности катализатора.

В соответствии с представленным механизмом реакции, скорость реакции окисления монооксида углерода кислородом равна:

$$v = k_3 \theta_{CO} \theta_{O_2}^{1/2} = \frac{k_3 K_2 c_{CO} \sqrt{K_1 c_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 c_{O_2}} + K_2 c_{CO})^2}. \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что при увеличении концентрации кислорода порядок реакции меняется от $-0,5$ до $+0,5$, что не отвечает экспериментальным данным. Поэтому кинетика данной реакции не может быть описана по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда.

2. Рассмотрим случай, когда реакция окисления монооксида углерода кислородом протекает по ударному механизму Ридиела–Или. В этом случае взаимодействие газа CO может происходить как с атомарной (ZO), так и с молекулярной (ZO_2) формами сорбированного на катализаторе кислорода. В этом случае кинетическую схему каталитической реакции можно представить уравнениями:



где Z — активный участок на поверхности катализатора.

Скорость реакции по заданной кинетической схеме будет равна:

$$v = \frac{2k_1k_2c_{\text{CO}}c_{\text{O}_2}}{k_2c_{\text{CO}} + \frac{k_1}{k_3}(k_1 + k_3)c_{\text{O}_2}} = \frac{2k_1k_{\text{эф}}c_{\text{CO}}c_{\text{O}_2}}{k_{\text{эф}}c_{\text{CO}} + k_1c_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

где $k_{\text{эф}} = \frac{k_2k_3}{k_2 + k_3}$. $k_{\text{эф}}$ соответствует наиболее медленной из рассматриваемых стадий (второй и третьей): при $k_2 \gg k_3$, $k_{\text{эф}} = k_3$; при $k_2 \ll k_3$, $k_{\text{эф}} = k_2$.

В линеаризованной форме уравнение (2) можно разделить на два уравнения:

$$\frac{c_{\text{O}_2}}{v} = \frac{1}{2k_1} + \frac{1}{2k_{\text{эф}}} \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{CO}}} \quad \text{или} \quad y_1 = a_1 + b_1x, \quad (3)$$

где $a_1 = 1,29 \cdot 10^4$ и $b_1 = 1,16 \cdot 10^3$.

$$\frac{c_{\text{CO}}}{v} = \frac{1}{2k_{\text{эф}}} + \frac{1}{2k_1} \frac{c_{\text{CO}}}{c_{\text{O}_2}} \quad \text{или} \quad y_2 = a_2 + b_2x, \quad (4)$$

где $a_2 = 1,04 \cdot 10^3$ и $b_2 = 1,49 \cdot 10^4$.

Полученные экспериментальные данные подтверждают тот факт, что процесс окисления монооксида углерода хемосорбированным кислородом отвечает механизму Ридиела–Или.

Уравнения (3) и (4) позволяют найти значения констант скоростей.

Из первого опыта:

$$k_1 = \frac{1}{2a_1} = \frac{1}{2 \cdot 1,29 \cdot 10^4} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{с г}[\text{кат.}]);$$

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{2b_1} = \frac{1}{2 \cdot 1,16 \cdot 10^3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{с г}[\text{кат.}]).$$

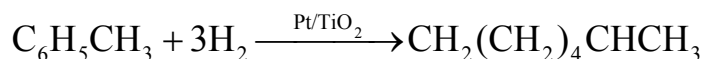
Из второго опыта:

$$k_1 = \frac{1}{2a_2} = \frac{1}{2 \cdot 1,49 \cdot 10^4} = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{с г}[\text{кат.}]);$$

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{2b_2} = \frac{1}{2 \cdot 1,04 \cdot 10^3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{с г}[\text{кат.}]).$$

Средние значения констант скоростей реакций будут равны: $k_1 = 3,61 \cdot 10^{-5}$ дм³/(с г[кат.]) и $k_{\text{эф}} = 4,3 \cdot 10^{-4}$ дм³/(с г[кат.]).

Пример 3. Изучалась кинетика гидрирования толуола на катализаторе Pt/SiO₂:



Реакция протекает в интервале средних заполнений поверхности катализатора толуолом. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является присоединение второй молекулы водорода к толуолу.

$p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} \cdot 10^{-3}$, Па	2,0	5,0	7,5	9,0	3,0	6,0	9,0	11,0
$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-4}$, Па	6,0	6,0	6,0	6,0	8,0	8,0	8,0	8,0
$v_{\text{эксп}} \cdot 10^3$, моль/(ч г[кат.])	12,7	21,7	24,8	25,7	19,8	29,3	33,9	35,4

Используя экспериментальные данные, покажите, что скорость процесса может быть описана уравнением:

$$v = k_{\text{эф}} \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} + b_1 p_{\text{H}_2} + b_2 p_{\text{C}_6\text{H}_6}}$$

Определите постоянные в кинетическом уравнении.

Решение. Данное уравнение для скорости реакции можно преобразовать в уравнение прямой линии только в том случае, если давление водорода постоянно. Как следует из таблицы, при проведении реакции гидрирования толуола давление водорода, при изменении давления толуола, не изменялось.

Преобразовав данное уравнение, получаем уравнение прямой линии:

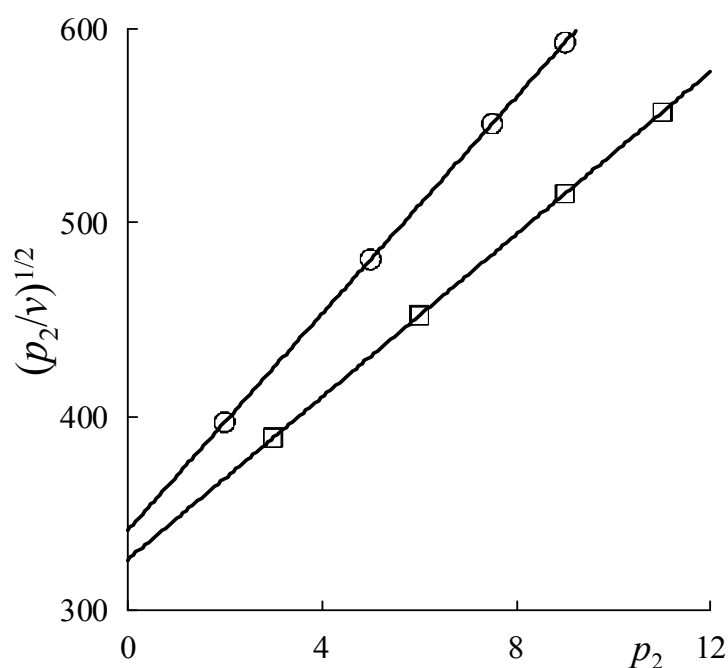
$$\sqrt{\frac{p_2}{W}} = \frac{1 + b_1 \sqrt{p_1}}{\sqrt{k_{\text{эф}} \sqrt{p_1}}} + \frac{b_2}{\sqrt{k_{\text{эф}} p_1}} p_2,$$

где p_1 и p_2 — давление водорода и толуола соответственно.

Если построить график в координатах $\sqrt{p_2/v} - p_2$, то для двух серий опытов с разными постоянными значениями p_1 получим две прямые линии. По отрезкам, отсекаемым на оси ординат можно определить значения b_1 и $k_{\text{эф}}$, по тангенсу угла наклона прямой — b_2 .

Рассчитаем $\sqrt{p_2/\nu}$ и построим график.

$p_{C_6H_5CH_3} \cdot 10^{-3}$, Па	$p_{H_2} \cdot 10^{-4}$, Па	$\nu_{\text{эксп}} \cdot 10^3$, моль/(ч г[кат.])	$\sqrt{p_2/\nu}$
2,0	6,0	12,7	397
5,0	6,0	21,7	481
7,5	6,0	24,8	551
9,0	6,0	25,7	593
3,0	8,0	19,8	389
6,0	8,0	29,3	452
9,0	8,0	33,9	515
11,0	8,0	35,4	557



Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен: $\frac{1+b_1\sqrt{p_1}}{\sqrt{k_{\text{эф}}}\sqrt{p_1}}$. Для давления

$p_1 = 6 \cdot 10^4$ Па отрезок равен 340, а для давления $p_1 = 8 \cdot 10^4$ Па — 327. Тогда

$$\frac{1+b_1\sqrt{6 \cdot 10^4}}{340 \cdot \sqrt{6 \cdot 10^4}} = \frac{1+b_1\sqrt{8 \cdot 10^4}}{327 \cdot \sqrt{8 \cdot 10^4}}.$$

Решив это уравнение, получим $b_1 = 10^{-2}$; $k_{\text{эф}} = 1,714 \cdot 10^{-9}$.

Тангенс угла наклона равен 0,028. Тогда $b_2 = 6,95 \cdot 10^{-2}$.

Ответ. $k_{эф} = 1,714 \cdot 10^{-9}$ моль/(ч Па^{1,5} г[кат.]), $b_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ Па^{-0,5}; $b_2 = 6,95 \cdot 10^{-2}$ Па^{-0,5}.

Пример 4. Исследовалась кинетика процесса разложения SbH₃ на катализаторе из Sb при 25 °С. Давление SbH₃ в реакторе менялось во времени следующим образом:

$p_{\text{SbH}_3} \cdot 10^{-2}$, Па	1,013	0,740	0,516	0,331	0,191	0,074
t , мин	0	2	4	7	10	16

Считая, что SbH₃ сорбируется на катализаторе умеренно ($b = 1,824 \cdot 10^{-5}$ Па), а продукты разложения не сорбируются совсем, рассчитать константу скорости данного процесса.

Решение. Скорость процесса зависит от степени заполнения катализатора сорбентом:

$$v = \frac{dp_{\text{SbH}_3}}{dt} = k' \theta_{\text{SbH}_3} = \frac{k' b p_{\text{SbH}_3}}{1 + b p_{\text{SbH}_3}},$$

где b — адсорбционная константа Лэнгмюра.

Для средней адсорбции исходного вещества константа скорости процесса может быть рассчитана по уравнению (11.45):

$$k = \frac{1}{t} \left(\ln \frac{p_{\text{SbH}_3}^0}{p_{\text{SbH}_3}} + b(p_{\text{SbH}_3}^0 - p_{\text{SbH}_3}) \right),$$

где $k = \frac{k' b S R T}{V}$.

Подсчитаем значения констант в различные моменты времени протекания реакции.

$$k_1 = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,740 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,740) \cdot 10^{-3} \right) = 0,157 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{4} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,516 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,516) \cdot 10^{-3} \right) = 0,169 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{1}{7} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,331 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,331) \cdot 10^{-3} \right) = 0,160 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{1}{10} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,191 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,191) \cdot 10^{-3} \right) = 0,167 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_5 = \frac{1}{16} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,074 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,074) \cdot 10^{-3} \right) = 0,156 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{\text{ср}} = 0,162 \text{ мин}^{-1}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Изучалась реакция каталитического разложения муравьиной кислоты на тонких пленках золота при температуре 22 °С. Схема реакции предполагает, что адсорбция муравьиной кислоты протекает быстро, продукты реакции на золоте не сорбируются. Лимитирующей стадией процесса является химическая реакция разложения муравьиной кислоты:

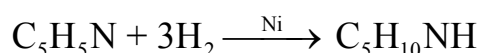


Скорость разложения муравьиной кислоты изучали по изменению давления водорода; CO_2 из газовой смеси удалялась вымораживанием. Получены данные зависимости давления водорода от времени разложения при различных концентрациях муравьиной кислоты.

$p_{\text{НСООН}}^0 = 2,32 \text{ Па}$		$p_{\text{НСООН}}^0 = 2,63 \text{ Па}$	
$t, \text{ мин}$	$p_{\text{H}_2}, \text{ Па}$	$t, \text{ мин}$	$p_{\text{H}_2}, \text{ Па}$
10	0,48	10	0,56
20	0,85	20	1,0
40	1,43	40	1,6
60	1,77	60	2,0

Определите порядок реакции разложения муравьиной кислоты и рассчитайте эффективную константу скорости реакции, учитывая, что адсорбция муравьиной кислоты слабая.

2. Исследовался процесс гидрирования пиридина (Р) в пиперидин (R):



Реакция проводилась при температуре 200 °С и общем давлении $6,67 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Как видно из уравнения реакции, текущая концентрация исходного вещества и продукта реакции равна начальной концентрации

пиридина, то есть $c_0 = c_p + c_R$, где c_p и c_R — текущие концентрации пиридина и пиперидина соответственно. В качестве катализатора был выбран никель Ренея массой 2 г. Экспериментально установлено, что скорость процесса зависит как от концентрации пиридина, так и от концентрации образующегося в реакции пиперидина и может быть выражена формулой:

$$v = k \frac{b_R c_R}{b_R c_R + b_P c_P}$$

Скорость реакции, определяли по объему поглощенного водорода (см^3) и контролировали измерением показателя преломления смеси. Получены следующие данные:

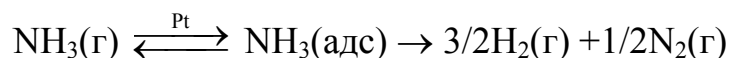
$v \cdot 10^2$, моль[H_2]/мин(г[кат.])	2,3	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,2	0,95
c_0/c_R	1,00	1,10	1,20	1,35	1,55	1,75	2,10	2,56
c_P/c_R	—	0,10	0,20	0,35	0,55	0,78	1,10	1,56

Используя экспериментальные данные, определите константу скорости реакции и отношение адсорбционных констант $\frac{b_P}{b_R}$.

3. Изучалась реакция диссоциации аммиака на платине при температуре 1138°C и начальном давлении аммиака $1,5 \cdot 10^4$ Па. Скорость реакции изменялась при изменении давления водорода следующим образом:

$-\Delta p_{\text{NH}_3} / \Delta t$, Н/($\text{м}^2 \text{с}$)	36,66	10,56	1,94
$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-2}$, Па	66,66	133,32	199,98

Рассчитайте константу скорости реакции



предполагая, что водород после его образования сильно адсорбируется на платине.

4. Экспериментально установлено, что стадией, определяющей скорость процесса каталитической дегидратации бутанола-1, является химическая реакция, которая протекает на поверхности катализатора. Реакция проводится при высоких давлениях бутанола. Начальная скорость этого процесса описывается уравнением:

$$v_0 = \frac{kKf}{(1 + Kf)^2} \text{ кмоль/((кг[кат.]) ч)},$$

где f — фугитивность бутанола-1; k — константа скорости реакции; K — константа адсорбционного равновесия. Используя опытные данные, приведенные в таблице, найти численные значения констант k и K .

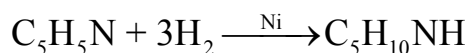
№	v_0 , кмоль/(кг[кат.] ч)	$p \cdot 10^{-5}$, Па	f/p
1	0,27	15	1,00
2	0,51	465	0,88
3	0,76	915	0,74
4	0,76	3845	0,46
5	0,52	7315	0,43

5. Исследовалась кинетика процесса разложения N_2O на золотом катализаторе при $900^\circ C$. Получены следующие данные:

$p_{N_2O} \cdot 10^{-5}$, Па	0,267	0,181	0,093	0,059
t , с	0	1800	4800	7200

Известно, что N_2O слабо сорбируется на Au, а продукты разложения не сорбируются совсем. Рассчитайте константу скорости данного процесса.

6. Исследовался процесс гидрирования пиридина (P) в пиперидин (R) на никеле Ренея:



Глубину реакции, известную из объема поглощенного водорода ($см^3$), контролировали измерением показателя преломления смеси. Реакция проводилась при различных температурах. Экспериментально установлено, что скорость реакции зависит как от концентрации пиридина, так и от концентрации образующегося в реакции пиперидина и может быть выражена формулой:

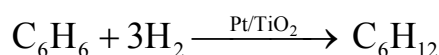
$$v = k \frac{b_R c_R}{b_R c_R + b_P c_P}.$$

Скорость реакции определяли по объему поглощенного водорода ($см^3$) и контролировали измерением показателя преломления смеси. Получены следующие данные:

$v \cdot 10^2$, моль[Н ₂]/мин(г[кат.])	2,3	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,2	0,95
c_0/c_R	1,0	1,1	1,2	1,35	1,55	1,75	2,10	2,56
c_P/c_R	—	0,1	0,2	0,35	0,55	0,78	1,10	1,56

Используя экспериментальные данные, определите константу скорости реакции и отношение адсорбционных констант $\frac{b_P}{b_R}$. Оцените разность теплот адсорбции пиридина и пиперидина на поверхности катализатора.

7. Изучалась кинетика гидрирования бензола на катализаторе Pt/TiO₂:



Реакция протекает в интервале средних заполнений поверхности катализатора бензолом. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является присоединение первой молекулы водорода к бензолу.

Степень превращения бензола	$p_{C_6H_6} \cdot 10^{-3}$, Па	$p_{H_2} \cdot 10^{-5}$, Па	$v \cdot 10^2$, моль/(ч г[кат.])
0,61	4,5	0,31	1,15
0,33	7,6	0,31	1,47
0,18	8,7	0,31	1,55
0,40	6,1	0,55	1,89
0,34	7,2	0,55	2,05
0,24	8,7	0,54	2,24
0,50	6,1	0,89	2,45
0,35	9,0	0,87	3,06
0,22	10,3	0,88	3,30

Используя экспериментальные данные, покажите, что скорость процесса может быть описана уравнением:

$$v = k_{эф} \frac{p_{H_2}^2 p_{C_6H_6}}{(p_{H_2}^{1/2} + b_1 p_{H_2} + b_2 p_{C_6H_6})^2}$$

Определите постоянные в кинетическом уравнении.

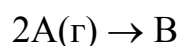
8. Изучался процесс разложения закиси азота на платине при 750 °С. Установлено, что образующийся при диссоциации кислород сильно адсорбируется и ингибирует процесс разложения, поэтому скорость процесса разложения можно выразить уравнением:

$$-d \frac{dp}{dt} = \frac{kp_{N_2O}}{1 + Kp_{O_2}}$$

Используя приведенные ниже данные, определите константу скорости реакции разложения (k) и адсорбционную константу (K) кислорода на платине.

t, c	0	315	750	1400	2250	3450	5150
$p_{N_2O} \cdot 10^{-4}, Pa$	1,27	1,13	1,00	0,87	0,73	0,60	0,47

9. Химическая реакция протекает на поверхности катализатора Pt/SiO₂:

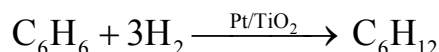


Продукты реакции не адсорбируются на поверхности катализатора. Измерена скорость реакции при изменении давления вещества А. Получены следующие данные.

$v_0, \text{ моль/ч}$	58,50	47,50	35,50	24,35	13,90	4,96
$p \cdot 10^{-2}, Pa$	1,600	1,333	1,066	0,800	0,533	0,267

Запишите уравнение для скорости данной реакции, учитывая диссоциативный характер сорбции. Оцените значение адсорбционной постоянной (b_A) и значение константы скорости реакции.

10. Изучалась кинетика гидрирования бензола на катализаторе Pt/TiO₂:



Реакция протекает в интервале средних заполнений поверхности катализатора бензолом. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является присоединение первой молекулы водорода к бензолу.

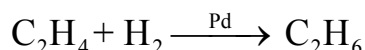
$p_{C_6H_6} \cdot 10^{-3}, Pa$	8,6	9,8	11,1	5,5	8,7	9,9
$p_{H_2} \cdot 10^{-5}, Pa$	0,30	0,30	0,30	5,3	5,3	5,3
$v \cdot 10^2, \text{ моль/(ч г[кат.])}$	1,51	1,56	1,6	1,82	2,35	2,50

Используя экспериментальные данные, покажите, что скорость процесса может быть описана уравнением:

$$v = k_{\text{эф}} \frac{p_{H_2}^2 p_{C_6H_6}}{(p_{H_2}^{1/2} + b_1 p_{H_2} + b_2 p_{C_6H_6})^2}$$

Определите постоянные в кинетическом уравнении.

11. Скорость реакции гидрирования этилена



проводилась с использованием палладиевого катализатора ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 240$ мг) и изучалась по зависимости начальных скоростей реакций от концентрации реагентов. Получены следующие данные:

Серия I: $p_{\text{E}}^0 = 3,55 \cdot 10^4$ Па, p_{H}^0 — переменное		Серия II: $p_{\text{H}}^0 = 1,80 \cdot 10^4$ Па, p_{E}^0 — переменное	
$p_{\text{H}}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(ч·г[кат.])	$p_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(ч·г[кат.])
0,89	0,9	0,85	1,5
1,80	1,9	1,80	1,8
2,68	2,4	2,67	1,9
3,55	3,0	4,00	1,95
4,41	3,45	5,30	2,0
5,27	4,0		

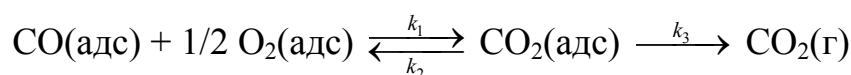
Серия III: Общее давление $p = 7,2 \cdot 10^4$ Па

$p_{\text{E}}^0 / p_{\text{H}}^0$ — переменное

$p_{\text{H}}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$p_{\text{E}}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(ч·г[кат.])
0,90	6,30	1,20
1,80	5,40	2,00
2,70	4,50	2,85
3,60	3,60	3,38
4,50	2,70	3,68
6,30	0,90	3,90

Установлено, что адсорбция этилена и водорода не конкурирующая, продукты реакции на данном катализаторе не адсорбируются. Определите адсорбционную константу для водорода и этилена, а также константу скорости реакции гидрирования этилена на палладиевом катализаторе.

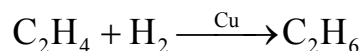
12. Каталитическое окисление CO на однородной поверхности Pd протекает следующим образом:



Равновесие на поверхности устанавливается быстро. Вторая стадия — медленная. Используя уравнение Ленгмюра для многокомпонентной адсорбции, выведите формулу для зависимости скорости реак-

ции образования газообразного CO_2 от парциальных давлений всех участников реакции.

13. Гидрирование этилена на поверхности меди



характеризуется эффективной энергией активации 40 кДж/моль. В условиях эксперимента водород адсорбируется на поверхности меди слабо, а этилен — сильно. Слабо адсорбируется и этан. Тепловые эффекты адсорбции водорода и этилена равны, соответственно, -45 и -68 кДж/моль. Какова истинная энергия активации реакции адсорбированных на поверхности меди этилена и водорода?

14. Двуокись азота разлагается на поверхности катализатора из платины. Опытные данные, полученные при 741°C , приведены ниже:

$t, \text{с}$	315	750	1400	2250	3450	5150
$p_{\text{O}_2} \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	1,33	2,67	4,00	5,33	6,67	8,00
$p_{\text{NO}_2} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1,13	1,00	0,87	0,73	0,60	0,47
$1/v, \text{с г[кат.]/Па}$	0,20	0,42	0,55	0,73	1,07	1,47

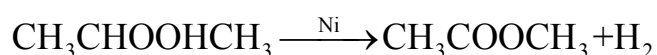
Кислород, а возможно и двуокись азота адсорбируются на поверхности платины. Определите, каким из двух уравнений:

$$-\frac{d p_{\text{NO}_2}}{dt} = \frac{k b_{\text{NO}_2} p_{\text{NO}_2}}{1 + b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + b_{\text{NO}_2} p_{\text{NO}_2}} = \frac{k_{\text{эф}} p_{\text{NO}_2}}{1 + b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + b_{\text{NO}_2} p_{\text{NO}_2}}; \quad (1)$$

$$-\frac{d p_{\text{NO}_2}}{dt} = \frac{k_{\text{эф}} p_{\text{NO}_2}}{1 + b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}. \quad (2)$$

описывается скорость этой реакции. Оцените константу скорости и адсорбционные константы. Для упрощения расчетов приведите уравнения (1) и (2) к виду прямой линии. Проанализируйте полученный результат.

15. Изучался процесс дегидрирования изопропилового спирта на никеле Ренея:



Начальная концентрация изопропилового спирта равна $13,1$ моль/дм³. Реакция проводится в жидкости при температуре ее кипения ($82,5^\circ\text{C}$), в результате чего водород, который удаляется по мере образования, не

влияет на термодинамику или кинетику реакции. Экспериментально установлено, что скорость процесса зависит как от концентрации изопропилового спирта, так и от концентрации образующегося в реакции кетона и может быть выражена формулой:

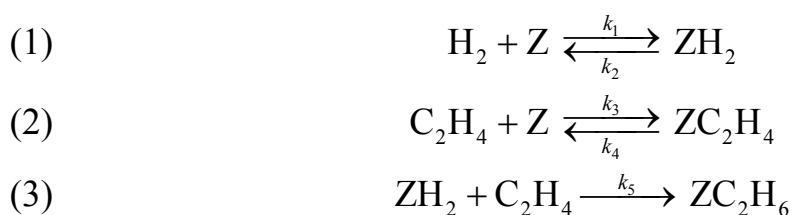
$$v = k \frac{b_R c_R}{b_R c_R + b_P c_P},$$

где индексы R и P относятся, соответственно, к спирту и кетону. Скорость реакции определяли по объему выделенного водорода (см³) за время протекания реакции на 1 г катализатора. Получены следующие данные:

$v, \text{ см}^3/(\text{мин г}[\text{кат.}])$	6,63	5,24	4,36	3,67	3,49	3,32	3,06	2,97	2,80
$c_R, \text{ моль/дм}^3$	12,96	12,91	12,85	12,81	12,79	12,76	12,74	12,71	12,69
$c_P, \text{ моль/дм}^3$	0,139	0,186	0,248	0,286	0,314	0,339	0,364	0,386	0,414

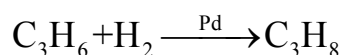
Используя экспериментальные данные, определите константу скорости реакции и отношение адсорбционных констант $\frac{b_P}{b_R}$.

16. Гидрирование этилена на металлах описывается уравнением первого порядка по H₂ и нулевого по C₂H₄. Показано, что в условиях опытов теплота адсорбции C₂H₄ велика и поверхность заполнена C₂H₄ почти полностью. На основании этого предположили, что скорость гидрирования определяется взаимодействием адсорбированного водорода и этилена из газовой фазы. Схему процесса можно представить уравнениями:



где Z — активное место на поверхности катализатора. Выведите кинетическое уравнение, согласующееся с результатами опытов.

17. Скорость реакции гидрирования пропилена



на палладиевом катализаторе ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 240$ мг) изучалась по зависимости начальных скоростей реакций от концентрации реагентов. Получены следующие данные:

Серия I: $p_{\text{II}}^0 = 2,67 \cdot 10^4$ Па, p_{H}^0 — переменное		Серия II: $p_{\text{H}}^0 = 2,67 \cdot 10^4$ Па, p_{II}^0 — переменное	
$p_{\text{H}}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(ч·г[кат.])	$p_{\text{II}}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(ч·г[кат.])
0,80	1,05	0,88	1,58
1,20	1,43	1,29	1,95
1,75	1,95	1,70	2,25
2,20	2,25	2,67	2,63
2,67	2,63	4,43	2,93
3,60	3,15	6,23	3,15
4,50	3,68		
5,44	4,05		
6,36	4,43		

Серия III: Общее давление $p = 7,2 \cdot 10^4$ Па

$p_{\text{H}}^0 / p_{\text{II}}^0$ — переменное

$p_{\text{H}}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$p_{\text{II}}^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(ч·г[кат.])
0,90	6,30	2,33
1,77	5,40	4,13
2,70	4,50	5,40
3,60	3,60	6,15
4,50	2,70	6,45
5,40	1,80	6,15
5,83	1,37	5,56
6,33	0,87	5,03
6,73	0,47	2,48

Установлено, что адсорбция этилена и водорода — не конкурирующие реакции, продукты реакции на данном катализаторе не адсорбируются. Определите адсорбционную константу для водорода и этилена, а так же константу скорости реакции гидрирования этилена на палладиевом катализаторе.

18. Для реакции дегидратации этанола в реакторе идеального вытеснения при 425°C на алюмосиликате, приводящей к образованию воды, этилена и эфира, были измерены степени превращения (y) при изменении скорости подачи этанола V_0 , моль/(см³ мин).

v_0 , моль/(см ³ мин)	0,33	0,37	0,60	0,90	1,90	2,04	2,85	2,90	4,70
y	0,88	0,85	0,68	0,61	0,44	0,46	0,35	0,35	0,24

Обратные реакции в данных условиях характеризуются положительным изменением ΔG , поэтому данную реакцию можно считать односторонней необратимой реакцией. Используя уравнение Фроста для необратимой реакции первого порядка

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y,$$

оцените эффективную константу скорости.

19. Кинетика синтеза аммиака на железном катализаторе описывается уравнением *Темкина–Пыжова*:

$$v = k'_{\text{адс}} p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\beta - k'_{\text{дис}} \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^\beta,$$

в котором β обычно $\approx 0,5$. Вывод уравнения проведен в следующих предположениях: диссоциативная адсорбция азота является лимитирующей стадией; адсорбция NH_3 и других N-содержащих соединений пренебрежимо мала; энергии активации адсорбции и десорбции азота линейно уменьшаются с ростом степени заполнения; скорость адсорбции задана уравнением *Еловича*:

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p_{\text{N}_2} e^{-c\theta_{\text{N}}}.$$

Скорость десорбции $v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} e^{-h\theta_{\text{N}}}$, где c и h — постоянные величины, θ_{N} — степень заполнения поверхности атомами азота.

Выведите кинетическое уравнение и покажите, что в области малых давлений скорость образования NH_3 при изменении отношения H_2/N_2 имеет максимум.

ОТВЕТЫ

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 1

1. 1,5; нет; нет.

$$2. 2; \nu = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dt} = \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt}.$$

$$3. n_{\text{CO}} = 2; n_{\text{O}_2} = 1; 3; \nu = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{CO}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt}.$$

$$4. n_{\text{A}} = 2; 2; \nu = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dc_{\text{B}}}{dt} = \frac{dc_{\text{C}}}{dt}.$$

$$5. n_{\text{A}} = 2; n_{\text{B}} = 1; 3; \nu = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{B}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{C}}}{dt} = \frac{dc_{\text{D}}}{dt} = \frac{dc_{\text{E}}}{dt}.$$

$$6. n_{\text{A}} = 1; n_{\text{B}} = 1; 2; \nu = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{B}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{C}}}{dt} = \frac{dc_{\text{D}}}{dt}.$$

$$7. \nu = kc_{\text{CH}_3\text{NC}}; \nu = kc_{\text{CH}_3\text{NC}}^2.$$

$$8. \nu = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = -\frac{RT}{2} \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}_5}}{Vdt} = -\frac{RT}{2} \frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt}.$$

$$9. \nu = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{CrO}_4^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{H}^+}}{dt};$$

$$\text{pH} = -\lg\left(2\left(c_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}\right)\right).$$

$$10. [k] = \text{дм}^6/(\text{моль}^2 \text{ с}) = 2,76 \cdot 10^{-42} \text{ см}^6/\text{с}.$$

$$11. [k] = \text{дм}^3/(\text{моль с}) = 1,66 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/\text{с}.$$

14. а) 1; б) 2.

15. Прямой в 3 раза; обратной в 9 раз.

19. 5,95.

20. 0,599 атм; 2,20 атм.

$$21. [k] = \text{моль}/(\text{дм}^3 \text{ с}) = 6,02 \cdot 10^{-20} \text{ 1}/(\text{см}^3 \text{ с}).$$

$$22. \nu = -\frac{r_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = r_{\text{O}_2} = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}}}{2}.$$

$$23. 9,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ мин}).$$

$$24. n_{\text{CH}_4} = 2; n_{\text{H}_2} = -3; -1.$$

$$25. 1,065 \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с}); 1,704 \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с}).$$

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 2

Кинетика односторонних реакций в закрытых системах

1. $k = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ лет}^{-1}$; $t = 5,29 \cdot 10^3 \text{ лет}$.
2. $k = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $\nu = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с})$.
3. $t_{1/2} = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ с}$.
4. $k = 0,13 \text{ лет}^{-1}$; $t_{1/2} = 2,21 \text{ года}$.
5. $k = 0,0505 \text{ мин}^{-1}$.
6. $t_{1/2} = 51149 \text{ мин}$.
7. $c_0 = 6,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{дм}^3$.
9. $\nu_0 = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с})$.
11. $k = 0,01 \text{ час}^{-1}$; $t_{1/2} = 69,3 \text{ часа}$.
12. $k = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.
15. $k = 0,75 \text{ дм}^3/(\text{моль час})$; $t = 23,9 \text{ час}$.
16. $t = 40 \text{ мин}$.
17. $t_{1/2} = 14,6 \text{ с}$; $t = 20,3 \text{ час}$ (24 часа 5 мин).
19. 78,4 кПа; 147 кПа.
21. $p = 0,503 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $p_{\text{общ}} = 0,795 \cdot 10^5 \text{ Па}$.
22. $t_{1/2} = 569,7 \text{ с}$.
23. $t = 24,6 \text{ часа}$.
24. $c = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{дм}^3$; $t_{1/2} = 909 \text{ с}$.
25. $t = 77,76 \text{ мин}$.

Кинетика реакций в открытых системах

1. Степень превращения N_2O_5 $\alpha = 0,28$. Расход по NO_2 составит:
 $G_{\text{NO}_2} = 2\alpha n_1^0 = 1,68 \text{ моль}/\text{с}$.
2. $c_{\text{эГ}} = 0,002 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; $\alpha = 0,668$.
3. $c_{\text{A(ст)}} = 0,0125 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; $\Delta c = 10,7 \%$.
4. $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.
5. $V = 1,33 \text{ м}^3$.
6. $\alpha = 0,333$.
7. 485 раз.
8. $k = 16,66 \text{ с}^{-1}$, $t = 0,072 \text{ с}$.
9. $k = 5 \text{ дм}^3/\text{моль с}$.
10. $c_{\text{R}} = 1,74 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, $G = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}/\text{с}$.
11. $c_{\text{A}} = 0,77 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, $G_{\text{A}} = 7,7 \text{ кмоль}/\text{с}$.
12. $k = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

13. $\alpha_2 = 0,393$.
14. $G_B = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 3,681 = 3,681 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с.
15. $\alpha = 0,566$.
16. $G_R = 1,19 \cdot 10^{-5}$ кмоль/с.
17. $\bar{t} = 200$ с.
18. $\bar{t} = 40$ с.
19. $\alpha = 0,71$.
20. $G_C = 2,56 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с.
21. $V = 0,944$ м³.
22. $\alpha = 0,74$, $\alpha = 0,94$.
23. $G_A = G_B = 3,26 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с.
24. $G_A = G_B = 1,338 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с.
25. Для реактора идеального смешения $\alpha_A = 0,584$, $\alpha_B = 0,712$; для реактора идеального вытеснения $\alpha_A = 0,748$, $\alpha_B = 0,914$.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 3

Интегральные методы определения порядка химической реакции

1. $n = 3$; $k = 6,58 \cdot 10^{-11}$ дм⁶/(моль² с).
2. $n = 1$; $k = 0,0268$ с⁻¹; $t_{1/4} = 51$ с.
3. $n = 3$; $k = 2,9 \cdot 10^{-11}$ (Па)⁻² с⁻¹.
4. $n = 2$; $k_{\text{ср}} = 0,090$ дм³/(моль мин).
5. $n = 2$; $k_{\text{ср}} = 0,0146$ дм³/(моль мин).
6. $n = 0$; $k = 1,58$ Па с⁻¹.
7. $n = 1$; $k = 0,00141$ мин⁻¹.
8. $n = 2$; $k = 8,56 \cdot 10^{-2}$ дм³/(моль мин).
9. $n = 2$; $k = 0,033$ дм³/(моль мин).
11. $n = 2$; $k = 11,7$ дм³/(моль мин).
12. $n = 2$; $k = 3,06 \cdot 10^{-3}$ дм³/(моль мин).
13. $n = 1$; $k = 0,058$ мин⁻¹; $t_{1/4} = 5974$ мин.
14. $n = 2$; $k = 0,0614$ дм³/(моль мин).
15. $n = 1$; $k = 0,026$ мин⁻¹.
16. $n = 1$.
17. $n = 2$; $k_{\text{ср}} = 2,45 \cdot 10^{-3}$ дм³/(моль с).
19. $n = 1,9$.
20. $n = 1,46$.

21. $n = 1; k = 4 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$.
22. $n = 2, k = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль мин})$.
23. $n = 2; k = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.

Дифференциальные методы определения порядка химической реакции

1. $n = 2; k = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль мин})$.
2. $n_{\text{H}_2} = 1; n_{\text{NO}} = 2; n_{\text{общ}} = 3; k = 0,384 \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \text{ с})$.
3. $n = 0,35; k = 7,91 \text{ Па}^{0,65} \text{ час}^{-1}$.
4. $n = 1,5; k = 0,251 \text{ дм}^{1,5} \text{ моль}^{-0,5} \text{ ч}^{-1}$.
5. $n = 1; k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.
6. $n = 1,5; k = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-0,5} \text{ мин}^{-1}$.
7. $n = 2,5; k = 2,65 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-3/2} \text{ мин}^{-1}$.
8. $n = 1; k = 0,019 \text{ мин}^{-1}; t_{1/2} = 34,5 \text{ мин}$.
9. $n = 1; k = 0,0123 \text{ мин}^{-1}$.
10. $n = 1,54; k = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-0,54} \text{ с}^{-1}$.
11. $n = 1,7; k = 2,16 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-0,7} \text{ с}^{-1}$.
12. $n = 1; k = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.
13. $n = 1; k = 0,040 \text{ ч}^{-1}$.
14. $n = 2; k = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.
15. $n = 1,5; k = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1/2} \text{ с}^{-1}$.
16. $n = 1,5; k = 0,065 (\text{моль}/\text{дм}^3)^{-0,5} \text{ с}^{-1}$.
17. $n = 0; k = 31,1 \text{ Па с}^{-1}$.
18. $n = 2,5; k = 2,46 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-3/2} \text{ мин}^{-1}$.
19. $n = 1,5; k = 6,52 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-0,5} \text{ с}^{-1}$.
20. $n = 1,16; k = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.
21. $n = 1,5; k = 0,108 \text{ М}^{-0,5} \text{ с}^{-1}$.
22. $n = 2; k = 39,1 \text{ дм}^3/(\text{моль мин})$.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 4

1. $k_1 = 6,27 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}; k_2 = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.
2. $k_1 = 1,996 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}; k_2 = 2,204 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.
3. 51,2 %; $t = 445,4 \text{ мин} = 7,42 \text{ ч}$.
4. а) $m_1(^{239}\text{Np}) = 44,3 \text{ г}; m_1(^{239}\text{Pu}) = 0,100 \text{ г};$ б) $m_2(^{239}\text{Np}) = 0,286 \text{ г};$
 $m_2(^{239}\text{Pu}) = 99,7 \text{ г}$.
5. $K = 2,68, k_2 = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}, k_1 = 7,03 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.
6. $c_A = 0,0318 \text{ моль}/\text{дм}^3; c_B = 0,0201 \text{ моль}/\text{дм}^3; c_C = 4,78 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{дм}^3$.
7. $K = 0,922; k_1 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}; k_2 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

8. $K = 1,86 \cdot 10^{-2}$; $k_1 = 1,17 \text{ дм}^3/(\text{моль мин})$; $k_2 = 6,30 \text{ дм}^3/(\text{моль мин})$.
9. $k_1 = 2,61 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,282 \text{ с}^{-1}$; $k_3 = 5,91 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.
10. $k_1 = 1,985 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$.
11. $k_1 = 0,0042 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,0123 \text{ мин}^{-1}$.
12. $n_A = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ моль}$; $n_B = 1,41 \text{ моль}$; $n_C = 0,59 \text{ моль}$.
13. $k_1 = 0,0299 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,049 \text{ мин}^{-1}$; $k_3 = 0,0081 \text{ мин}^{-1}$.
14. $k_1 = 0,1013 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,0034 \text{ с}^{-1}$.
15. $t_{\max} = 0,025 \text{ с}$; $c_A = 0,027 \text{ М}$; $c_C = 0,193 \text{ М}$.
16. $2,2 \text{ моль/дм}^3$; $1,57 \text{ моль/дм}^3$.
17. $1/6$ часть или $16,7 \%$.
18. $k_1 = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.
20. $k_2 = 1,51 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.
21. $c_{\infty, A} = c_{\infty, B} = 0,0254 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\infty, C} = 0,0046 \text{ моль/дм}^3$.
22. $(c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{O}}) : (c_{\text{H}_2} = c_{\text{O}_2}) : c_{\text{OH}} = 0,62 : 0,11 : 0,54$.
23. $0,068 \text{ моль/дм}^3$.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 5

1. 291,3 К.
2. $A = 2,19 \cdot 10^{13} \text{ мин}^{-1}$; $m = -1,65$; $E_a = 74,6 \text{ кДж/моль}$.
4. $A = 7,2 \cdot 10^{10} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с})$; $E_a = 195 \text{ кДж/моль}$.
5. $E_{\text{оп}} = 21,8 \text{ кДж/моль}$. $E_{\text{оп}} = E_a + 2RT$.
6. $E_a = 101,2 \text{ кДж/моль}$; $A = 5 \cdot 10^{10} \text{ ч}^{-1}$.
7. $\gamma = 1,6$; $E_a = 154 \text{ кДж/моль}$; $k = 2,2 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$.
8. $E_a = 176 \text{ кДж/моль}$.
9. $E_a = 11,2 \text{ кДж/моль}$.
10. $E_a = 77,6 \text{ кДж/моль}$; $A = 9,3 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$.
11. $38,9 \text{ }^\circ\text{C}$.
12. $A = 6,61 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$; $k_2 = 8,83 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.
13. $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 5,1 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, $\gamma = 1,027$.
14. $E_a = 265,5 \text{ кДж/моль}$, $k_2 = 52,8 \text{ дм}^3/(\text{моль мин})$, $t_{1/2} = 17 \text{ мин}$.
15. $A = 1,05 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $E_a = 93,5 \text{ кДж/моль}$.
18. $E_{a,1} = 146 \text{ кДж/моль}$; $E_{a,2} = 691 \text{ кДж/моль}$.
20. $A = 6,60 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$; $E_a = 141,4 \text{ кДж/моль}$;
 $k_2 = 2,71 \cdot 10^2 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.
21. $E_{a,1} = 17 \text{ кДж/моль}$; $E_{a,2} = 38 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r U^\circ = -21 \text{ кДж/моль}$.
22. $A = 4,8 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $E = 98,3 \text{ кДж/моль}$.
24. $E_{a,2} - E_{a,1} = 113 \text{ кДж/моль}$.
26. $E_a = 36890$; $A = 9,43 \cdot 10^6 \text{ см}^3/(\text{моль с})$.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 6

Расчет констант скоростей по теории активных столкновений

1. $k = 3,93 \cdot 10^6 \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 3,2 \cdot 10^{-13}$.
2. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 10^{-5}; k = 1,918 \cdot 10^8 \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 1,32$.
3. $E' = 108780 \text{ Дж/моль}; P = 6,47 \cdot 10^{-2}$.
4. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 5,8310^{-15}; k = 0,334 \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 30,7$.
5. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 8,49 \cdot 10^{-9}; k = 7,16 \cdot 10^6 \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 1,63 \cdot 10^{-10}$.
6. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 3,85 \cdot 10^{-14}; k = 0,916 \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 0,151$.
7. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 2,57 \cdot 10^{-18}; k = 6,08 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}; P = 2,47 \cdot 10^{-7}$.
8. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 2,6 \cdot 10^{-6}; k = 3,9 \cdot 10^8 \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 6,56 \cdot 10^{-7}$.
9. $E' = 262464 \text{ кДж/моль}; k = 1,136 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3/(\text{моль с}); P = 0,61$.
10. $E' = 91958 \text{ Дж/моль}; d = 3,85 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.
11. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 4,5 \cdot 10^{-12}; k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{моль с})$.
12. $E' = 282859 \text{ Дж/моль}; \frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 2,78 \cdot 10^{-18}; P = 2,92$.
13. $E' = 6923 \text{ Дж/моль}; k = 3,12 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 9,2 \cdot 10^{-10}$.
14. $E' = 35643 \text{ Дж/моль}; \frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 6,85 \cdot 10^{-7}; P = 2,61 \cdot 10^{-8}$.
15. $\frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 5,4 \cdot 10^{-26}; k = 8,25 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 1,3 \cdot 10^{-3}$.
16. $B_{\text{теор}} = 1,08 \cdot 10^{14}; \frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 0,528$.
17. $k = 4,84 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}; P = 2,65 \cdot 10^{-3}$.
18. $E' = 210665 \text{ Дж/моль}; \frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 1,65 \cdot 10^{-13}; P = 3,72 \cdot 10^3$.
19. $P = 9,52 \cdot 10^{-6}; \frac{Z_{\text{акт}}}{Z} = 3,013 \cdot 10^{-15}$.
20. $E' = 198704 \text{ Дж/моль}; k = 4,964 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/(\text{моль с}); P = 3,32 \cdot 10^{-9}$.

21. $E' = 202315$ Дж/моль; $k = 1,056 \cdot 10^{11}$ см³/(моль с); $P = 1,57 \cdot 10^{-9}$.
22. $E' = 187192$ Дж/моль; $k = 4,43 \cdot 10^{10}$ с⁻¹; $P = 2,52$.
23. $E' = 188349$ Дж/моль; $k = 2,75 \cdot 10^8$ с⁻¹; $P = 1,37 \cdot 10^{-6}$.
24. $E' = 139790$ Дж/моль; $k = 4,62 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹; $P = 0,272$.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса

1. $\Delta H^\ddagger = 218,57$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = 21$ Дж/(моль К); $k = 0,429$ с⁻¹.
2. $\Delta H^\ddagger = 148,5$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = 40,6$ Дж/(моль К).
3. $\Delta H^\ddagger = 223,9$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -1,37$ Дж/(моль К); $k = 0,391$ с⁻¹.
4. $\Delta H_0^\ddagger = 75134$ Дж/моль; $\Delta S_0^\ddagger = -84,64$ Дж/(моль К).
5. $\Delta H_1^\ddagger = 111,6$ кДж/моль; $\Delta H_2^\ddagger = 111,3$ кДж/моль;
 $\Delta S_1^\ddagger = \Delta S_2^\ddagger = -39,74$ Дж/(моль К).
6. $\Delta H_0^\ddagger = -4932$ Дж/моль; $\Delta G_0^\ddagger = 4759$ Дж/моль;
 $\Delta S_p^\ddagger = -32,52$ Дж/(моль К); $\Delta S_c^\ddagger = -5,94$ Дж/(моль К).
7. $\Delta H^\ddagger = 134,3$ кДж/моль; $\Delta S_p^\ddagger = -12,35$ Дж/(моль К).
8. $\Delta H^\ddagger = 62,28$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -133,7$ Дж/(моль К).
9. $\Delta H^\ddagger = 41,81$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -301,85$ Дж/(моль К).
10. $\Delta H^\ddagger = 42,48$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -3,32$ Дж/(моль К).
11. $\Delta H^\ddagger = 124,5$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = 66,05$ Дж/(моль К).
12. $\Delta H^\ddagger = 80,42$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = 13,39$ Дж/(моль К).
13. $\Delta H^\ddagger = 134$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -67,9$ Дж/(моль К).
14. $\Delta H^\ddagger = 17,5$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -337$ Дж/(моль К).
15. $\Delta H^\ddagger = 97,29$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -92,77$ Дж/(моль К).
16. $\Delta H^\ddagger = 37,36$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -166$ Дж/(моль К).
17. $\Delta H^\ddagger = 19,05$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -101,5$ Дж/(моль К).
18. $\Delta H^\ddagger = 75,79$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -51,3$ Дж/(моль К).
19. $\Delta H^\ddagger = 53,18$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -90$ Дж/(моль К).
20. $\Delta H^\ddagger = 196,16$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -433$ Дж/(моль К).
21. $\Delta H^\ddagger = 47,84$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -131,18$ Дж/(моль К).
22. $\Delta S^\ddagger = -232,3$ Дж/(моль К).
23. $k = 1,319 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.
24. $\Delta H^\ddagger = 77947$ Дж/моль; $\Delta S^\ddagger = 3,89$ Дж/(моль К).
25. $\Delta S^\ddagger = -232,9$ Дж/(моль К).

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 7

1.
$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4 c_{\text{HBr}}}{k_3 c_{\text{Br}_2}}}$$
2.
$$v = \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = \frac{k_3 K_a c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2 + K_a c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2} c_{\text{Pt}}^0$$
3.
$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = 4 \frac{k_1 k_2}{k_4} c_{\text{Cl}_2} c_{\text{HCOOH}} = k_{\text{эф}} c_{\text{Cl}_2} c_{\text{HCOOH}}; E_{\text{а,эф}} = E_{\text{а,1}} + E_{\text{а,2}} - E_{\text{а,4}}$$
4.
$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_3 \left(\frac{2k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^{3/2} = v_1 + k_3 \left(\frac{2v_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2\text{O}_2}$$
5.
$$v = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{CH}_4}^{3/2} c_{\text{M}}^{-1/2}$$
6.
$$\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dt} = k_1 c_{\text{CH}_3\text{Br}} + k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{CH}_3\text{Br}}^{3/2} = v_1 + k_2 \left(\frac{v_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{CH}_3\text{Br}}$$
7.
$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_4} c_{\text{H}_2}^2$$
8.
$$\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{dt} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{3/2} c_{\text{CO}}}{k_4 + k_3 c_{\text{Cl}_2}}$$
. Если $k_4 \ll k_3 c_{\text{Cl}_2}$, то

$$\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{CO}}^{1/2} c_{\text{Cl}_2}; k_{\text{эф}} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}; E_{\text{а,эф}} = \frac{E_{\text{а,1}} + 2E_{\text{а,2}} - E_{\text{а,5}}}{2}$$
10.
$$\frac{dc_{\text{C}_2\text{Cl}_6}}{dt} = k_1 c_{\text{Cl}_2} + k_3 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$
11. а) $E_{\text{а,эф}} = E_{\text{а,2}} + E_{\text{а,1}}/2 - E_{\text{а,5}}/2 = 834 \text{ кДж/моль};$
 б) $E_{\text{а,эф}} = \frac{E_{\text{а,1}} + 2E_{\text{а,2}} + 2E_{\text{а,3}} - 2E_{\text{а,4}} - E_{\text{а,5}}}{2} = 834,75 \text{ кДж/моль}.$

$$12. \frac{dc_{C_4H_{10}}}{dt} = \frac{2k_1k_5}{k_5 + k_6} c_{C_2H_6}; \quad \frac{dc_{H_2}}{dt} = k_3 \left(\frac{2k_1}{k_5 + k_6} \right)^{1/2} c_{C_2H_6}^{1/2};$$

$$\frac{dc_{C_2H_4}}{dt} = k_3 \left(\frac{2k_1}{k_5 + k_6} \right)^{1/2} c_{C_2H_6}^{1/2} + \frac{2k_1k_6}{k_5 + k_6} c_{C_2H_6}.$$

$$13. -\frac{dc_{CH_4}}{dt} = k_1 c_{CH_4} + k_2 \left(\frac{k_1}{2k_5} \right)^{1/2} c_{CH_4}^{1/2} c_{O_2}, \quad \frac{dc_{C_2H_6}}{dt} = \frac{k_1}{2} c_{CH_4}.$$

$$14. \text{Скорость образования метана равна: } v = v_2 = \left(\frac{k_1k_2k_3}{2k_4} \right)^{1/2} c_{CH_3SOCH_3}. \text{ Зна-}$$

чение опытной энергии активации всего процесса равно:

$$E_a = \frac{1}{2}(E_{a,1} + E_{a,2} + E_{a,3} - E_{a,4}) = 11,6 \text{ кДж/моль.}$$

$$15. \frac{dc_{C_4H_{10}}}{dt} = k_1 c_{C_2H_6} + k_3 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{C_2H_6}^{3/2}.$$

$$16. v = -\frac{dc_{C_2H_4Cl_2}}{dt} = \left(\frac{2k_1k_4 + k_1k_3}{k_4} \right) c_{C_2H_4Cl_2} = k_{эф} c_{C_2H_4Cl_2}; \text{ если лимитирующей}$$

стадией является вторая, то скорость реакции

$$v = k_3 \frac{k_1}{k_4} c_{C_2H_4Cl_2} = k_{эф} c_{C_2H_4Cl_2}; \text{ данная реакция является реакцией перво-}$$

го порядка.

$$18. -\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{H_2O_2}^{3/2}; \quad E_{a,эф} = E_{a,2} + E_{a,1}/2 - E_{a,4}/2.$$

$$19. v = -\frac{dc_{C_2H_4I_2}}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{C_2H_4I_2}^{1/2} c_{I_2}; \quad k_{эф} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}; \text{ порядок реакции}$$

равен 3/2.

$$20. \frac{dc_{HNO_3}}{dt} = \frac{2k_1k_3c_{HNO_3}^2}{k_2c_{NO_2} + k_3c_{HNO_3}}. \text{ Если } k_2c_{NO_2} \ll k_3c_{HNO_3}, \text{ то}$$

$$\frac{dc_{HNO_3}}{dt} = \frac{2k_1k_3c_{HNO_3}^2}{k_3c_{HNO_3}} = 2k_1c_{HNO_3}.$$

$$21. \frac{dc_{HI}}{dt} = \frac{2k_1k_3c_{HI}^2}{k_2c_{HI} + k_3c_{I_2}}.$$

$$22. v = -\frac{dc_{\text{RI}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{RI}} c_{\text{HI}}}{k_2 c_{\text{HI}} + k_3 c_{\text{I}_2}}.$$

$$23. -\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{2k_1 k_2}{k_2 + k_3} c_{\text{N}_2\text{O}}.$$

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 8

1. $k_{\text{ср}} = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.
2. $k = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.
3. $1,23 \cdot 10^{-25}$.
4. $k_{\text{Я}} = (3,75, 10^{-5} \pm 0,0034) \text{ мин}^{-1}$, $R = 0,983$; $k_{\text{ГБ}} = (3,37 \pm 0,15) \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, $R = 0,871$. Кинетику данного процесса более точно описывает уравнение Яндера, так как отклонение от линейной зависимости при расчете констант по этому уравнению значительно меньше.
5. $k_{\text{Я}} = 0,0285 \text{ ч}^{-1}$. Коэффициент регрессии близок к единице ($R = 0,981$).
6. $k_{\text{ср}} = 9,56 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.
7. $k_1 = 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_3 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$;
 $E = 11,086 \text{ кДж/моль}$. Процесс протекает во внешнедиффузионной области реагирования.
8. $A = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $E = 352 \text{ кДж/моль}$. Область реагирования — кинетическая.
9. $k_{\text{Я}} = 2,28 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.
10. $k_{\text{Я}} = 1,005 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.
11. $k_{\text{ГБ}} = (1,314 \cdot 10^{-4} \pm 0,436 \cdot 10^{-4}) \text{ мин}^{-1}$, $R = 0,71$; $k_{\text{Я}} = (9,34 \cdot 10^{-6} \pm 0,387 \cdot 10^{-6}) \text{ мин}^{-1}$, $R = 0,58$. Кинетику данного процесса более точно описывает уравнение Гинстлинга–Броунштейна, так как коэффициент регрессии значительно ближе к единице именно по этому уравнению.
12. $k_{\text{Я}} = 0,0124 \pm 0,00142 \text{ мин}^{-1}$, $R = 0,95$; $k_{\text{ГБ}} = 0,014 \pm 0,0071 \text{ мин}^{-1}$, $R = 0,83$. Кинетику данного процесса более точно описывает уравнение Яндера, так как коэффициент регрессии значительно ближе к единице именно по этому уравнению.
13. Может; $n = 1$; $k = 30,02 \text{ мин}^{-1}$. Скорость реакции пропорциональна массе непрореагировавшего CdO .
14. $n = 0,94$; $k = 14,6 \text{ мин}^{-1}$. Скорость реакции лимитируется диффузией.
15. $k = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$.
16. $n = 0,675$; $k = 4,89 \text{ мин}^{-1}$. Скорость реакции лимитируется диффузией.

17. $k_1 = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$;
 $E_a = 135,31 \text{ кДж/моль}$. Область реагирования — кинетическая.
18. $k_1 = 3,68 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $k_3 = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$;
 $E_a = 157,32 \text{ кДж/моль}$. Область реагирования — кинетическая.
19. $k_1 = 4,69 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $k_3 = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$;
 $E_{a, \text{cp}} = 41,65 \text{ кДж/моль}$. Область реагирования — кинетическая.
20. $k_1 = 19,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_3 = 6,60 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$;
 $k_4 = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $E_{a, \text{cp}} = 373,3 \text{ кДж/моль}$. Область реагирования — кинетическая.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 9

1. $n = 1$; $k = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.
2. $k = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; $k_{\text{H}^+} = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.
3. $k = 1,747 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_{\text{H}^+} = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$.
4. Соотношение Бренстеда неприменимо.
5. $k_0 = 1,22 \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$; $k_{\text{H}^+} = 3,57 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/(\text{моль мин})$.
6. а) в 10 раз; б) и в) — не возрастает.
7. $K_a = 2,37$; $k_2 = 3,57 \cdot 10^{-4}$.
8. $k_0 = 0$; $k_{\text{H}^+} = 37,7$.
9. $\lg k_2 k_a = -7,26$; $k_2 k_a = 5,495 \cdot 10^{-8}$; $k_a = 4,58 \cdot 10^{-6}$.
10. $k_0 = 0$; $k_{\text{RuCl}_3} = 214$.
11. Соотношение Бренстеда применимо; $E_0 = 30 \text{ кДж/моль}$; $\alpha = 0,675$.
12. $c_{\text{H}^+}^0 = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$; $k = 0,60732 \text{ ч}^{-1}$; $c_{\text{H}^+(150)} = 0,107 \text{ моль/дм}^3$.
13. $k_1 = 0,23 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$; $k_2 = 0,11 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$. Катализатор одинаково хорошо катализирует как прямую, так и обратную реакцию.
14. $\beta = 857$; $n = 0,5$.
15. $K_a = 21,55 \text{ дм}^3/\text{моль}$; $k_2 = 4,44 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.
16. $n = 2,4$; $k = 1,122 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$.
17. $k_2 = 2,77 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$; $k = 26,54$.
18. $k_0 = 5 \cdot 10^{-6}$; $k_{\text{RuCl}_3} = 64,7$.
19. $k_0 = 0$; $k_{\text{мут}} = 0,281 c_{\text{H}_3\text{O}^+} + 9750 c_{\text{OH}^-}$.
20. $\beta = 794$; $n = 0,531$.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 10

- $v_{\max} = 8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $K_M = 17,9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $k_{\text{кат}} = 5,9 \text{ с}^{-1}$.
- $v_{\max} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $K_M = 76 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $k_{\text{кат}} = 0,16 \text{ с}^{-1}$.
- $v_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $K_M = 1,35$ моль/дм³.
- Неконкурентное ингибирование; $K_I = 10^{-5}$ моль/дм³.
- $v_{\max} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ г/(дм³ ч); $K_M = 5,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $K_I = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
- $v_{\max} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм³ мин); $K_M = 20 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $K_{SI} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
- $v_{\max} = 10$ усл.ед; $K_M = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $v_{\text{эф}} = 4,6$ усл.ед.; $K_{SI} = 0,56 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
- $v_{\max} = 0,55 \cdot 10^{-3}$ г/(дм³ мин); $K_M = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $K_I = 2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $v_{\text{эф}} = 0,22 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ мин.
- $v_{\max} = 2,3 \cdot 10^{-6}$ г/(дм³ мин); $K_M = 35 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $K_I = 0,64 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $K_{\text{эф}} = 0,20 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
- $k_{\text{кат}} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; $K_M = 19 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $K_{SI} = 1,70 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
- $4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$.
- $1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ с.
- $4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.
- $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
- $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
- $K_M = 0,42$ моль/дм³; $v_{\max} = 0,35$ мкмоль мин⁻¹.
- $v_{\max} = 0,044$ моль/(дм³ мин⁻¹); ингибирование неконкурентное.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 11

- Реакция первого порядка. $k_{\text{эф}} = kK = 0,0235$, K — константа адсорбционного равновесия.
- $k = 2,3 \cdot 10^{-2}$ моль[Н₂]/(мин г[кат.]); $\frac{b_p}{b_R} = 0,8$.
- $k_{\text{ср}} = 23,13$ Па.
- $k = 2,78$; $K = 1 \cdot 10^{-8}$.
- $k_{\text{ср}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.
- $\Delta Q_{\text{адс}} = 877$ Дж/моль.
- $k_{\text{эф}} = 1,566 \cdot 10^{-9}$ моль/(ч Па^{1,5} г[кат.]); $b_1 = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ Па}^{-0,5}$; $b_2 = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ Па}^{-0,5}$.
- $k = 4,4 \cdot 10^{-4}$; $K = 1,73 \cdot 10^{-4}$.
- $b_A = 6,35 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-0,5}$, $k = 225$ моль/(ч Па⁻² г[кат.]

10. $k_{\text{эф}} = 1,149 \cdot 10^{-9}$ моль/(ч Па^{1,5}г[кат.]); $b_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ Па^{-0,5};
 $b_2 = 3,216 \cdot 10^{-2}$ Па^{-0,5}.
11. $b_{\text{H}} = 5,36 \cdot 10^{-6}$ 1/Па; $b_{\text{E}} = 2,92 \cdot 10^{-4}$ 1/Па; Константа скорости реакции гидрирования этилена на палладиевом катализаторе
 $k = 0,228$ Па/(ч г[кат.]).
12. $v = \frac{k_3 k b_{\text{CO}} b_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + b_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + \sqrt{b_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + b_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}})^{3/2}}$; $k = \frac{k_1}{k_2}$.
13. 17 кДж/моль.
14. Наиболее точно опытные данные описывает уравнение (2);
 $k_{\text{эф}} = 3,846 \cdot 10^{-4}$ с г[кат.]/Па; $b_{\text{O}_2} = 2,076 \cdot 10^{-4}$ Па⁻¹. Адсорбция дву-
 окиси азота определяет скорость процесса; кислород — ингибитор
 процесса.
15. $k = 20,6$ см³/(мин г[кат.]); $\frac{b_P}{b_R} = 197$.
16. $v = k_5 p_{\text{C}_2\text{H}_4} \theta_{\text{H}_2} = \frac{k_1 k_4 k_5}{k_2 k_3} p_{\text{H}_2} = k_{\text{эф}} p_{\text{H}_2}$.
17. $b_{\text{H}} = 1,89610^{-5}$ 1/Па; $b_{\text{II}} = 7,63 \cdot 10^{-5}$ 1/Па; константа скорости реакции гидрирования этилена на палладиевом катализаторе
 $k = 0,119$ Па/(ч·г[кат.]).
18. $k_{\text{эф}} = \alpha = 0,43$ ммоль/(см³ мин).
19. $v = k'_{\text{адс}} p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^{1-\beta} - k'_{\text{дис}} \left(\frac{p_{\text{NH}_2}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{\beta}$. В области малых давлений
 $v = k'_{\text{адс}} p_{\text{N}_2} \frac{p_{\text{H}_2}^{1,5}}{p_{\text{NH}_3}}$. Условие максимума скорости: при $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{NH}_3}} = m$, $v_{\text{макс}}$
 пропорционально $\frac{m^{1/5}}{(1+m)^{2/5}}$.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	5
1.1. Основные понятия.....	5
1.2. Экспериментальные методы изучения кинетики химических реакций	13
1.3. Примеры решения задач	16
1.4. Задачи для самостоятельного решения.....	18
ГЛАВА 2. РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОДНОСТОРОННИХ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ПОРЯДКОВ ПО ОПЫТНЫМ ДАННЫМ	24
2.1. Кинетика односторонних реакций в закрытых системах	24
2.2. Кинетика химических реакций в открытых системах.....	25
2.2.1. <i>Кинетика химических реакций в реакторе идеального смешения</i>	<i>27</i>
2.2.2. <i>Кинетика химических реакций в реакторе идеального вытеснения</i>	<i>31</i>
2.3. Примеры решения задач	35
2.3.1. <i>Примеры расчета с использованием констант скоростей для реакций различных порядков</i>	<i>35</i>
2.3.2. <i>Примеры расчета кинетики реакций в открытых системах</i>	<i>37</i>
2.4. Задачи для самостоятельного решения.....	44
2.4.1. <i>Кинетика односторонних реакций в закрытых системах.....</i>	<i>44</i>
2.4.2. <i>Кинетика реакций в открытых системах.....</i>	<i>49</i>
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ	55
3.1. Интегральные методы определения порядка реакции	57
3.2. Дифференциальные методы определения порядка реакции	59
3.3. Примеры решения задач	61
3.4. Задачи для самостоятельного решения.....	72
3.4.1. <i>Интегральные методы определения порядка химической реакции.....</i>	<i>72</i>
3.4.2. <i>Дифференциальные методы определения порядка химической реакции.....</i>	<i>78</i>

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	86
4.1. Кинетика обратимых химических реакций	86
4.2. Кинетика параллельных химических реакций.....	90
4.3. Кинетика последовательных химических реакций	93
4.4. Примеры решения задач	97
4.5. Задачи для самостоятельного решения.....	101
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	109
5.1. Примеры решения задач	112
5.2. Задачи для самостоятельного решения.....	115
ГЛАВА 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	122
6.1. Теория активных столкновений	122
6.2. Теория активированного комплекса или переходного состояния	128
6.3. Примеры решения задач	134
6.4. Задачи для самостоятельного решения.....	140
6.4.1. Расчет констант скоростей по теории активных столкновений	140
6.4.2. Термодинамический аспект теории активированного комплекса	146
ГЛАВА 7. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ПРИНЦИП СТАЦИОНАРНОСТИ БОДЕНШТЕЙНА	152
7.1. Примеры решения задач	154
7.2. Задачи для самостоятельного решения.....	161
ГЛАВА 8. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ	170
8.1. Математические модели, описывающие кинетику твёрдофазных реакций.....	170
8.1.1. Эмпирическая кинетика	172
8.1.2. Уравнения кинетики твёрдофазных реакций, основанные на конкретных физических моделях твёрдофазного взаимодействия	175
8.2. Примеры решения задач	180
8.3. Задачи для самостоятельного решения.....	186

ГЛАВА 9. КИНЕТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА	193
9.1. Примеры решения задач	200
9.2. Задачи для самостоятельного решения.....	204
ГЛАВА 10. КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ	213
10.1. Оценка кинетических параметров ферментативных реакций.....	213
10.2. Влияние ингибиторов на кинетику ферментативных реакций.....	218
10.3. Примеры решения задач	221
10.4. Задачи для самостоятельного решения.....	228
ГЛАВА 11. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	233
Примеры решения задач.....	247
Задачи для самостоятельного решения.....	254
ОТВЕТЫ	264
Ответы к главе 1	264
Ответы к главе 2	265
Ответы к главе 3	266
Ответы к главе 4	267
Ответы к главе 5	268
Ответы к главе 6	269
Ответы к главе 7	271
Ответы к главе 8	273
Ответы к главе 9	274
Ответы к главе 10.....	275
Ответы к главе 11	275

Учебное издание

КОЛПАКОВА Нина Александровна
РОМАНЕНКО Сергей Владимирович
КОЛПАКОВ Валерий Александрович

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Учебное пособие

Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

Отпечатано в редакции авторов в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета


Подписано к печати 02.06.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».

Печать RISO. Усл.печ.л. 16,28. Уч.-изд.л. 14,73.
Заказ . Тираж 50 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества Томского политехнического университета сертифицирована NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.