

МОСКОВСКИЙ
АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)



ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Москва 2007

МОСКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра химии

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Утверждено редсоветом МАДИ(ГТУ)

Москва 2007

УДК 544.4

ББК 24.1

**Болячевская К. И., Литманович А. А., Остаева Г. Ю.,
Панасенко А.А., Полякова Е.В.**

Основы химической кинетики: Учебное пособие / Под ред.
И. М. Паписова. – М.: МАДИ (ГТУ), 2007. – 80 с.

В пособии рассмотрены кинетические закономерности протекания химических реакций. Изложены основные понятия катализа.

Пособие содержит теоретический материал, экспериментальную часть, примеры решения типовых задач, предлагаемых студентам МАДИ (ГТУ) на контрольных и экзаменационных работах, вопросы для самоконтроля. Приведены варианты домашних заданий по теме «Химическая кинетика» общего курса химии, изучаемого студентами МАДИ (ГТУ).

Пособие предназначено для студентов всех специальностей дневного отделения МАДИ (ГТУ), изучающих тему «Химическая кинетика» в общем курсе химии на кафедре химии МАДИ (ГТУ).

© Московский автомобильно-дорожный институт
(государственный технический университет), 2007

Введение

Любая химическая реакция протекает во времени. Некоторые реакции заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни; известны реакции, требующие для своего протекания нескольких лет, десятилетий и большего времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например при повышенных температурах, протекать быстро, а в других – например, при охлаждении, - медленно.

Интенсивность протекания процесса характеризует скорость химической реакции, которая зависит от многих факторов.

На скорость реакции влияют:

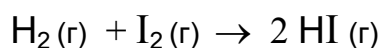
- *природа реагирующих веществ;*
- *реакционная среда;*
- *концентрации реагентов;*
- *давление;*
- *температура;*
- *присутствие в системе катализаторов;*
- *размер поверхности раздела (гетерогенные системы);*
- *внешние воздействия, например, излучения и др.*

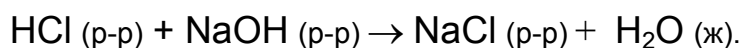
Весьма важно не только знать, с какой скоростью будет протекать реакция в тех или иных условиях, но и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью.

Раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций, называется химической кинетикой.

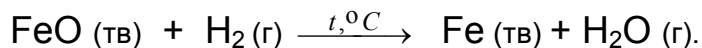
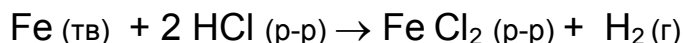
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции. Гомогенной называется реакция, протекающая в одной фазе. Гомогенная реакция осуществляется во всем объеме системы (в газовой фазе или жидком растворе), например:





Гетерогенной называется реакция, протекающая на границе раздела фаз (твердой и жидкой, твердой и газообразной), например:

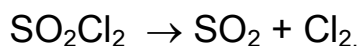


Все реакции подразделяют на *простые* и *сложные*.

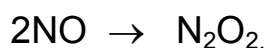
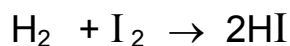
Простой (элементарной) называется реакция, протекающая в одну стадию (*элементарный акт*).

Количество частиц (молекул, атомов, ионов), принимающих участие в элементарной реакции, определяет ее *молекулярность*.

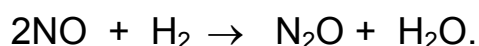
Мономолекулярная реакция - реакция с участием одной частицы. Например, реакция, связанная с распадом молекулы:



Бимолекулярная реакция – реакция, протекающая в результате взаимодействия в элементарном акте двух молекул:



Тримолекулярные реакции – реакции, требующие одновременного столкновения трех частиц:



Чаще всего встречаются мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Реакции с молекулярностью больше трех неизвестны, что связано с крайне малой вероятностью одновременного столкновения четырех и более частиц.

Большинство химических реакций являются сложными.

Сложные реакции – это многостадийные реакции, протекающие через ряд элементарных (простых) реакций.

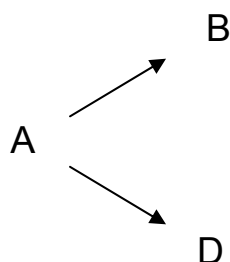
К сложным реакциям относятся *последовательные, параллельные, цепные, фотохимические* и некоторые другие реакции.

В *последовательных* реакциях



продукт, образованный в предыдущей стадии, является одновременно исходным веществом для последующей стадии. Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии, которая называется *лимитирующей*.

В *параллельных* реакциях исходные вещества претерпевают превращение одновременно в двух или нескольких направлениях по следующей схеме:



Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее быстрой стадии.

Совокупность элементарных реакций, из которых складывается сложная химическая реакция, называется механизмом реакции.

2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Существуют различные химические и физические методы определения скорости реакции. За ходом химической реакции можно наблюдать по изменению какого-нибудь свойства вещества: вязкости раствора, его оптической плотности, потенциала электрода, теплопроводности, объема выделяющегося газа и др. Но все способы выражения скорости реакции в конечном итоге сводятся к изменению количества вещества.

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенных процессов реакционное пространство представляет собой объем, заполненный реагентами, для гетерогенных процессов - поверхность раздела фаз.

2.1. Гомогенные химические реакции

В замкнутой системе, в которой объем не меняется, отношение количества вещества к объему системы представляет собой молярную концентрацию.

Скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию, или образующихся в результате ее, в единицу времени.

Зависимости концентраций исходных веществ или продуктов реакции от времени называются *кинетическими кривыми*.

Пусть за промежуток времени от t_1 до t_2 молярная концентрация некоторого реагирующего исходного вещества уменьшилась от C_1 до C_2 (рис. 1).

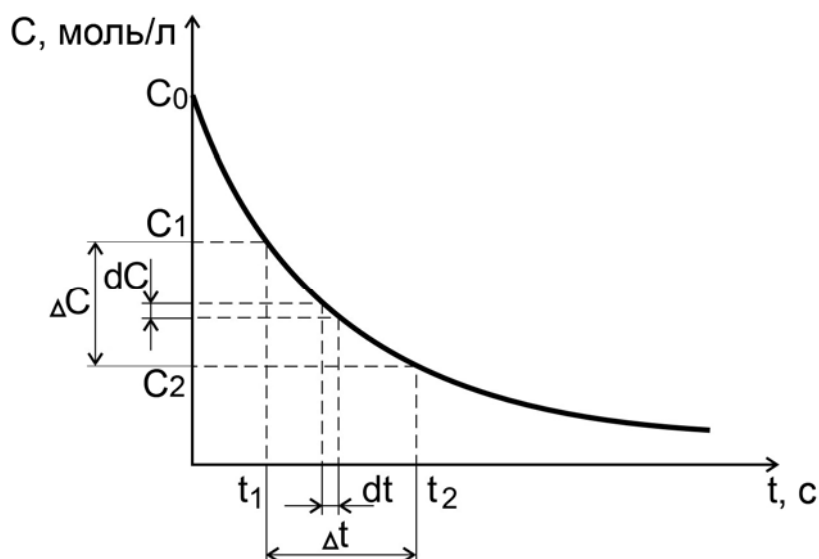


Рис. 1. Средняя и истинная скорости реакции для исходного вещества

Скорость реакции в данный промежуток времени будет равна

$$v = - \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}.$$

В ходе реакции количества исходных веществ во времени убывают, количества продуктов реакции увеличиваются. Скорость является положительной величиной, поэтому перед отношением в правой

части уравнения ставят знак «минус», если ее определяют по расходу исходного вещества, и знак «плюс», если ее определяют по увеличению концентрации продукта реакции.

В общем случае

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (2.1)$$

Отношение изменения концентрации одного из реагирующих веществ к промежутку времени $\left| \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \right|$ выражает *среднюю скорость* реакции.

В ходе реакции изменяются концентрации реагирующих веществ и соответственно скорость реакции. Средняя скорость реакции тем ближе к истинной скорости, чем меньше промежуток времени Δt . За бесконечно малый промежуток времени dt концентрация изменится на бесконечно малое значение dC .

Скорость реакции в данный момент времени или, *мгновенная (истинная)* скорость реакции, представляет собой первую производную концентрации реагирующего вещества по времени

$$v = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (2.2)$$

Производные концентрации по времени, входящие в выражение для мгновенной скорости реакции, находятся как тангенсы углов наклона касательных к кинетическим кривым в точках, соответствующих различным моментам времени от начала химической реакции (рис.2).

Из определения скорости и анализа уравнения (2.1) следует, что скорость реакции имеет единицу измерения $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$ (иногда $[\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}]$ и т.п.).

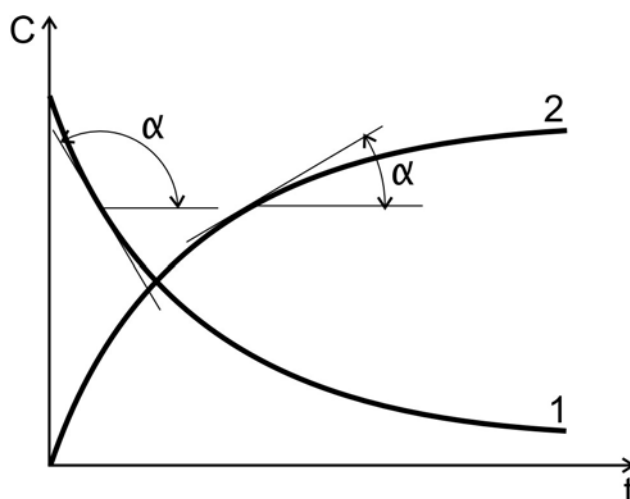
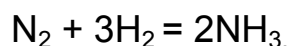


Рис. 2. Кинетические кривые:

1 - для исходного вещества; $\operatorname{tg}\alpha < 0$; 2 - для продукта реакции; $\operatorname{tg}\alpha > 0$

При описании кинетического процесса необходимо указывать вещество, по отношению к которому была измерена скорость («скорость по веществу»). Рассмотрим в качестве примера следующую реакцию:



Из уравнения реакции видно, что если за какой-то период времени Δt в реакцию вступит n молей N_2 , то за это же время прореагирует $3n$ молей H_2 и образуется $2n$ молей NH_3 . Следовательно, скорости реакции по каждому из веществ различны, однако, разделив эти скорости на стехиометрический коэффициент, соответствующий этому веществу в уравнении реакции, получим одну и ту же величину - просто «скорость реакции»

$$v = -\frac{dC_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt}.$$

2.2. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Чтобы произошло химическое взаимодействие, необходимо столкновение реагирующих частиц. При одной и той же температуре количество столкновений растёт с увеличением количества реагирующих частиц в единице объема, т.е. с возрастанием концентрации реагентов. Соответственно, скорость реакции повышается с увеличением концентрации реагирующих веществ.

Выведенное на основе экспериментальных данных уравнение, выражающее зависимость скорости от концентраций реагирующих веществ, показывает, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, называемых порядками реакции по реагентам и определяемых опытным путем.

Уравнение, устанавливающее зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ, называется дифференциальным кинетическим уравнением реакции.

Например, для реакции $aA + bB = cC + dD$ выражение для скорости реакции будет иметь следующий вид:

$$v = k[A]^n[B]^m \quad (2.3)$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*; $[A]$ и $[B]$ – молярные концентрации реагирующих веществ; n и m – показатели степеней при концентрациях реагентов (*порядки реакции по веществам A и B*).

Общим порядком, или просто *порядком реакции*, называется величина, равная сумме показателей степеней при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении реакции ($n+m$). *Порядок реакции равен сумме порядков по реагирующим веществам.*

Константа скорости k – постоянная величина (при $T = \text{const}$) и не зависит от концентрации реагентов. Она определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры.

Из уравнения (2.3) следует, что при единичных концентрациях реагирующих веществ (например, $[A] = [B] = 1$ моль/л) константа скорости реакции численно равна скорости реакции.

Из этого же уравнения видно, что размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции, поскольку размерность скорости реакции для всех гомогенных реакций одинакова. Единицу измерения константы скорости реакции определяют из анализа размерностей.

Порядок реакции зависит от ее сложности.

Для простой (элементарной) реакции стехиометрическое уравнение передает механизм процесса, стехиометрические коэффициенты уравнения реакции совпадают с порядками по реагентам, молекулярность совпадает с общим кинетическим порядком.

Для необратимой элементарной реакции зависимость скорости от концентрации реагентов выражается *законом действующих масс*.

При постоянной температуре скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Рассмотрим необратимые элементарные реакции разного вида и применим к ним закон действующих масс.

1. Скорость реакции первого порядка



характеризуется кинетическим уравнением

$$v = k [A].$$

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность $[c^{-1}]$.

Например, для термораспада диметилового эфира



$$v = k [\text{CH}_3\text{OCH}_3]$$

2. Скорость реакции второго порядка в соответствии с законом действующих масс равна:



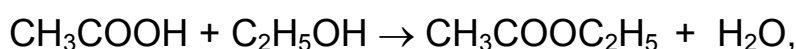
Размерность константы скорости реакции второго порядка [л·моль⁻¹·с⁻¹].

Например, для реакции разложения иодида водорода



$$v = k [\text{HI}]^2.$$

Или, для реакции этерификации уксусной кислоты этанолом



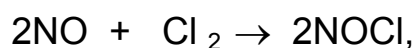
$$v = k [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}].$$

3. Скорость реакции третьего порядка



Размерность константы скорости третьего порядка [л²·моль⁻²·с⁻¹].

Например, реакция взаимодействия оксида азота с хлором



$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2].$$

Закон действующих масс справедлив только для элементарных реакций.

В большинстве случаев реакции многостадийны.

Для сложных (многостадийных) реакций порядки реакции по реагентам не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов.

Порядок сложной реакции может быть целым, дробным числом и даже равным нулю.

Порядок сложной реакции определяют экспериментально.

Например, реакция: $2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ является сложной и протекает по стадиям:



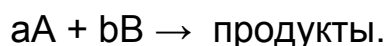
Наиболее медленно протекает стадия (а), т.е. эта стадия является лимитирующей. Скорость стадии (а) и соответственно всей сложной реакции будет равна

$$v \approx v_a = k_a [\text{N}_2\text{O}_5].$$

Так, приведенная выше сложная реакция имеет первый порядок по оксиду азота (V) и общий первый порядок.

2.3. Графический метод определения констант дифференциального кинетического уравнения

Определим константы дифференциального кинетического уравнения для следующей реакции:



Зависимость скорости от концентраций выражается уравнением (2.3)

$$v = k[\text{A}]^n [\text{B}]^m.$$

Прологарифмируем это выражение

$$\ln v = \ln k + n \ln[\text{A}] + m \ln[\text{B}]. \quad (2.4)$$

Так как величины k , n и m для рассматриваемой реакции (при $T = \text{const}$) являются постоянными и не зависят от концентрации реагентов, то для их нахождения достаточно определить зависимость скорости реакции от концентрации одного из реагентов при фиксированной концентрации другого реагента.

Пусть в трех опытах концентрация вещества A будет постоянной и равной $[\text{A}]_0$, тогда в уравнении (2.4) сумма $(\ln k + n \ln[\text{A}]_0)$ будет тоже величиной постоянной, обозначим ее

$$\ln k + n \ln[A]_0 = D.$$

Тогда уравнение (2.4) можно переписать как

$$\ln v = m \ln[B] + D. \quad (2.5)$$

Зависимость (2.5) представляет собой в координатах $\ln[B]$ — $\ln v$ уравнение прямой линии, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс численно равен порядку реакции по веществу B .

По экспериментальным данным строят график зависимости $\ln v$ от $\ln[B]$ (рис. 3) и находят порядок реакции по веществу B

$$m = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln[B]_2 - \ln[B]_1}.$$

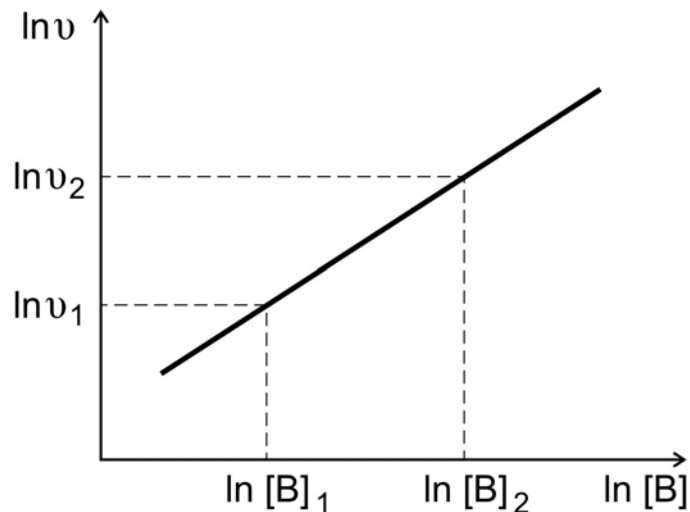


Рис.3. Определение порядка реакции по веществу B

В последующих опытах определяют скорость реакции при различных исходных концентрациях вещества A и постоянной концентрации $[B]_0$. Находят порядок реакции по веществу A

$$n = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln[A]_2 - \ln[A]_1}.$$

Из уравнения (2.3) с учетом найденных порядков реакции по веществам A и B рассчитывают константу скорости

$$k_i = \frac{v_i}{[A]_i^n [B]_i^m},$$

где v_i , $[A]_i$, $[B]_i$ - экспериментальные данные, относящиеся к одному опыту.

2.4. Зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для реакции первого порядка. Интегральное кинетическое уравнение

На практике чаще всего интересует не само значение скорости химической реакции, а то, сколько вещества израсходовано или образовалось к определенному моменту времени после начала реакции.

Рассмотрим эту задачу на примере реакции первого порядка



Скорость такой реакции выражается следующим уравнением:

$$v = k[A]. \quad (2.6)$$

В дифференциальном виде

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (2.7)$$

Перепишем это уравнение в следующем виде:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt,$$

и возьмем определенный интеграл от обеих частей уравнения от исходного состояния ($[A]_0$, $t_0 = 0$) до текущего момента ($[A]_t$, t):

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt.$$

Решение этого уравнения приводит к следующей зависимости:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.8)$$

или

$$(2.9)$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt.$$

Соотношения (2.8) и (2.9) являются *интегральными кинетическими уравнениями* реакции первого порядка.

Зная исходную концентрацию вещества $[A]_0$ и константу скорости реакции k , можно рассчитать концентрацию $[A]_t$ через любое время t после начала реакции.

Если же известны исходная концентрация $[A]_0$ и концентрация реагирующего вещества $[A]_t$ через какое-то время t после начала реакции, то можно рассчитать константу скорости этой реакции

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}. \quad (2.10)$$

Часто для характеристики скорости реакции пользуются временем полупревращения $t_{1/2}$ (для реакции первого порядка чаще говорят «период полураспада»). $t_{1/2}$ - это время, за которое прореагирует половина исходного вещества $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$. Тогда, исходя из уравнения (2.10), получим следующие зависимости:

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{t_{1/2}}; \quad (2.11)$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}. \quad (2.12)$$

2.5. Скорость гетерогенной химической реакции

В гетерогенной химической реакции взаимодействие реагентов происходит на поверхности раздела фаз.

Скорость гетерогенной реакции измеряется изменением количества какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся в результате ее, за единицу времени на единице поверхности раздела фаз

$$v = \pm \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{S}, \quad (2.13)$$

где n – количество вещества какого-либо компонента реакционной системы, моль; t – время, с; S – площадь поверхности раздела фаз, м².

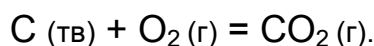
Из уравнения (2.13) следует, что скорость гетерогенной химической реакции имеет единицу измерения [моль · м⁻² · с⁻¹]. Гетерогенные химические реакции являются сложными, многостадийными процессами. В ходе гетерогенной реакции можно выделить три характерные стадии.

1. Подвод реагирующих веществ к поверхности раздела фаз.
2. Химическая реакция на поверхности раздела фаз.
3. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

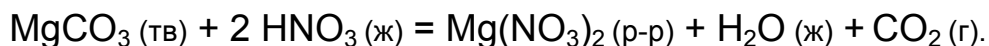
Скорость суммарного гетерогенного процесса определяется наиболее медленной (лимитирующей) стадией.

Если наиболее медленно протекающими являются первая или третья стадии, связанные с переносом вещества, то скорость такого процесса определяется конвекцией (переносом массы газа или жидкости) или диффузией (самопроизвольным выравниванием концентраций) и практически не зависит от скорости протекания самой химической реакции.

При усилении конвекции скорость возрастает. Так, реакция горения угля протекает тем быстрее, чем интенсивнее подается к углю кислород



При отсутствии конвекционного потока процесс может лимитироваться диффузией. Толщина диффузионного слоя уменьшается при перемешивании. Интенсивное перемешивание увеличивает скорость общего процесса. Например, растворение солей в водных растворах кислот



Если скорость переноса веществ больше, чем скорость химического превращения, т.е. наиболее медленной стадией является вторая стадия, то скорость протекания всего процесса определяется собственно химической реакцией и можно применить закон действующих масс.

При этом надо иметь в виду, что реакция протекает на поверхности раздела фаз, поэтому *общая скорость химической реакции будет зависеть от концентрации жидкого или газообразного вещества, а также от площади соприкосновения фаз. Концентрация твердого вещества не входит в выражение для скорости реакции.*

При измельчении твердого вещества скорость реакции будет возрастать из-за увеличения площади поверхности. Например, скорость реакции



зависит от концентрации соляной кислоты и площади поверхности раздела фаз. Скорость реакции порошкообразного карбоната кальция с кислотой выше скорости взаимодействия мраморной крошки с кислотой из-за увеличения площади контакта. Уравнение скорости в общем виде

$$v = k [\text{HCl}]^m \cdot S,$$

где m – порядок реакции по кислоте; S – площадь поверхности, м^2 .

Порядок реакции m может совпадать со значением стехиометрического коэффициента, если лимитирующей стадией процесса является собственно простая химическая реакция.

2.6. Зависимость скорости химической реакции от температуры

2.6.1. Уравнение Аррениуса

В большинстве случаев скорость химической реакции увеличивается при повышении температуры.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.14)$$

где k - константа скорости реакции;

A - константа, называемая *предэкспоненциальным множителем*;

e - основание натурального логарифма;

E_a - энергия активации, Дж/моль;

T - температура, К;

R - газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К.

2.6.2. Энергия активации

Для того чтобы произошла реакция, необходимо преодолеть отталкивание электронных оболочек молекул и разорвать или ослабить связи между атомами. На это надо затратить определенную энергию.

Энергия активации в элементарных реакциях – минимальная энергия реагентов (атомов, молекул и др. частиц), достаточная для того, чтобы они вступили в химическую реакцию, т. е. для преодоления барьера на поверхности потенциальной энергии, отделяющего реагенты от продуктов реакции.

Потенциальный барьер – максимум потенциальной энергии, через который должна пройти система в ходе элементарного акта химического превращения.

В ходе реакции вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется *активированным комплексом* или *переходным состоянием*. Именно для его образования необходима энергия активации (рис. 4, 5).

Число частиц, входящих в активированный комплекс, определяет молекулярность данной стадии реакции.

Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время (10^{-15} с). Он распадается с образованием исходных веществ или продуктов реакции.

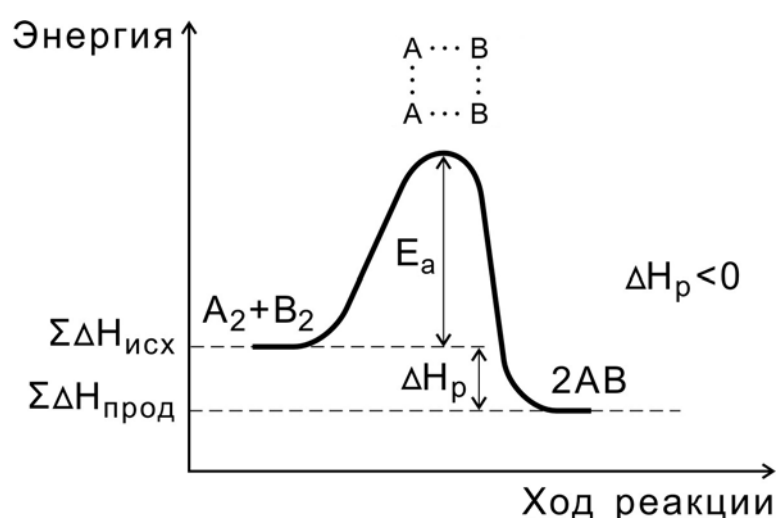


Рис. 4. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции

Переходное состояние возникает в ходе как прямой, так и обратной реакций (рис. 6). Разность энергий активации прямой и обратной реакций равна изменению внутренней энергии (тепловому эффекту) реакции

$$\Delta H_p = E_{a(\text{пр})} - E_{a(\text{обр})}.$$

В макроскопической химической кинетике энергия активации – параметр E_a , входящий в уравнение Аррениуса (2.14). В общем случае сложных реакций параметр E_a является функцией энергий активации отдельных стадий, и определяемая энергия активации называется эффективной (эмпирической, кажущейся).

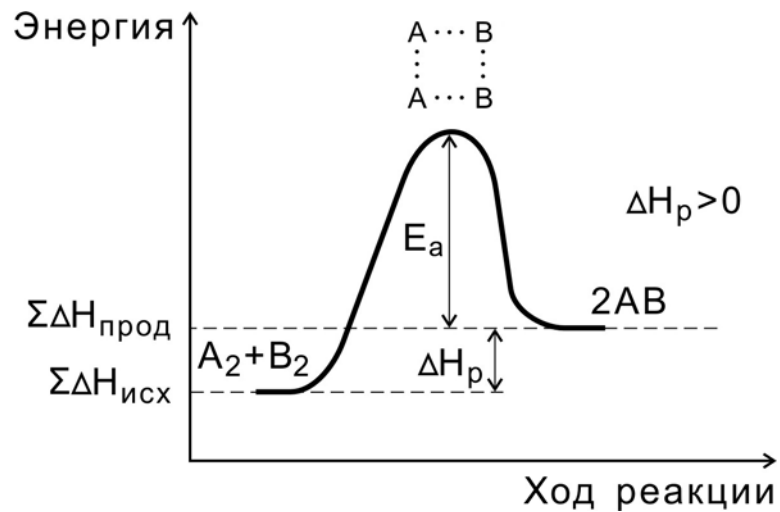


Рис. 5. Энергетическая диаграмма эндотермической реакции

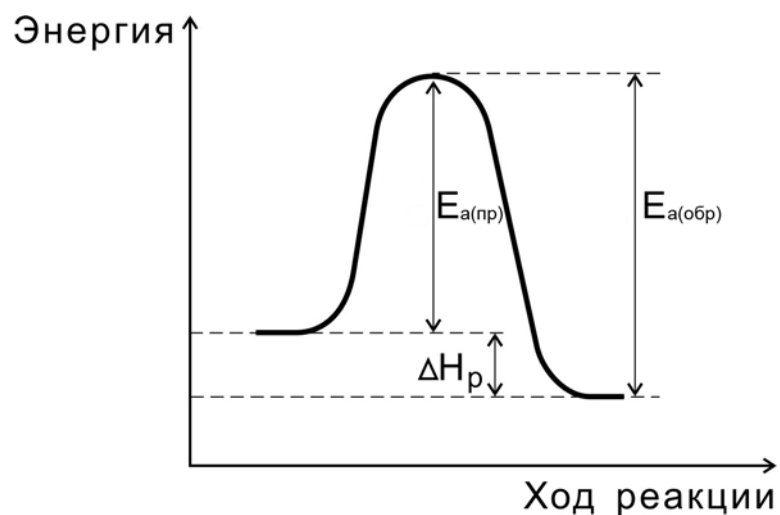


Рис.6. Соотношение между энергиями активации прямой и обратной реакций и теплового эффекта

2.6.3. Распределение молекул по энергиям

Элементарный акт химической реакции происходит не при любом столкновении молекул, а только при столкновении молекул, которые обладают повышенным запасом кинетической энергии. Молеку-

лы, обладающие такой энергией, называются *активными* молекулами.

Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным – не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна, то столкновение может привести к перестройке атомов и образованию молекулы нового вещества.

На рис. 7 показано распределение молекул идеального газа по кинетической энергии согласно статистическому закону Максвелла-Больцмана при двух разных температурах.

Доля молекул с энергией, превышающей энергию активации E_a (доля активных молекул), с повышением температуры резко возрастает (площадь заштрихованной области).

Величина $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ в уравнении Аррениуса (2.14) численно равна доле активных молекул.

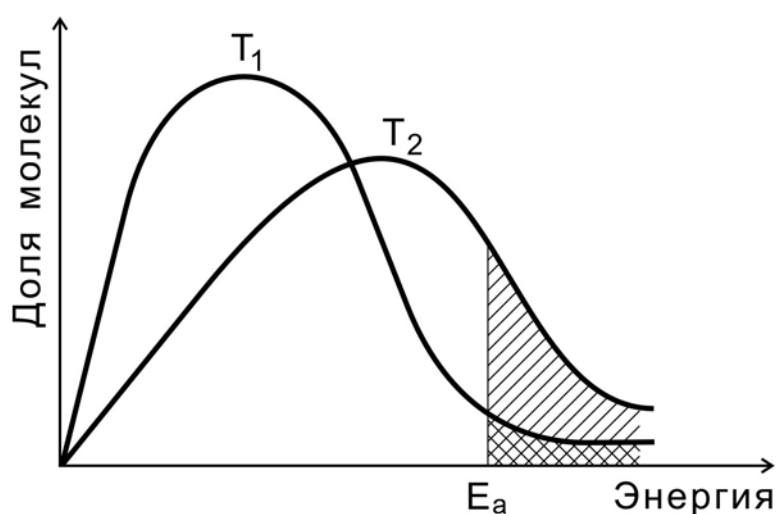


Рис. 7. Распределение молекул по энергиям при двух разных температурах ($T_2 > T_1$)

Чем выше температура, тем больше в системе активных молекул, тем выше скорость реакции.

2.6.4. Энтропия активации. Стерический фактор

Кроме энергии активации важным условием осуществления химической реакции является ориентация молекул в момент столкновения. Большую роль играют размеры и форма молекул, место расположения реакционно-способных атомов или групп атомов в молекуле.

Вероятность необходимой для взаимодействия ориентации молекул при столкновении

$$W = \frac{n_{\text{взаим}}}{n_{\text{общ}}},$$

где, $n_{\text{взаим}}$ - число способов ориентации, приводящих к взаимодействию; $n_{\text{общ}}$ - общее число возможных способов ориентации.

Энтропия активации (в расчете на 1 моль) по уравнению Больцмана

$$S_a = R \ln W.$$

Вероятность необходимой ориентации

$$W = e^{\frac{S_a}{R}}.$$

Чем больше вероятность необходимой для реакции ориентации, т.е. чем больше значение энтропии активации и чем меньше значение энергии активации, тем выше скорость реакции и, соответственно, константа скорости

$$k = Z \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.15)$$

где Z – коэффициент пропорциональности.

Для бимолекулярных реакций Z – это число столкновений частиц в единице объема за единицу времени ($1\text{с}, 1\text{см}^3$).

Уравнение (2.15) называют основным уравнением химической кинетики. Энергия активации и энтропия активации являются теми факторами, посредством которых сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

$$\frac{\Delta S_a}{R}$$

Множитель $e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$ называется стерическим фактором (или стерическим множителем, или фактором вероятности).

$$\frac{\Delta S_a}{R}$$

Стерический фактор $e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$ и частота столкновений Z учитываются в уравнении Аррениуса (2.14) через предэкспоненциальный множитель A .

2.6.4. Применение уравнения Аррениуса

Энергию активации можно рассчитать по экспериментальным данным графическим или аналитическим способами, используя уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

представив его в логарифмическом виде

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (2.16)$$

Графический способ

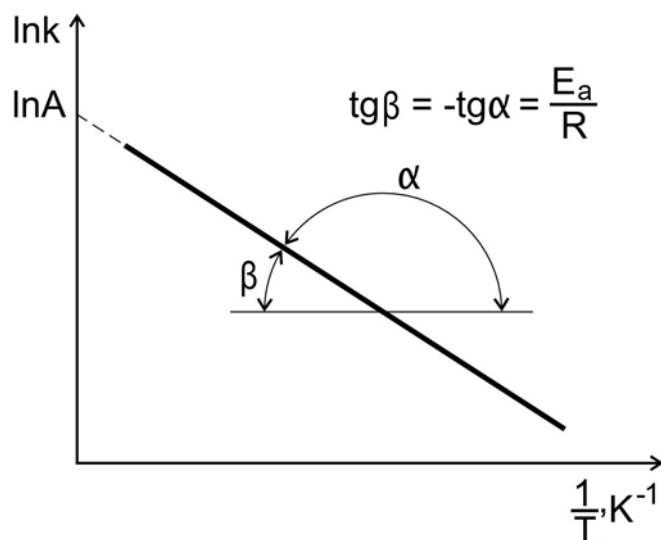


Рис. 8. Зависимость константы скорости реакции от температуры

По экспериментальным значениям константы скорости реакции при различных температурах строят график зависимости $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 8).

По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс вычисляют энергию активации

$$E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Аналитический способ

Если предположить, что для выбранной реакции величины A и E_a постоянны в небольших пределах температур от T_1 до T_2 , то уравнение Аррениуса (2.16) можно применить для двух различных температур ($T_2 > T_1$; $k(T_2) = k_2$; $k(T_1) = k_1$)

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1};$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}.$$

В результате вычитания первого уравнения из второго получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.17)$$

В результате вычитания первого уравнения из второго получим

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

следовательно,

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (2.18)$$

Под символом логарифма находится отношение констант скоростей реакции при двух температурах, поэтому константы можно заменить любыми пропорциональными им величинами при тех же температурах. Например, вместо констант скоростей можно подставить скорости реакции, если исходные концентрации реагирующих веществ при измерении скоростей в обоих опытах были одинаковы и скорость

изменилась только под влиянием изменения температуры. Тогда получим следующие выражения:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}; \quad (2.19)$$

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (2.20)$$

3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

3.1. Основные понятия

Катализаторы - вещества, изменяющие скорость реакции и остающиеся к концу реакции химически неизменными.

Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется *катализом*.

Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются *каталитическими реакциями*.

Реакции, в которых катализатором является продукт реакции, называются *автокаталитическими*.

Важным свойством катализаторов является *селективность* (избирательность) их действия, проявляющаяся в увеличении скорости только определенной из нескольких возможных реакций.

Вещества, малые примеси которых могут сильно снижать или полностью подавлять активность катализатора, называются *каталитическими ядами*.

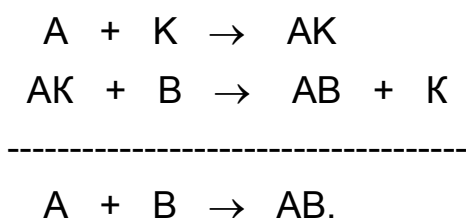
Промоторы – вещества, которые увеличивают активность катализаторов, хотя сами таковыми не являются.

По фазовому принципу различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

3.2. Сущность каталитического действия

Катализ обусловлен промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором, в результате которого открывается *новый реакционный путь*. Ускорение процессов с помощью катализаторов достигается за счет того, что появляются новые механизмы, при которых медленные стадии заменяются более быстрыми.

Реакция превращения веществ A и B в вещество AB с участием катализатора K осуществляется по следующей схеме:



Независимо от механизма действия роль катализатора с точки зрения энергетики реакции сводится, как показано на рис. 9, к *снижению энергии активации* ($E_{\text{акат}} < E_a$), за счет чего увеличивается константа скорости реакции.

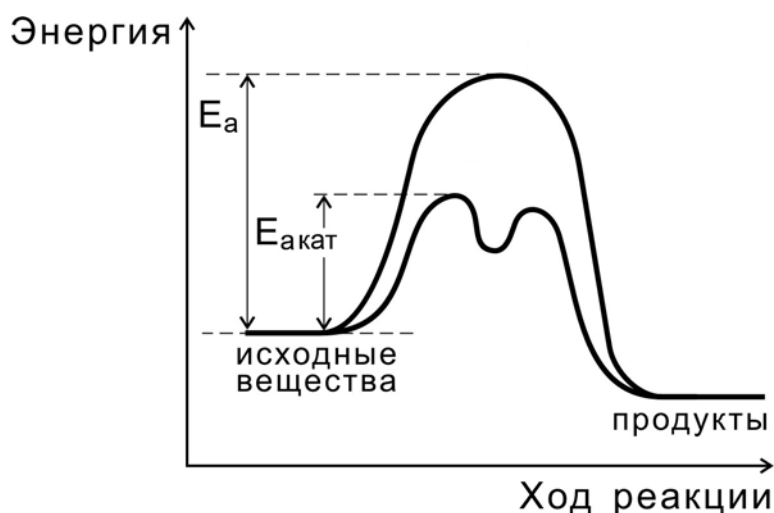


Рис.9. Реакция с участием катализатора

Катализатор может также способствовать необходимой для взаимодействия молекул ориентации.

Катализатор не влияет на константу химического равновесия и не смещает положение химического равновесия.

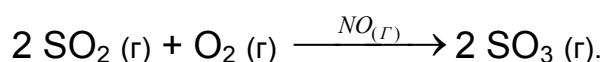
Энергия активации прямой и обратной реакций при введении катализатора уменьшается на одинаковую величину.

Катализатор ускоряет прямую и обратную реакции, т.е. сокращает время достижения равновесия при подходе к нему как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов.

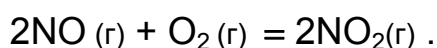
3.3. Гомогенный катализ

Гомогенным называют катализ, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (газовой или жидкой).

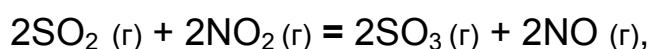
Примером гомогенного газофазного каталитического процесса может служить окисление диоксида серы SO_2 до триоксида SO_3 . Без катализатора диоксид серы очень медленно окисляется кислородом. При производстве серной кислоты камерным способом процесс окисления диоксида серы до триоксида катализируется оксидом азота (II), который открывает для реакции новый путь, не включающий медленной стадии взаимодействия диоксида серы с молекулярным кислородом



Катализатор NO вступает в реакцию с кислородом O_2 , образуя промежуточный продукт NO_2 ,



NO_2 затем реагирует с SO_2 по реакции



в результате которой получается конечный продукт и выделяется катализатор в химически неизменном виде и первоначальном количестве.

К преимуществам гомогенного катализа можно отнести высокую эффективность действия катализаторов, так как реакция идет во всем объеме сосуда. Но практическое выделение продуктов из реакционной смеси может быть затруднено.

3.4. Гетерогенный катализ

Гетерогенным называют катализ, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах.

Процесс идет на границе раздела фаз. Обычно катализатор представляет собой твердое вещество, а реагенты находятся в газе или жидкости.

Механизмы действия гетерогенных катализаторов включают в себя следующие основные стадии:

- 1) движение реагирующих веществ к поверхности катализатора;
- 2) адсорбцию реагентов поверхностью катализатора;
- 3) взаимодействие реагентов на поверхности;
- 4) десорбцию продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора;
- 5) отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

В зависимости от условий проведения процесса и его особенностей лимитирующей может оказаться любая из этих стадий.

Адсорбция может способствовать разрыхлению и поляризации определенных химических связей, активировать реагирующие молекулы, обеспечивая на поверхности катализатора их благоприятную взаимную ориентацию в течение времени, необходимого для взаимодействия.

Активность гетерогенного катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Количество активных центров (участков, на которых обеспечиваются оптимальные условия реакции) определяет-

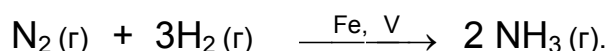
ся составом поверхностного слоя, способом приготовления катализатора и обработки его поверхности. Обычно применяют тонко измельченные порошки, пористые структуры с высокоразвитой поверхностью, в том числе пористые носители с нанесенным слоем катализатора.

Во многих случаях гетерогенный катализ протекает с помощью переходных металлов и их соединений (Pt, Pd, Rh, Fe, Ni, CuO, V₂O₅, NiO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ и др.).

Примерами гетерогенного катализа являются вышерассмотренная реакция окисления диоксида серы SO₂ до триоксида SO₃, но уже в присутствии твердого катализатора V₂O₅ или Pt



или реакция синтеза аммиака



Гетерогенный катализ удобен тем, что катализатор не смешивается с реагентами, поэтому не возникает проблемы отделения его от продуктов реакции. Но с течением времени активная поверхность твердых катализаторов может измениться.

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Состояние равновесия

Реакции, протекающие при одних и тех же условиях одновременно в противоположных направлениях, называются обратимыми.

Рассмотрим простую обратимую реакцию, которая протекает в закрытой системе



Скорость прямой реакции описывается уравнением

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{A}][\text{B}],$$

где $v_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции; $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции.

С течением времени концентрации реагентов A и B уменьшаются, скорость реакции снижается (рис.10, кривая $v_{\text{пр}}$).

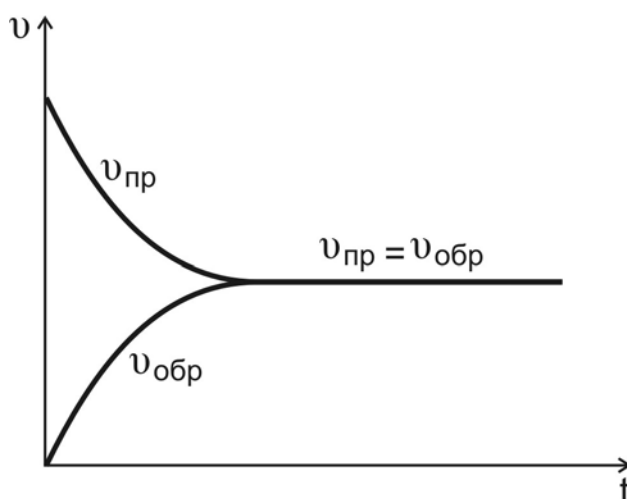


Рис.10. Изменение скоростей прямой и обратной реакций во времени

Реакция между A и B приводит к образованию веществ C и D , молекулы которых при столкновениях могут вновь дать вещества A и B .

Скорость обратной реакции описывается уравнением

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [C][D],$$

где $v_{\text{обр}}$ – скорость обратной реакции; $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции.

По мере того как концентрации веществ C и D возрастают, скорость обратной реакции увеличивается (рис.10, кривая $v_{\text{обр}}$).

В какой-то момент времени скорости прямой и обратной реакций становятся равными

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

Такое состояние системы называется *состоянием равновесия*.

В состоянии равновесия концентрации всех его участников перестают меняться во времени. Такие концентрации называются *равновесными*.

Химическое равновесие – это *динамическое равновесие*. Неизменность концентраций веществ, присутствующих в закрытой системе, есть следствие непрерывно идущих химических процессов. Скорости прямой и обратной реакций не равны нулю, а нулю равна наблюдаемая скорость процесса.

Равенство скоростей прямой и обратной реакций – это кинетическое условие химического равновесия.

4.2. Константа равновесия

При равенстве скоростей прямой и обратной реакций

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

справедливо равенство

$$k_{\text{пр}} [A][B] = k_{\text{обр}} [C][D],$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ.

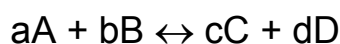
Поскольку константы скоростей не зависят от концентраций, равенство можно записать иначе:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций ($k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$) называют константой химического равновесия:

$$K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}. \quad (4.1)$$

Рассмотрим сложную реакцию



Любую сложную химическую реакцию можно представить в виде ряда простых реакций. Для каждой из простых реакций можно записать кинетическое уравнение прямой и обратной реакций и соответствующие им выражения для констант равновесия. Константа равновесия сложной реакции равна произведению констант равновесия простых реакций, описывающих ее механизм

$$K_c = K_1 K_2 K_3 \dots K_j.$$

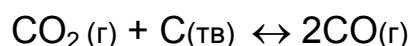
Поэтому в суммарное выражение для константы равновесия равновесные концентрации войдут в степенях их стехиометрических коэффициентов

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (4.2)$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе.

Концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия гетерогенной реакции.

Например, выражение для константы равновесия следующей реакции



записывается так:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}.$$

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Численное значение константы равновесия определяет, каким должно быть соотношение концентраций всех реагирующих веществ при равновесии.

Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собой изменение концентраций всех остальных веществ. В итоге устанавливаются новые равновесные концентрации, но соотношение между ними вновь соответствует константе равновесия.

Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Константа равновесия, выраженная через молярные концентрации реагирующих веществ K_c и константа равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления K_p (см. «Основы химической термодинамики»), связаны между собой соотношениями

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu};$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}},$$

где $\Delta\nu$ - изменение числа газообразных молей в реакции.

Стандартное изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p,$$

а также

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

После приравнивания правых частей уравнений

$$-RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

или

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) не только устанавливает вид зависимости константы от температуры, но и показывает, что константа определяется природой реагирующих веществ.

Константа равновесия не зависит от концентраций реагентов (как и константа скорости реакции), механизма реакции, энергии активации, от присутствия катализаторов. Смена механизма, например,

при введении катализатора не влияет на численное значение константы равновесия, но может изменить скорость достижения равновесного состояния.

4.3. Расчет равновесного состава продуктов химической реакции

Зная величины констант равновесия при данных условиях и используя стехиометрические соотношения реакции (закон сохранения массы), рассчитывают равновесный состав продуктов по следующей схеме.

1. Пишут уравнение реакции.

2. Пишут под формулами уравнения начальные концентрации исходных веществ (в моль/л). Если начальные концентрации продуктов реакции не оговариваются в условии задачи, они обычно принимаются равными нулю.

	A	+	$b B$	\leftrightarrow	$c C$	+	D
Начальное состояние	$[A]_0$		$[B]_0$		$[C]_0$		0
Число молей по уравнению	1		b		c		1
Изменение концентраций	x		$b x$		$c x$		x
Равновесное состояние	$[A]_0 - x$		$[B]_0 - b x$		$[C]_0 + c x$		x

3. Принимают, что в ходе реакции до состояния равновесия прореагировало x моль/л какого-либо вещества. Обычно за x принимают изменение концентрации того реагента, стехиометрический коэффициент при котором в уравнении реакции наименьший, чтобы из-

бежать дробных коэффициентов при неизвестном x . Например, про-реагировало x моль/л вещества A .

4. По уравнению реакции определяют изменение концентраций других веществ.

5. Определяют равновесные концентрации веществ. При протекании реакции в прямом направлении до состояния равновесия происходит уменьшение концентраций исходных веществ и увеличение концентраций продуктов реакции.

6. Пишут выражение закона действующих масс. Подставляют в него найденные значения равновесных концентраций.

$$K_c = \frac{[C]^c [D]}{[A][B]^b},$$

$$K_c = \frac{([C]_0 + cx)^c \cdot (x)}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - bx)^b}.$$

7. Решают уравнение с одним неизвестным. При этом учитывают, что отрицательный корень не имеет физического смысла, и убыль концентрации исходного вещества не может быть больше величины самой концентрации (начальная концентрация исходного вещества не может быть меньше его остаточной равновесной концентрации).

8. Находят равновесные концентрации.

$$[A] = [A]_0 - x;$$

$$[B] = [B]_0 - b x;$$

$$[C] = [C]_0 + cx;$$

$$[D] = x.$$

Приведенная схема расчета может быть применена также для определения исходных (начальных) молярных концентраций, если известны равновесные концентрации реагентов.

4.4. Смещение химического равновесия.

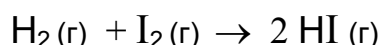
Принцип Ле Шателье

Истинное химическое равновесие является динамическим и подвижным: изменение внешних условий (температуры, давления, концентраций реагирующих веществ) ведет к смещению равновесия в сторону прямой или обратной реакции. Характер влияния внешних факторов на равновесные системы выражает принцип Ле Шателье.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то смещение равновесия происходит в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет эффект внешнего воздействия.

4.4.1. Изменение концентраций

Равновесное состояние в системе



характеризуется (для одной и той же температуры) константой равновесия

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

Если, например, в систему добавить водород, т.е. увеличить его концентрацию, то скорость прямой реакции увеличится (в соответствии с законом действующих масс)

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{H}_2] [\text{I}_2], \quad v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}},$$

равновесие сместится вправо. Концентрация йодоводорода будет увеличиваться, а концентрация водорода и йода будет уменьшаться. Процесс будет протекать до тех пор, пока не установится новое равновесие. Новые равновесные концентрации всех компонентов будут другими, но соотношение между ними, определяемое константой равновесия, останется постоянным.

Если в систему ввести дополнительное количество йодоводорода, то скорость обратной реакции увеличится

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{HI}]^2, v_{\text{обр}} > v_{\text{пр}},$$

равновесие сместится влево.

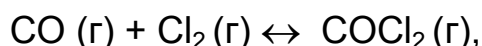
Удаление из системы продуктов (или продукта) реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции, а уменьшение концентрации исходных (или исходного) веществ приводит к сдвигу равновесия в направлении обратной реакции.

4.4.2. Изменение давления

Повышение давления (уменьшение общего объема) вызывает смещение равновесия в направлении уменьшения общего количества молей газообразных веществ, т.е. в направлении, приводящем к понижению давления.

При уменьшении давления (увеличении общего объема) равновесие смещается в сторону увеличения количества молей газообразных веществ, т.е. в направлении, приводящем к возрастанию давления.

Рассмотрим, в каком направлении сместится равновесие в системе



если при неизменной температуре увеличить давление путем уменьшения объема газовой смеси?

В реакцию вступают 2 моля, а образуется 1 моль газообразных веществ. Прямая реакция при постоянном объеме сопровождается уменьшением давления. Если увеличить общее давление в системе, то согласно принципу Ле Шателье равновесие сместится в сторону прямой реакции.

Это можно доказать расчетами. Скорость прямой реакции равна

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{CO}][\text{Cl}_2],$$

скорость обратной реакции равна

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{COCl}_2].$$

При повышении давления объем системы уменьшился, например, в 3 раза. Тогда концентрации всех реагентов увеличатся в 3 раза. При этом скорость прямой реакции увеличивается в 9 раз:

$$v_{\text{пр}}^* = k_{\text{пр}} (3 [\text{CO}]) \cdot (3 [\text{Cl}_2]) = k_{\text{пр}} \cdot 3^2 [\text{CO}][\text{Cl}_2] = 9 v_{\text{пр}}.$$

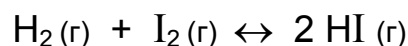
Скорость обратной реакции увеличивается только в 3 раза:

$$v_{\text{обр}}^* = k_{\text{обр}} (3[\text{COCl}_2]) = 3 k_{\text{обр}} [\text{COCl}_2] = 3 v_{\text{обр}}.$$

Таким образом, равновесие этой реакции будет смещаться в сторону накопления COCl_2 в системе до тех пор, пока не установится вновь состояние химического равновесия.

Для реакций, протекающих без изменения числа молей газообразных веществ, изменение давления (или общего объема) не влияет на химическое равновесие и равновесный состав продуктов.

Для реакции



количество молей газообразных веществ слева и справа от знака равновесия равно. При изменении давления скорости прямой и обратной реакций изменяются одинаково, а их отношение будет оставаться неизменным. В этом случае изменение давления не влияет на положение равновесия.

Рассмотрим *влияние разбавления реагирующей смеси инертным газом* на химическое равновесие.

1. Если разбавление ведется при постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермический процесс), объем системы при накоплении инертного газа увеличивается (он пропорционален количест-

ву вещества n газов, $V = \frac{nRT}{p}$. Следовательно, молярные концентрации $C_i = \frac{n_i}{V}$ и парциальные давления $p_i = \frac{n_i}{n}p$ исходных веществ и продуктов реакции уменьшаются ($n_i, n_i' = const$; n_i – число молей i -го исходного вещества, n_i' – число молей i -го продукта реакции). Создастся эффект уменьшения общего давления, ведущий к смещению равновесия в соответствующем направлении.

2. Если разбавление осуществляется при постоянных объеме и температуре (изохорно-изотермический процесс), то при накачивании инертного газа, например, в автоклав, общее давление возрастает пропорционально увеличению количества вещества газов в системе $p = \frac{nRT}{V}$. При $n_i, n_i' = const$ молярные концентрации $C_i = \frac{n_i}{V}$ и парциальные давления $p_i = C_iRT$ исходных веществ и продуктов сохраняются постоянными. В этом случае разбавление инертным газом не влияет на химическое равновесие.

4.4.3. Влияние температуры

Зависимость константы равновесия от температуры $K_p = f(T)$ выражается уравнением

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \text{ или } \ln K_p = \frac{A}{T} + B, \quad (4.4)$$

где $A = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$; $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$.

Выражение (4.4) представляет собой уравнение прямой в координатах $\frac{1}{T} - \ln K_p$, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс

$\operatorname{tg}\alpha = A = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$ (рис. 11).

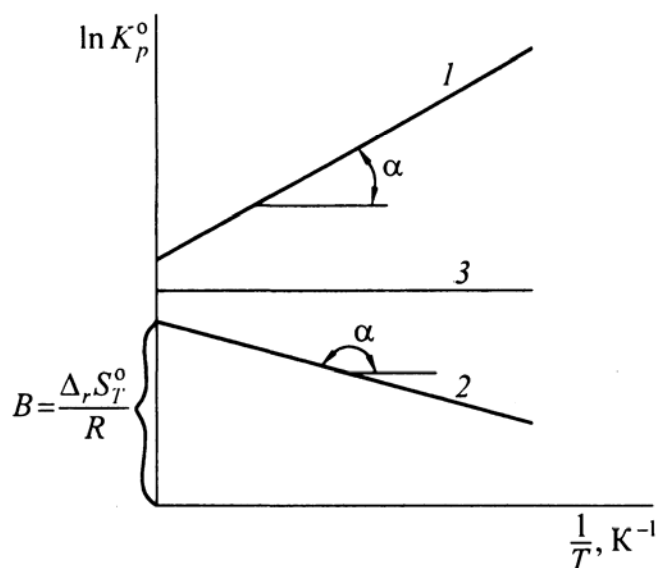


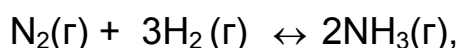
Рис. 11. Зависимость логарифма константы равновесия от обратной абсолютной температуры для разных типов реакции:

- 1 – экзотермическая ($\Delta H^\circ < 0$); 2 – эндотермическая ($\Delta H^\circ > 0$);
- 3 – реакция с нулевым тепловым эффектом ($\Delta H^\circ = 0$)

Для экзотермической реакции ($\Delta H^\circ < 0$, $\operatorname{tg}\alpha > 0$) угол наклона прямой к оси абсцисс положителен, для эндотермических процессов ($\Delta H^\circ > 0$, $\operatorname{tg}\alpha < 0$) отрицателен, для реакций с нулевым тепловым эффектом ($\Delta H^\circ = 0$, $\operatorname{tg}\alpha = 0$) равен 0 (рис. 11, прямые 1, 2, 3 соответственно).

1. Для экзотермических процессов $\Delta H^\circ < 0$ при увеличении температуры значения K_p уменьшаются, что соответствует смещению равновесия в сторону обратной (эндотермической) реакции.

Например, для реакции синтеза аммиака из азота и водорода,



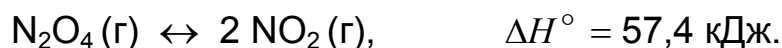
которая является экзотермической ($\Delta H^\circ < 0$), первое слагаемое в уравнении (4.4) будет положительным. С повышением температуры его абсолютная величина будет уменьшаться. Это приведет к уменьшению K_p независимо от знака ΔS° .

Уменьшение K_p означает, что в выражении константы равновесия числитель (концентрации продуктов реакции) уменьшается, а знаменатель (концентрации исходных веществ) увеличивается.

Равновесие смещается в сторону обратного эндотермического процесса разложения аммиака.

2. Для эндотермических процессов $\Delta H^\circ > 0$ при увеличении температуры значения K_p увеличиваются, что соответствует смещению равновесия в сторону прямой (экзотермической) реакции.

Например, в реакции



$\Delta H^\circ > 0$, т.е. прямая реакция - эндотермическая. Следовательно, первое слагаемое в уравнении (4.4) отрицательно. При увеличении температуры его абсолютная величина уменьшается и независимо от знака ΔS° константа увеличивается.

Увеличение K_p означает, что в выражении константы равновесия числитель (концентрации продуктов реакции) увеличивается, а знаменатель (концентрации исходных веществ) уменьшается. Равновесие смещается в сторону прямой реакции.

Зная знак ΔH° , можно сказать, в каком направлении будет изменяться константа равновесия при изменении температуры.

Повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты и охлаждением системы, т.е. в сторону эндотермической реакции.

При понижении температуры равновесие смещается в сторону экзотермической реакции.

5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Цепные реакции – особый класс сложных многостадийных реакций, в которых появление промежуточной активной частицы (атома, содержащего неспаренный электрон, свободного радикала, иона) вызывает цепь превращений исходных веществ в продукты реакции.

К цепным реакциям относятся горение топлива, взрывы, окисление, хлорирование и бромирование соединений, реакции в атмосфере, полимеризация, крекинг нефтепродуктов, ядерные цепные реакции.

В сложном цепном процессе можно выделить следующие стадии:

- 1) *инициирование* (зарождение цепи), при котором образуются активные частицы - переносчики цепи;
- 2) *рост цепи* (продолжение цепи), активные частицы вступают в химическое взаимодействие с исходными веществами, в результате чего образуются новые активные частицы;
- 3) *обрыв цепи* – гибель активных частиц.

Зарождение цепи может происходить в результате диссоциации молекул под действием тепла, излучения или с помощью *инициаторов* – веществ, которые легко распадаются на *свободные радикалы*.

Свободным радикалом называется нестойкая частица, образующаяся из молекулы при разрыве одной или нескольких химических связей и обладающая одним или несколькими неспаренными электронами, которые обуславливают высокую химическую активность радикалов ($H\bullet$, $Cl\bullet$, $H_3C\bullet$ и др.).

Обрыв цепи может произойти в результате рекомбинации (образования ковалентной связи путем обобществления двух неспаренных электронов, принадлежащих разным частицам), взаимодействия активных частиц со стенками реакционного сосуда (для отвода избыточной энергии) или их взаимодействия со специальными веществами (замедлителями или ингибиторами).

Энергии активации отдельных стадий с участием активных частиц обычно во много раз меньше, чем энергии активации обычных молекулярных реакций, что способствует протеканию цепных реакций с большой скоростью.

5.1. Неразветвленные цепные реакции

Если во время реакции роста цепи не происходит увеличения общего количества радикалов, то цепная реакция называется *неразветвленной* (рис.12 а).

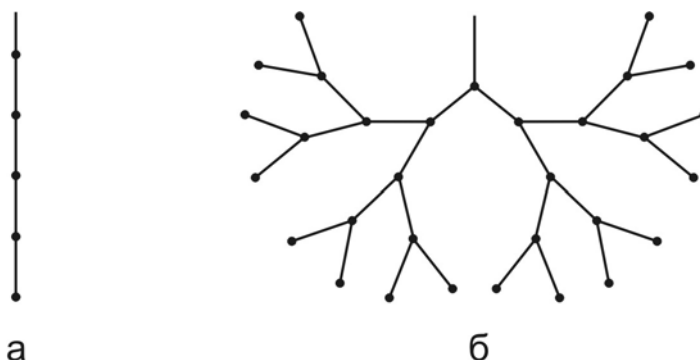
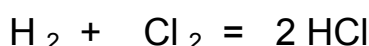
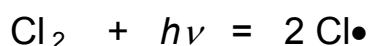


Рис.12. Неразветвленная (а) и разветвленная (б) цепные реакции

Рассмотрим реакцию синтеза хлороводорода под действием света

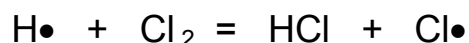
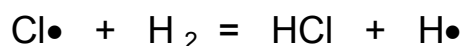


1. *Зарождение цепи.* Поглощая квант лучистой энергии $h\nu$, молекула хлора распадается. Этот процесс фотохимической диссоциации можно выразить уравнением



При хлорировании водорода инициирование цепи начинается именно с гомолитического разрыва связей в молекулах хлора ($E_{\text{св}} = 243$ кДж/моль), так как в молекуле водорода связь между атомами более прочная ($E_{\text{св}} = 435$ кДж/моль).

2. *Рост цепи.* В результате взаимодействия радикалов с молекулами образуются продукты реакции и новые активные частицы



3. *Обрыв цепи.* В результате взаимодействия радикалов друг с другом



Обрыв цепей может произойти в результате столкновения активных частиц со стенкой сосуда или при соударении двух активных частиц и одной неактивной M . Выделяющаяся энергия поглощается стенкой сосуда или уносится неактивной частицей в возбужденном состоянии M^* :

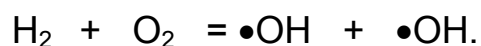


Этим объясняется влияние объема и природы сосуда, инертных примесей и других факторов, влияющих на скорость цепных реакций.

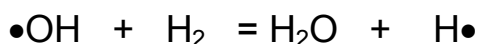
5.2. Разветвленные цепные реакции

Если при взаимодействии свободного радикала с молекулой исходного вещества образуется не одна, а две или большее количество активных частиц, то такая цепная реакция называется *разветвленной* (рис.12, б).

К разветвленным цепным реакциям относится, например, реакция образования воды из простых веществ. В смеси водорода с кислородом при нагревании или пропускании электрического разряда происходит взаимодействие молекул этих газов с образованием двух гидроксильных радикалов:



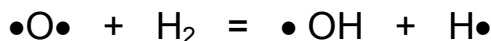
Радикалы $\bullet\text{OH}$ реагируют с молекулой водорода



Атом водорода реагирует с молекулой кислорода, образуя уже две новые активные частицы



Атом кислорода, реагируя с молекулой водорода, образует два новых активных центра



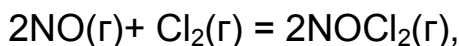
Таким образом, происходит быстрое увеличение количества активных частиц и, если обрывы цепей не препятствуют этому процессу, скорость реакции резко возрастает.

Если скорость разветвления цепей реакции оказывается больше скорости обрыва цепей, то возникает самоускоряющийся процесс, заканчивающийся взрывом.

6. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ

6.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Как изменится начальная скорость простой реакции образования NOCl_2



если уменьшить объем газовой смеси в 2 раза?

Решение. Скорость данной реакции равна

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2].$$

Если обозначить концентрации NO и Cl_2 до изменения объема, соответственно, через a и b , тогда $v = k \cdot a^2 \cdot b$.

В результате уменьшения объема в 2 раза концентрации NO и Cl_2 увеличиваются в 2 раза, и скорость реакции станет равна

$$v^* = k (2a)^2 \cdot 2b = 8k \cdot a^2 \cdot b = 8v.$$

Тогда $v^*/v = 8$. Таким образом, скорость реакции увеличится в 8 раз.

Пример 2. Скорость разложения вещества A описывается кинетическим уравнением первого порядка. Определить концентрацию вещества A через 100 с после начала реакции, если известно, что начальная концентрация его составляла 0,01 моль/л, а константа скорости равна $0,023 \text{ с}^{-1}$.

Решение. Используя интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка (2.9), имеем

$$\begin{aligned}\ln[A]_t &= \ln[A]_0 - kt; \\ \ln[A]_t &= \ln 0,01 - 0,023 \cdot 100; \\ \ln[A]_t &= -6,9; \quad [A]_t = 0,001 \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Пример 3. Определить, за какое время израсходуется 90% исходного вещества, если известно, что скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка, а константа скорости равна $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Решение. Если вещества A было 100%, израсходовано 90% (конверсия вещества), то к времени t останется 10% вещества. Подставляя эти значения в уравнение (2.9), найдем

$$\begin{aligned}\ln[A]_t &= \ln[A]_0 - kt, \\ \ln 10 &= \ln 100 - 4,6 \cdot 10^{-2} \cdot t \\ t &= 50 \text{ с.}\end{aligned}$$

Пример 4. Известно, что скорость разложения вещества A описывается кинетическим уравнением первого порядка. Определить концентрацию вещества через 100 с после начала реакции, если известно, что исходная концентрация его была 0,4 моль/л, а время полупревращения $t_{1/2}$ равно 30 с.

Решение. Для нахождения константы скорости реакции воспользуемся уравнением (2.12)

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k},$$

откуда

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{30} = 0,023 \text{ с}^{-1}$$

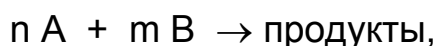
Тогда концентрация через 100 с после начала реакции

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt;$$

$$\ln[A]_t = \ln 0,4 - 0,0231 \cdot 100 = -0,916 - 2,31 = -3,226$$

$$[A]_t = e^{-3,226} = 0,0397 \text{ моль/л.}$$

Пример 5. Для некоторой реакции



проводимой при различных исходных концентрациях реагирующих веществ, экспериментально определяли скорость реакции: сначала при различных концентрациях вещества *B* и фиксированной концентрации вещества *A* (опыты 1-3), затем при различных начальных концентрациях *A* и постоянной концентрации *B* (опыты 4-6). Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Величины	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
[A], моль/л	1,3	1,3	1,3	0,1	0,3	0,5
[B], моль/л	0,2	0,4	0,6	1,3	1,3	1,3
ν , моль/л·с	0,0208	0,0832	0,1871	0,0676	0,2028	0,3381

Определить вид дифференциального кинетического уравнения и константу скорости реакции.

Решение. Зависимость начальной скорости от концентрации для данной реакции выражается дифференциальным кинетическим уравнением

$$\nu = k [A]^n [B]^m.$$

Прологарифмируем это выражение

$$\ln v = \ln k + n \ln[A] + m \ln[B].$$

Величины k , n и m для рассматриваемой реакции (при $T = \text{const}$) являются постоянными и не зависят от концентрации реагентов.

Так как в трех опытах (1-3) концентрация вещества A постоянна (обозначим ее $[A]_0$), то в уравнении сумма $(\ln k + n \ln[A]_0)$ будет тоже величиной постоянной. Обозначим ее

$$\ln k + n \ln[A]_0 = D_1.$$

Тогда уравнение можно переписать так:

$$\ln v = m \ln[B] + D_1.$$

Зависимость представляет собой в координатах $\ln[B]$ — $\ln v$ уравнение прямой линии, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен порядку реакции по веществу B .

В табл. 2 представлены значения логарифмов концентраций и скоростей для опытов (1-6).

Таблица 2

Величины	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
$\ln[A]$	0,2624	0,2624	0,2624	-2,3026	-1,2040	-0,6931
$\ln[B]$	-1,6090	-0,9163	-0,5108	0,2624	0,2624	0,2624
$\ln v$	-3,8728	-2,4865	-1,6761	-2,6941	-1,5955	-1,0844

По результатам опытов (1-3) построим график зависимости $\ln v$ от $\ln[B]$ (рис. 13) и найдем порядок реакции по веществу B

$$m = \frac{\Delta \ln v}{\Delta \ln[B]} = \frac{\ln v_b - \ln v_a}{\ln[B]_b - \ln[B]_a} = \frac{-4,0 - (-2,0)}{-1,7 - (-0,7)} = \frac{-2,0}{-1,0} = 2.$$

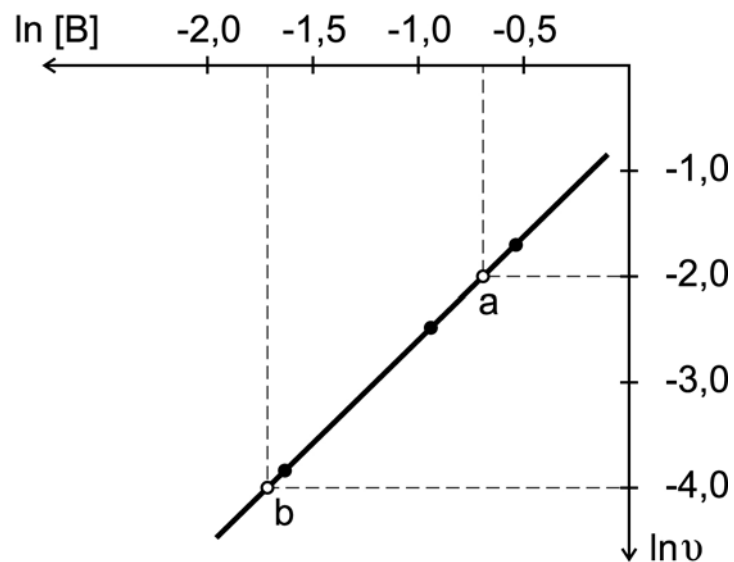


Рис. 13. Определение порядка реакции по веществу B

В последующих опытах (4-6) концентрация вещества B остается постоянной ($[B] = [B]_0$), поэтому

$$\ln k + m \ln [B]_0 = D_2$$

$$\ln v = n \ln [A] + D_2.$$

По результатам опытов (4-6) построим график зависимости $\ln v$ от $\ln [A]$ (рис. 14) и найдем порядок реакции по веществу A

$$n = \frac{\Delta \ln v}{\Delta \ln [A]} = \frac{\ln v_d - \ln v_c}{\ln [A]_d - \ln [A]_c} = \frac{-2,5 - (-1,5)}{-2,1 - (-1,1)} = \frac{-1,0}{-1,0} = 1.$$

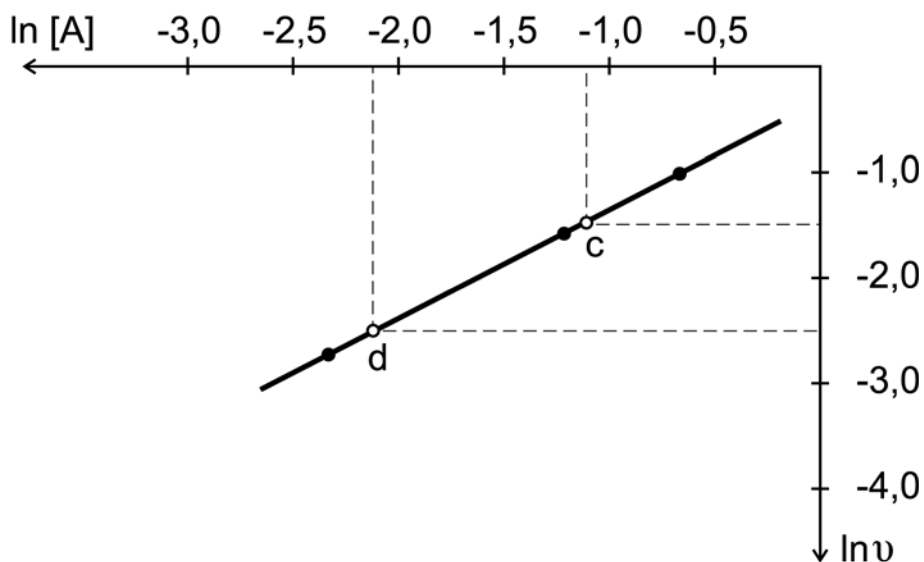


Рис.14. Определение порядка реакции по веществу A

Таким образом, зависимость скорости от концентрации для исследуемой реакции

$$v = k [A]^1 [B]^2.$$

В этом уравнении порядок реакции по веществу B равен 2, а порядок реакции по веществу A равен 1. Сумма порядков по реагирующим веществам, равная 3, дает общий порядок реакции.

Для определения константы скорости прологарифмируем дифференциальное кинетическое уравнение с учетом полученных порядков реакции по веществам A и B

$$\ln k = \ln v - \ln[A] - 2 \ln[B].$$

Вычислив константу скорости реакции для каждого опыта (в табл. 3 представлены данные для трех опытов), найдем среднее значение константы

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = \frac{0,3998 + 0,4000 + 0,3998}{3} \approx 0,4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таблица 3

Величины	Номер опыта		
	1	2	3
$\ln[A]$	0,2624	0,2624	0,2624
$\ln[B]$	- 1,6090	- 0,9163	- 0,5108
$\ln v$	- 3,8728	- 2,4865	- 1,6761
$\ln k$	- 0,9172	- 0,9163	- 0,9169
k	0,3998	0,4000	0,3998

Таким образом, дифференциальное кинетическое уравнение имеет вид

$$v = 0,4 [A] [B]^2.$$

Пример 6. Определить энергию активации E_a реакции, для которой при повышении температуры от 22 до 32 °С константа скорости возрастает в 2 раза.

Решение. Запишем уравнение Аррениуса для двух температур в виде

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1},$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}.$$

В результате вычитания первого уравнения из второго, получим

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

следовательно,

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Отношение $k_2/k_1 = 2$ по условию. Переводим температуру в Кельвины и подставляем значения в уравнение

$$E_a = 8,31 \cdot \frac{295 \cdot 305}{305 - 295} \cdot \ln 2 = 51826 \text{ Дж/моль}.$$

Пример 7. Энергия активации некоторой реакции при отсутствии катализатора равна 75 кДж/моль, а с катализатором 50 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25°С?

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a , а с катализатором – через $E_a^{\text{кат}}$; соответствующие константы скорости реакции обозначим через k и $k^{\text{кат}}$. Предположим, что величина A для данной реакции постоянна и не зависит от присутствия катализатора. Используя уравнение Аррениуса, находим

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

$$\ln k^{\text{кат}} = \ln A - \frac{E_a^{\text{кат}}}{RT}$$

В результате вычитания первого уравнения из второго

$$\ln \frac{k^{\text{кат}}}{k} = \frac{E_a - E_a^{\text{кат}}}{RT}$$

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая энергию активации в Джоулях и учитывая, что $T = 298 \text{ K}$, получим

$$\ln \frac{k^{\text{кат}}}{k} = \frac{(75 - 50) \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = 10,1$$

$$\frac{k^{\text{кат}}}{k} = 24343 \approx 24 \cdot 10^3.$$

Таким образом, в присутствии катализатора скорость реакции возрастет в 24 тысячи раз.

Пример 8. Приведенные ниже данные соответствуют температурной зависимости константы скорости реакции, имеющей первый порядок

Температура T , К	275	283	288	298
Константа k , с^{-1}	0,0017	0,0036	0,0055	0,0125

Определите энергию активации и значение предэкспоненциального множителя. Рассчитайте константу скорости при температуре $T = 303 \text{ K}$.

Решение. Согласно уравнению Аррениуса зависимость константы скорости от температуры имеет вид

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

поэтому необходимо построить график зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$.

$\frac{1}{T}$	0,00364	0,00353	0,00347	0,00336
$\ln k$	- 6,38	- 5,63	- 5,20	- 4,38

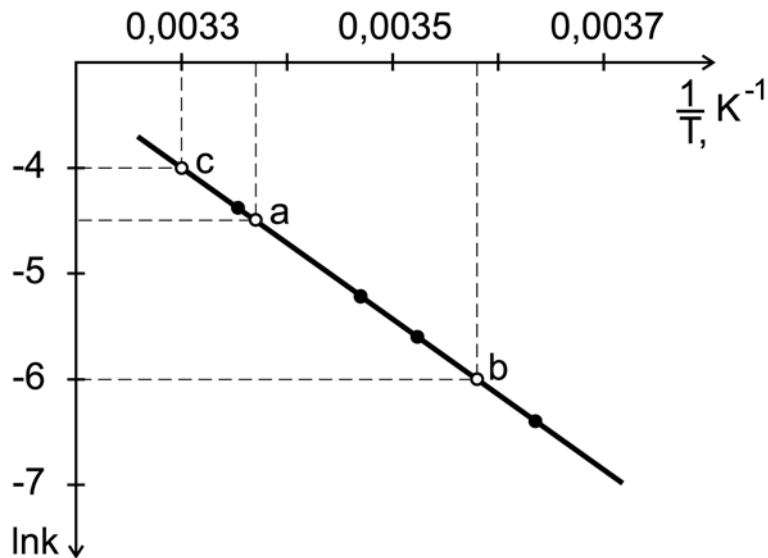


Рис.15. Определение энергии активации

Энергию активации можно определить из тангенса угла наклона прямой (рис. 15)

$$-\frac{E_a}{R} = \operatorname{tg} \alpha;$$

$$E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha;$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}};$$

$$E_a = 8,31 \cdot \frac{-6 - (-4,5)}{0,00358 - 0,00337} = 8,31 \cdot 7143 = 59358 \text{ Дж/моль.}$$

Определим значения предэкспоненциального множителя. Для произвольной точки на прямой зависимости $\ln k - \frac{1}{T}$, например, точки a , найдем соответствующие ей значения: $\ln k_a = -4,5$; $\frac{1}{T} = 0,00337$.

Подставляем значения $\ln k_a$, $\frac{1}{T}$ и E_a в уравнение Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

$$-4,5 = \ln A - \frac{59358}{8,31} \cdot 0,00337,$$

откуда

$$\ln A = 19,57; \quad A = 3,16 \cdot 10^8.$$

Подставляя найденные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнение Аррениуса, получим зависимость константы скорости от температуры

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}};$$

$$k = 3,16 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{59358}{R} \cdot \frac{1}{T}};$$

$$k = 3,16 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{7143}{T}}.$$

Найдем значение константы скорости при температуре $T=303\text{K}$

$$k = 3,16 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{7143}{303}} = 0,0183 \text{ c}^{-1}$$

или по уравнению

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T};$$

$$\ln k = \ln(3,16 \cdot 10^8) - \frac{59358}{8,31} \cdot \frac{1}{303} = -4;$$

$$k = 0,0183 \text{ c}^{-1}.$$

Можно определить константу скорости и непосредственно из графика (рис.15). Отложив на оси $\frac{1}{T}$ значение $\frac{1}{303} = 0,0033$ (точка с), находим по графику $\ln k = -4$; $k = 0,0183 \text{ c}^{-1}$.

Пример 9. Константа равновесия реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ равна единице. Исходные концентрации: $[A]_0 = 0,01$ моль/л, $[B]_0 = 0,03$ моль/л. Определить равновесные концентрации всех четырех веществ.

Решение.

1. Пишем уравнение реакции.

2. Для каждого из участников реакции записываем начальные концентрации исходных веществ (в моль/л). Т.к. начальные концентрации продуктов реакции не оговариваются в условии задачи, то принимаем их равными нулю.

3. По уравнению реакции определяем изменение концентраций всех веществ к моменту достижения равновесия. Из уравнения реакции видно, что из каждого моля *A* и *B* образуется по одному молю *C* и *D*.

4. Принимаем, что в ходе реакции к моменту достижения равновесия прореагировало *x* моль/л вещества *A*. Если прореагирует *x* молей *A*, то должно прореагировать также *x* молей *B*, в то же время должно образоваться по *x* молей *C* и *D*.

5. Определяем равновесные концентрации веществ. При протекании реакции в прямом направлении до состояния равновесия происходит уменьшение концентраций исходных веществ и увеличение концентраций продуктов реакции.

	A	+	B	↔	C	+	D
Начальное состояние	0,01		0,03		0		0
Число молей по уравнению	1		1		1		1
Изменение концентраций	<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>
Равновесное состояние	0,01 – <i>x</i>		0,03 – <i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>

6. Пишем выражение закона действующих масс. Подставляем в него найденные значения равновесных концентраций.

$$K = 1 = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{x^2}{(0,01 - x)(0,03 - x)}$$

7. Решаем уравнение. При этом учитываем, что отрицательный корень не имеет физического смысла, и убыль концентрации исходного вещества не может быть больше величины самой концентрации. $x = 0,0075$ моль/л.

8. Находим равновесные концентрации.

$$[A] = [A]_0 - x = 0,01 - 0,0075 = 0,0025 \text{ моль/л};$$

$$[B] = [B]_0 - x = 0,03 - 0,0075 = 0,0225 \text{ моль/л};$$

$$[C] = x = 0,0075 \text{ моль/л};$$

$$[D] = x = 0,0075 \text{ моль/л}.$$

Пример 10. В системе $A(г) + B(г) \leftrightarrow 2C(г)$ равновесные концентрации равны: $[A] = 0,018$ моль/л, $[B] = 0,011$ моль/л, $[C] = 0,016$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ A и B .

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением

$$K = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{0,016^2}{0,018 \cdot 0,011} = 1,3.$$

Для нахождения исходных концентраций веществ A и B учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля A и 1 моля B образуется 2 моля C . Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовывалось 0,016 моля вещества C , то при этом было израсходовано 0,008 моля вещества A и 0,008 моля вещества B .

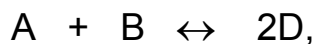
	A	+	B	\leftrightarrow	2 C
Начальное состояние	?		?		
Число молей по уравнению	1		1		2
Изменение концентраций	0,008		0,008		0,016
Равновесное состояние	0,018		0,011		0,016

Таким образом, исходные концентрации равны:

$$[A]_0 = 0,018 + 0,008 = 0,026 \text{ моль/л};$$

$$[B]_0 = 0,011 + 0,008 = 0,019 \text{ моль/л}.$$

Пример 11. Химическое равновесие гомогенной реакции



протекающей при $T = \text{const}$, установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[A] = 0,4$ моль/л; $[B] = 0,2$ моль/л; $[D] = 0,4$ моль/л. Затем концентрацию вещества B увеличили до $0,5$ моль/л. Рассчитайте новые равновесные концентрации реагирующих веществ.

Решение. Вычислим константу равновесия данной реакции:

$$K_c = \frac{[D]^2}{[A][B]} = \frac{0,4^2}{0,4 \cdot 0,2} = 2.$$

После добавления вещества B возникло новое состояние системы с концентрациями $[A] = 0,4$ моль/л; $[B] = 0,5$ моль/л; $[D] = 0,4$ моль/л.

В соответствии с принципом Ле Шателье при увеличении концентрации $[B]$ равновесие сместится в сторону прямой реакции.

Движение системы к новому состоянию равновесия должно сопровождаться увеличением концентрации D и снижением концентрации A и B .

Если концентрация вещества A снизится на x моль/л, то в соответствии с уравнением реакции концентрация вещества B должна уменьшиться на такую же величину и концентрация вещества D – увеличиться на $2x$ моль/л. Тогда равновесные концентрации будут равны: $[A] = 0,4 - x$; $[B] = 0,5 - x$; $[D] = 0,4 + 2x$.

Реакция протекает при постоянной температуре, следовательно, константа равновесия K_c останется прежней, равной 2. Подставляем новые равновесные концентрации реагирующих веществ в выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[D]^2}{[A][B]} = \frac{(0,4 + 2x)^2}{(0,4 - x) \cdot (0,5 - x)} = 2.$$

Откуда $x = 0,07$.

	A	+	B	↔	2D
Начальное равновесное состояние	0,4		0,2		0,4
Состояние системы после добавления вещества B	0,4		0,5		0,4
Число молей по уравнению	1		1		2
Изменение концентраций	x		x		2x
Новое равновесное состояние	0,4 - x		0,5 - x		0,4 + 2x

Новые равновесные концентрации:

$$[A] = 0,4 - x = 0,4 - 0,07 = 0,33 \text{ моль/л};$$

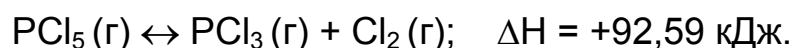
$$[B] = 0,5 - x = 0,5 - 0,07 = 0,43 \text{ моль/л};$$

$$[D] = 0,4 + 2x = 0,4 + 0,14 = 0,54 \text{ моль/л}.$$

Если в качестве проверки подставить значения новых равновесных концентраций в выражение константы равновесия, получим

$$K_c = \frac{[D]^2}{[A][B]} = \frac{(0,54)^2}{0,33 \cdot 0,43} = 2.$$

Пример 12. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрации реагирующих веществ, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. В соответствии с принципом Ле Шателье, если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то смещение равновесия происходит в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет эффект внешнего воздействия.

1. Смещение равновесия при изменении температуры связано с тепловым эффектом реакции. Так как рассматриваемая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру.

2. Так как в данной реакции разложение PCl_5 ведет к увеличению объёма (из одного моля газа образуются два), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление.

3. Чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции, необходимо увеличить концентрацию PCl_5 .

6.2. Задачи для домашнего задания

1. Как изменится начальная скорость простой реакции, если:

№ задачи	Условие
	$2A(g) + B(g) \rightarrow A_2B(g)$ реакция для №1.1-1.8
1.1	концентрацию вещества A увеличить в 2 раза
1.2	концентрацию вещества B увеличить в 2 раза
1.3	увеличить давление в системе в 3 раза
1.4	уменьшить объем системы в 2 раза
1.5	уменьшить концентрацию веществ A и B в 3 раза
1.6	снизить давление в системе в 4 раза
1.7	увеличить объем системы в 2 раза
1.8	уменьшить концентрацию вещества A в 2 раза
	$A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$ реакция для №1.9-1.16
1.9	концентрацию вещества A увеличить в 2 раза
1.10	концентрацию вещества B увеличить в 2 раза
1.11	увеличить давление в системе в 3 раза
1.12	уменьшить объем системы в 2 раза
1.13	уменьшить концентрацию веществ A и B в 3 раза
1.14	снизить давление в системе в 4 раза
1.15	увеличить объем системы в 2 раза
1.16	уменьшить концентрацию вещества A в 2 раза

2. Скорость разложения вещества A описывается кинетическим уравнением первого порядка. Определить начальную концентрацию вещества $[A]_0$, концентрацию вещества через t секунд после начала реакции $[A]_t$, константу скорости реакции k , время реакции t .

№ задачи	$[A]_t$, моль/л	$[A]_0$, моль/л	k , с^{-1}	t , с	Конверсия, %	Определить
2.1		0,2	0,003	90		$[A]_t$
2.2			0,026		80	t
2.3	0,2		0,045	20		$[A]_0$
2.4			0,045		65	t
2.5		0,1	0,026	30		$[A]_t$
2.6	0,4	0,8		50		k
2.7	0,4		0,013	40		$[A]_0$
2.8				10	30	k
2.9				40	50	k
2.10	0,1	0,3	0,017			t
2.11		0,5	0,005	90		$[A]_t$
2.12	0,1		0,025	20		$[A]_0$
2.13	0,2	0,4		60		k
2.14			0,012		45	t
2.15		0,4	0,012	80		$[A]_t$
2.16	0,3		0,026	30		$[A]_0$

3. Как изменится скорость реакции $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ при:
- повышении (понижении) температуры, если энергия активации реакции равна E_a (№ 3.1-3.10);
 - уменьшении E_a и температуре, равной T °С (№ 3.11 – 3.16).

№ задачи	Условие задачи	E_a , кДж/моль	T , °С
3.1	повышении температуры от 27 до 37°С	50	
3.2	понижении температуры от 45 до 30°С	50	
3.3	повышении температуры от 20 до 40°С	50	
3.4	понижении температуры от 60 до 25°С	50	
3.5	повышении температуры от 10 до 27°С	50	
3.6	повышении температуры от 27 до 37°С	75	
3.7	понижении температуры от 45 до 30°С	75	
3.8	повышении температуры от 20 до 40°С	75	
3.9	понижении температуры от 60 до 25°С	75	
3.10	повышении температуры от 10 до 27°С	75	
3.11	уменьшении энергии активации на 4 кДж		25
3.12	уменьшении энергии активации на 10 кДж		35
3.13	уменьшении энергии активации на 20 кДж		21
3.14	уменьшении энергии активации на 25 кДж		15
3.15	уменьшении энергии активации на 7 кДж		22
3.16	уменьшении энергии активации на 12 кДж		18

4. Для реакции с заданной константой равновесия K_c и начальными концентрациями газообразных исходных веществ C_0 рассчитайте равновесные концентрации исходных веществ и продуктов:

№ задачи	Реакция	K_c	C_0 , моль л
4.1	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	2,2	0,02
4.2	$\text{FeO}(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	13,6	0,04
4.3	$2\text{HI}(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$	0,5	0,02
4.4	$\text{SO}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$	0,5	0,01
4.5	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г})$	1,3	0,01
4.6	$2\text{CuO}(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	15,8	0,03
4.7	$2\text{HBr}(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г})$	0,4	0,04
4.8	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HCl}(\text{г})$	3,7	0,01
4.9	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{г})$	3,4	0,02
4.10	$\text{SO}_3(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	1,9	0,02
4.11	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HBr}(\text{г})$	2,8	0,01
4.12	$2\text{HCl}(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$	0,3	0,03
4.13	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{FeO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	11,3	0,04
4.14	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$	2,6	0,01
4.15	$2\text{NO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г})$	0,3	0,04
4.16	$\text{NiO}(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{Ni}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	5,6	0,03

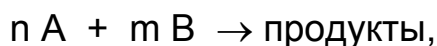
5. Определите константу равновесия K_c и начальные концентрации исходных веществ для гомогенной газообразной реакции, если равновесие в системе установилось при следующих концентрациях: $[A]_{\text{равн}} = 0,04$ моль/л; $[B]_{\text{равн}} = 0,05$ моль/л; $[C]_{\text{равн}} = 0,08$ моль/л.

№ задачи	Реакция
5.1	$A + B \leftrightarrow C + D$
5.2	$2A + B \leftrightarrow C + D$
5.3	$A + B \leftrightarrow 2C + D$
5.4	$A + B \leftrightarrow 2C$
5.5	$A + 2B \leftrightarrow C + D$
5.6	$2A \leftrightarrow C + D$
5.7	$2A \leftrightarrow 2C + D$
5.8	$2B \leftrightarrow C + 2D$
5.9	$A + B \leftrightarrow 2C$
5.10	$A + B \leftrightarrow C + 2D$
5.11	$2B \leftrightarrow C + D$
5.12	$A + B \leftrightarrow C$
5.13	$2A \leftrightarrow C + 2D$
5.14	$A + B \leftrightarrow C$
5.15	$A \leftrightarrow C + D$
5.16	$2B \leftrightarrow 2C + D$

6. На основании принципа Ле Шателье, определите в каком направлении сместится равновесие в системе при повышении:
 а) давления ($T = \text{const}$); б) температуры.

№ задачи	Реакция
6.1	$\text{COCl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.2	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.3	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}_2(\text{г}); \Delta H^\circ < 0$
6.4	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.5	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}); \Delta H^\circ < 0$
6.6	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}); \Delta H^\circ < 0$
6.7	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г}); \Delta H^\circ < 0$
6.8	$2\text{SO}_3(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.9	$2\text{O}_3(\text{г}) \leftrightarrow 3\text{O}_2(\text{г}); \Delta H^\circ < 0$
6.10	$\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г}); \Delta H^\circ < 0$
6.11	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.12	$2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.13	$\text{SO}_3(\text{г}) + \text{NO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.14	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г}); \Delta H^\circ < 0$
6.15	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$
6.16	$\text{PCl}_5(\text{г}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}); \Delta H^\circ > 0$

7. Определить вид дифференциального кинетического уравнения и константу скорости реакции



если в трех опытах при начальных концентрациях вещества $B = 0,2; 0,4; 0,6$ моль/л и фиксированной концентрации вещества A , равной $[A]_0$ моль/л, скорости реакции имели значения v_1, v_2, v_3 . В трех последующих опытах при различных начальных концентрациях $[A] = 0,1; 0,3; 0,5$ моль/л и постоянной концентрации B , равной $[B]_0$ моль/л, скорости реакции имели значения v_4, v_5, v_6 .

Значения $v_1 - v_6, [A]_0$ и $[B]_0$ приведены в табл. 4.

8. Приведенные ниже данные соответствуют температурной зависимости константы скорости реакции $A \rightarrow \text{продукты}$, имеющей первый порядок

Температура, К	T_1	T_2	T_3
Константа $k, \text{с}^{-1}$	0,0012	0,0027	0,0061

Определите энергию активации и значение предэкспоненциального множителя. Рассчитайте константу скорости при температуре T_4 и определите концентрацию вещества A через 100 с после начала реакции, если известно, что начальная концентрация вещества A равна 2 моль/л. Значения T_1, T_2, T_3, T_4 приведены в табл. 5.

9. Химическое равновесие гомогенной реакции, протекающей при $T = \text{const}$, установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[A], [B], [C], [D]$. Затем концентрацию вещества A увеличили до m моль/л.

Рассчитайте новые равновесные концентрации реагирующих веществ. Реакция и значения $[A], [B], [C], [D], m$ приведены в табл. 6.

Таблица 4

№ задачи	Концентрация, моль/л		Скорость реакции, моль/л·с					
	[A] ₀	[B] ₀	υ ₁	υ ₂	υ ₃	υ ₄	υ ₅	υ ₆
7.1	1,1	1,3	0,1320	0,2640	0,3960	0,0780	0,2340	0,3920
7.2	1,4	2,25	0,3140	0,6270	0,9400	0,0180	0,1620	0,4510
7.3	1,4	1,6	0,1680	0,3360	0,5040	0,0960	0,2880	0,4800
7.4	1,2	1,4	0,2300	0,4600	0,6900	0,0112	0,1010	0,2850
7.5	1,3	1,5	0,1560	0,3130	0,4680	0,0900	0,2700	0,4500
7.6	1,1	1,3	0,1940	0,3880	0,5820	0,0104	0,0940	0,2600
7.7	1,1	1,4	0,1320	0,2640	0,3690	0,0840	0,2530	0,4210
7.8	1,3	1,2	0,0208	0,0832	0,1870	0,0576	0,1730	0,2880
7.9	1,2	1,5	0,1440	0,2880	0,4320	0,0900	0,2700	0,4500
7.10	1,4	1,1	0,0224	0,0900	0,2020	0,0484	0,1450	0,2420
7.11	1,1	1,6	0,1320	0,2640	0,3960	0,0960	0,2880	0,4800
7.12	1,3	1,3	0,0208	0,0832	0,1870	0,0675	0,2030	0,3380
7.13	1,2	1,3	0,1440	0,2880	0,4320	0,0780	0,2340	0,3920
7.14	1,4	1,2	0,0224	0,9000	0,2020	0,0576	0,1730	0,2880
7.15	1,3	1,4	0,1560	0,3130	0,4680	0,0840	0,2530	0,4210
7.16	1,3	1,1	0,0208	0,0832	0,1870	0,0484	0,1450	0,2420

Таблица 5

№ задачи	Температура, К			
	T_1	T_2	T_3	T_4
8.1	295	306	316	320
8.2	309	320	333	343
8.3	341	355	370	382
8.4	324	336	350	357
8.5	367	384	401	410
8.6	331	344	359	370
8.7	299	312	324	338
8.8	380	398	417	425
8.9	294	306	319	325
8.10	309	325	341	332
8.11	384	407	433	440
8.12	282	293	306	320
8.13	339	355	374	385
8.14	308	321	338	348
8.15	283	296	311	326
8.16	341	358	376	364

Таблица 6

№ задачи	Реакция	Концентрация, моль/л				
		[A]	[B]	[C]	[D]	<i>m</i>
9.1	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
9.2	$A + B \leftrightarrow 2C$	0,1	0,2	0,3	0	0,2
9.3	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4
9.4	$2A \leftrightarrow B + C$	0,1	0	0,2	0,2	0,2
9.5	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,2	0,4	0,2	0,2	0,3
9.6	$A + B \leftrightarrow 2C$	0,2	0,3	0,2	0	0,3
9.7	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
9.8	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,1	0,4	0,2	0,2	0,3
9.9	$2A \leftrightarrow B + C$	0,3	0	0,3	0,3	0,4
9.10	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4
9.11	$A + B \leftrightarrow 2C$	0,1	0,1	0,2	0	0,2
9.12	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
9.13	$2A \leftrightarrow B + C$	0,1	0	0,1	0,1	0,2
9.14	$A + B \leftrightarrow 2C$	0,1	0,2	0,1	0	0,2
9.15	$A + B \leftrightarrow C + D$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
9.16	$2A \leftrightarrow B + C$	0,1	0	0,1	0,1	0,2

6.3. Варианты домашних заданий

№ варианта	№ задачи
1	1.1, 2.1, 3.1, 4.1, 5.1, 6.1
2	1.2, 2.2, 3.2, 4.2, 5.2, 6.2
3	1.3, 2.3, 3.3, 4.3, 5.3, 6.3
4	1.4, 2.4, 3.4, 4.4, 5.4, 6.4
5	1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5
6	1.6, 2.6, 3.6, 4.6, 5.6, 6.6
7	1.7, 2.7, 3.7, 4.7, 5.7, 6.7
8	1.8, 2.8, 3.8, 4.8, 5.8, 6.8
9	1.9, 2.9, 3.9, 4.9, 5.9, 6.9
10	1.10, 2.10, 3.10, 4.10, 5.10, 6.10
11	1.11, 2.11, 3.11, 4.11, 5.11, 6.11
12	1.12, 2.12, 3.12, 4.12, 5.12, 6.12
13	1.13, 2.13, 3.13, 4.13, 5.13, 6.13
14	1.14, 2.14, 3.14, 4.14, 5.14, 6.14
15	1.15, 2.15, 3.15, 4.15, 5.15, 6.15
16	1.16, 2.16, 3.16, 4.16, 5.16, 6.16

6.4. Варианты дополнительных домашних заданий

№ варианта	№ задачи
1	7.1, 8.1, 9.1
2	7.2, 8.2, 9.2
3	7.3, 8.3, 9.3
4	7.4, 8.4, 9.4
5	7.5, 8.5, 9.5
6	7.6, 8.6, 9.6
7	7.7, 8.7, 9.7
8	7.8, 8.8, 9.8
9	7.9, 8.9, 9.9
10	7.10, 8.10, 9.10
11	7.11, 8.11, 9.11
12	7.12, 8.12, 9.12
13	7.13, 8.13, 9.13
14	7.14, 8.14, 9.14
15	7.15, 8.15, 9.15
16	7.16, 8.16, 9.16

7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа

«Определение дифференциального кинетического уравнения»

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучают на примере реакции взаимодействия серной кислоты H_2SO_4 и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$



В результате этой реакции выделяется нерастворимое вещество – сера, поэтому о начальной скорости реакции можно судить по степени помутнения раствора. Одинаковое помутнение реакционной смеси в различных опытах указывает на то, что концентрация образовавшейся серы в этих опытах примерно одинакова. Проводя эту реакцию при различных начальных концентрациях одного из реагентов и постоянной концентрации другого реагента, можно определить величину пропорциональную скорости реакции. Для этого следует определить время t от начала реакции до едва заметного помутнения раствора. Степень помутнения раствора во всех опытах должна быть одинаковой. Если принять концентрацию выделившейся серы за единицу, то начальная скорость реакции будет обратно пропорциональна времени помутнения раствора

$$v = \frac{1}{t},$$

$$\ln v = -\ln t.$$

Дифференциальное кинетическое уравнение для изучаемой реакции выражается следующим образом:

$$v = k[H_2SO_4]^n[Na_2S_2O_3]^m.$$

Так как эта реакция протекает по сложному механизму, то порядки реакции по веществу отличаются от стехиометрических коэффициентов.

Порядок реакции по серной кислоте n и порядок реакции по тиосульфату натрия m определяют, используя логарифмический вид дифференциального кинетического уравнения (пример 5)

$$\ln v = \ln k + n \ln[\text{H}_2\text{SO}_4] + m \ln[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]. \quad (7.1)$$

При постоянной исходной концентрации серной кислоты оно будет иметь вид

$$\ln v = m \ln[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] + D.$$

Порядок реакции по тиосульфату натрия определяют как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln v - \ln[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$

$$m = \frac{\Delta(\ln v)}{\Delta(\ln[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3])} = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_2 - \ln[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_1}.$$

Аналогично при постоянной исходной концентрации тиосульфата натрия определяют порядок реакции по серной кислоте - тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln v - \ln[\text{H}_2\text{SO}_4]$

$$n = \frac{\Delta(\ln v)}{\Delta(\ln[\text{H}_2\text{SO}_4])} = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln[\text{H}_2\text{SO}_4]_2 - \ln[\text{H}_2\text{SO}_4]_1}.$$

Подставляя найденные значения порядков n и m в уравнение (7.1), вычисляют константу скорости реакции

$$\ln k_i = \ln v_i - n \ln[\text{H}_2\text{SO}_4]_i - m \ln[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_i.$$

Варианты работы

№ варианта	I			II			III			IV		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$\text{H}_2\text{SO}_4, a_i$	10	10	10	15	15	15	5	10	15	5	10	15
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, b_i$	35	25	15	35	25	15	30	30	30	20	20	20
$\text{H}_2\text{O}, c_i$	5	15	25	0	10	20	15	10	5	25	20	15

Выполнение работы

1. Налейте из бюретки в три пронумерованные пробирки раствор серной кислоты с концентрацией $[H_2SO_4] = 0,2$ моль/л в количестве a_i мл (согласно варианту работы).

2. Налейте из бюретки в три пронумерованные колбы раствор тиосульфата натрия с концентрацией $[Na_2S_2O_3] = 0,1$ моль/л в количестве b_i мл, и в эти же колбы налейте дистиллированной воды в количестве v_i мл (согласно варианту работы).

3. По очереди, выполняя каждый опыт, перелейте содержимое пробирки с раствором H_2SO_4 в соответствующую номеру опыта колбу с раствором $Na_2S_2O_3$. Взболтайте полученный раствор, и по секундомеру замерьте время t от момента сливания до момента появления первых признаков помутнения раствора. При этом отсчет времени следует продолжать до одинаковой мутности раствора.

4. Рассчитайте концентрации исходных веществ, находящихся в реакционной смеси, пользуясь формулами

$$[H_2SO_4] = 0,2 \frac{a_i}{a_i + b_i + v_i};$$

$$[Na_2S_2O_3] = 0,1 \frac{b_i}{a_i + b_i + v_i},$$

где 0,2 и 0,1 моль/л - исходные концентрации H_2SO_4 и $Na_2S_2O_3$; a_i , b_i , v_i – объем растворов (мл) H_2SO_4 , $Na_2S_2O_3$ и H_2O , взятых для опытов (индекс i означает номер опыта).

5. По полученным данным рассчитайте для каждого опыта значения $\ln v_i$, $\ln[H_2SO_4]_i$, $\ln[Na_2S_2O_3]_i$. Данные опытов и вычислений запишите в табл. 7.

6. Постройте график зависимости $\ln v$ от $\ln[H_2SO_4]$, и по графику определите порядок реакции по серной кислоте n . Постройте график зависимости $\ln v$ от $\ln[Na_2S_2O_3]$, и по графику определите порядок реакции по тиосульфату натрия m . Так как величины логарифмов скорости и концентрации в данных опытах будут отрицательными, графики

строятся в 3-м координатном угле. На оси ординат наносятся значения логарифма скорости. Экспериментальные точки должны находиться на прямой линии в пределах статистического разброса.

Таблица 7

Данные опыта	Номер опыта		
	1	2	3
Количество H_2SO_4 , (a_i), мл			
Количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (b_i), мл			
Количество H_2O (c_i), мл			
Концентрация серной кислоты $[\text{H}_2\text{SO}_4]_i$			
Концентрация тиосульфата натрия $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_i$			
$\ln [\text{H}_2\text{SO}_4]_i$			
$\ln [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_i$			
Время реакции t_i , с			
$\ln v_i = -\ln t_i$			
Порядок реакции по серной кислоте n			
Порядок реакции по тиосульфату натрия m			
Константа скорости k_i			
Дифференциальное кинетическое уравнение			

7. Рассчитайте константу скорости для каждого опыта и найдите ее среднее значение.

8. Запишите дифференциальное кинетическое уравнение в явном виде, т.е. с числовыми значениями найденных порядков реакции и константы скорости.

Ответьте на следующие вопросы.

- Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ?
- В чем отличие между общим порядком реакции и порядком реакции по данному веществу? Для чего определяют порядок реакции?
- В чем различие порядка и молекулярности реакции? Могут ли они быть равны?
- В чем физический смысл константы скорости реакции?
- От чего зависит константа скорости реакции?

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называют скоростью химической реакции? Какую размерность имеет скорость реакции? Дайте определение средней и истинной скорости.
2. Дайте определение простых и сложных реакций. Что такое молекулярность реакции? Что такое механизм химической реакции?
3. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ для элементарных реакций? Сформулируйте закон действующих масс.
4. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ для сложных реакций? Напишите дифференциальное кинетическое уравнение. Что называют порядком реакции? Как экспериментально определяют порядок реакции по данному веществу?

5. Как изменяются концентрации веществ во времени по мере прохождения реакции? Напишите интегральное кинетическое уравнение для реакции первого порядка.
6. От каких факторов зависит скорость химической реакции в гетерогенных системах?
7. Как и почему зависит скорость реакции от температуры? Напишите уравнение Аррениуса. Каков физический смысл констант уравнения? Какие экспериментальные данные необходимы для расчета энергии активации?
8. Объясните состояние химического равновесия с позиций химической термодинамики и химической кинетики. Дайте определения следующих понятий: обратимая химическая реакция; химическое равновесие; константа равновесия; равновесная концентрация вещества.
9. Как влияют изменения условий проведения химической реакции на состояние равновесия? Сформулируйте принцип Ле Шателье. Приведите примеры смещения химического равновесия.
10. Что называют катализатором? Какое влияние и почему оказывает катализатор на скорость химической реакции? Как влияет катализатор на состояние химического равновесия?
11. Дайте определение цепных реакций. Каков механизм цепных реакций?

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2006. Гл.10, п.10.5 – 10.7.
2. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2007. Гл. 6, п. 6.3.

Оглавление

Введение.....	3
1. Основные понятия химической кинетики.....	3
2. Скорость химических реакций.....	5
2.1. Гомогенные химические реакции.....	6
2.2. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от концентрации реагирующих веществ.....	9
2.3. Графический метод определения констант дифференциального кинетического уравнения.....	12
2.4. Зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для реакции первого порядка. Интегральное кинетическое уравнение.....	14
2.5. Скорость гетерогенной химической реакции.....	16
2.6. Зависимость скорости химической реакции от температуры.....	18
2.6.1. Уравнение Аррениуса.....	18
2.6.2. Энергия активации.....	18
2.6.3. Распределение молекул по энергиям.....	20
2.6.4. Энтропия активации. Стерический фактор.....	22
2.6.5. Применение уравнения Аррениуса.....	23
3. Каталитические реакции.....	25
3.1. Основные понятия.....	25
3.2. Сущность каталитического действия.....	26
3.3. Гомогенный катализ.....	27
3.4. Гетерогенный катализ.....	28
4. Химическое равновесие.....	29
4.1. Состояние равновесия.....	29
4.2. Константа равновесия.....	31
4.3. Расчет равновесного состава продуктов химической реакции.....	34

4.4. Смещение химического равновесия.	
Принцип Ле Шателье.....	36
4.4.1. Изменение концентраций.....	36
4.4.2. Изменение давления.....	37
4.4.3. Влияние температуры.....	39
5. Цепные реакции.....	42
5.1. Неразветвленные цепные реакции.....	43
5.2. Разветвленные цепные реакции.....	44
6. Индивидуальные задания для самостоятельной подготовки студентов.....	45
6.1. Примеры решения типовых задач.....	45
6.2. Задачи для домашнего задания.....	60
6.3. Варианты домашних заданий.....	70
6.4. Варианты дополнительных домашних заданий.....	71
7. Экспериментальная часть.....	72
Вопросы для самоконтроля.....	76
Литература.....	77

Болячевская Клавдия Ильинична,
Литманович Андрей Аркадьевич,
Остаева Галина Юрьевна,
Панасенко Анатолий Александрович,
Полякова Елена Владимировна.

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Учебное пособие

Под общей редакцией проф. И.М. Паписова

Редактор Н.П. Лапина

Технический редактор Е.К. Евстратова

Тем. план 2007 г., п.70

Подписано в печать	2007 г.	Формат 60x84/16
Печать офсетная	Усл. печ. л. 5,2	Уч.-изд. л. 4,1
Тираж 1000 экз.	Заказ	Цена 35 руб.

Ротапринт МАДИ (ГТУ), 125319, Москва, Ленинградский просп., 64