

Учение химическом процессе. Кинетика химических реакций практическое занятие

профессор кафедры химического и экологического образования
Юлия Юрьевна Гавронская

При решении и составлении задачи нельзя ориентироваться только на уравнение реакции. Смотрим на КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ $v = kC_A^a C_B^b$

Если в задаче указано, что реакция элементарная – в кинетическом уравнении можно использовать стехиометрические коэффициенты.

Задачи на определение порядка реакции

Задача 1.

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

Решение

Кинетическое уравнение реакции:

$$v = kc_A^2c_B;$$

порядок реакции $2 + 1 = 3$;

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

$$n_A=1, n_B=2, n=3$$

Напишите кинетическое уравнение для элементарной реакции
 $2\text{NO} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = 2\text{NOCl} (\text{г})$. Определите общий порядок и порядок
реакции по веществу NO.

Решение:

По закону действующих масс, скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, отсюда кинетическое уравнение :

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

Общий порядок реакции - сумма показателей степени при концентрациях исх. в-в вещества в кинетическом уравнении реакции. Т.о. для данной реакции общий порядок равен: $2 + 1 = 3$

Порядок реакции по данному веществу — показатель степени при концентрации этого вещества в кинетическом уравнении реакции, т.е. порядок реакции по NO равен 2.

Задача 2.

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

Решение

$$v = 3,2v_0$$

Обозначим
 $n_A = m, n_B = n$

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

Отсюда $n = 1,68$.

$n_B = 1,68$ дробный порядок

Задача 3.

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

$$v = k c_B^2.$$

Р е ш е н и е

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

$$v_1 = k c_B^2,$$
$$v_2 = k (2c_B)^2 = 4k c_B^2 = \underline{4v_1}.$$

Таким образом, скорость реакции увеличится в 4 раза.

Задача 4.

Изучается реакция между веществами А и В.

При увеличении концентрации вещества А в 2 раза при постоянной концентрации вещества В скорость реакции возросла в 4 раза, Увеличение концентрации вещества В при постоянной концентрации вещества А привело к увеличению скорости в 2 раза.

Определите порядок реакции по веществу А, по веществу В, общий порядок реакции. Обозначим

$$n_A = m, n_B = n$$

Решение

1) $C_B = \text{const}$

$$\frac{v}{v_0} = 4 = \frac{k(2C_A)^m C_B^n}{kC_A^m C_B^n} = \frac{(2C_A)^m}{C_A^m} = \frac{2^m}{1}$$

$$4 = 2^m \quad m = 2 \quad n_A = 2$$

2) $C_A = \text{const}$

$$\frac{v}{v_0} = 2 = \frac{kC_A^m (2C_B)^n}{kC_A^m C_B^n} = \frac{2^n}{1}$$

$$2 = 2^n \quad n = 1 \quad n_B = 1$$

$$n = m + n = 2 + 1 = 3$$

Ответ: $n_A = 2, n_B = 1, n = 3$

Задача 5.

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

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

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

Решение

Запишем кинетическое уравнение:

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

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

Из таблицы видно, что в опытах (1) и (3) концентрация вещества А была постоянной, а изменялась концентрация вещества В. Составим систему кинетических уравнений для этих опытов:

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

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

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

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

Откуда $m = 2$.

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

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

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

Обозначим

$$n_A = m, n_B = n$$

$$n_A = 2, n_B = 0, n = 2$$

В задаче 5

- нулевой порядок по компоненту В, это значит что скорость не зависит от концентрации В.
- Вопрос про размерность константы скорости – часто встречается. Размерность выводим из кинетического уравнения

$$\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Порядок реакции (общий)	Кинетическое уравнение	Константа/ размерность
0 $v = k C^0$	$v = k$	$k = v \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$
1 $v = k C^1$	$v = k \cdot C$	$k = \frac{v}{C} \left[\frac{\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}}{\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}} \right] = \left[\frac{1}{\text{С}} \right] \quad \text{С}^{-1}$
2	$v = k \cdot C^2$	$k = \frac{v}{C^2} \left[\frac{\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}}{\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)^2} \right] = \left[\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}} \right]$
3	$v = k \cdot C^3$	$k = \frac{v}{C^3} \left[\frac{\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}}{\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)^3} \right] = \left[\frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}} \right]$

$$v \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$$

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

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

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

Задачи на температурную

зависимость скорости реакции

Правило Вант-Гоффа (эмпирическое):

при повышении T на каждые 10 градусов константа скорости увеличивается в 2 – 4 раза

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \qquad \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

если на 20, 30, 40.....градусов

γ – от 2 до 4 – температурный коэффициент скорости реакции, зависит от T . Используют для ориентировочных расчетов.

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

$$v = k c^n$$

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

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

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

Для более точных расчетов – уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{уравнение Аррениуса}$$

E_A – энергия активации, Дж/моль

A – предэкспоненциальный множитель – постоянная величина, отражающая общее число всех соударений при данной температуре T . E_A не зависит от T .

Если есть константы k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}}$$

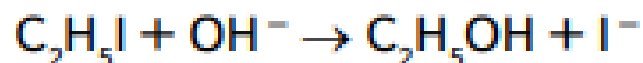
$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}$$

$$E_A = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Задача 6

Температурный коэффициент Вант-Гоффа для реакции:



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

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

Решение

1. Скорость возрастает с ростом температуры
2. Причина – увеличение доли молекул с высокой энергией (достаточной для преодоления активационного барьера).

3. а) Вант-Гоффа $\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$

б) Аррениуса (более универсально, работает в широком интервале температур) $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$

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

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

5. Энергия активации (температуру перевести в К)

$$E_A = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(333 - 298)}{8,31 \cdot 333 \cdot 298} \ln 46,8 = 90800 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 90,8 \text{ кДж/моль}$$

$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ Кельвин.

Задача 7.

Метод ускоренного старения лекарственных веществ позволяет за 15 – 115 дней установить сроки хранения, которые, как правило, совпадают с результатами, полученными при хранении при комнатной температуре в течение 3 – 5 лет. Полагая, что температурный коэффициент скорости равен 3, вычислите срок хранения препарата при 20 °С, если при температуре 50 °С препарат сохранил годность 40 дней.

Решение.

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \quad \checkmark$$

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \frac{v_{T+\Delta T}}{v_T} = \frac{\tau_T}{\tau_{T+\Delta T}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

$$50 - 20 = 30$$

$$\tau_T = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \cdot \tau_{T+\Delta T} = 3^{\frac{30}{10}} \cdot 40 \text{ (дней)} = 27 \cdot 40 = 1080 \text{ дней} \sim 36 \text{ мес} \sim 3 \text{ года}$$

Катализ

Задача 7.

Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль , а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается до значения 53 кДж/моль . Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при $20 \text{ }^\circ\text{C}$?

Решение

Составим систему:

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

Решим ее:

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

Задачи с интегральными уравнениями

- Требуют вывода уравнения зависимости концентрации от времени для определенного порядка реакции.
- разберем на примере 1 порядка

Реакции первого порядка



кинетическое уравнение

$$v = k \cdot C_A$$

скорость через изменение концентрации

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

$$kC_A = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

дифференциальная форма

$$k d\tau = -\frac{dC_A}{C_A}$$

$$\int_0^\tau k d\tau = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A}$$

$$k\tau = -\ln \frac{C}{C_0}$$

интегральная форма

$$k\tau = \ln \frac{C_0}{C}$$

Концентрация в момент времени τ
после начала реакции (первый порядок)

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}$$

Константа скорости (первый порядок)

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$k \quad \left[\frac{1}{\text{время}} \right]$$

Средняя продолжительность
жизни отдельной молекулы

$$\tau_{cp} = \frac{1}{k}$$

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ – время, за которое
концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по
сравнению с исходной ($C = \frac{1}{2}C_0$)

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{\frac{1}{2}C_0} = \frac{1}{k} \ln 2$$

в случае первого порядка не зависит от C_0

Задача 8

Реакция:



$$v = k C_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$$

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

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

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

Решение

$$1) k\tau = \ln \frac{C_0}{C} \quad C = \frac{1}{2} C_0$$

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

$$2) \frac{C_0}{C} = e^{k\tau} = e^{2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 60} =$$

$$e^{6,6 \cdot 10^{-3}} = 1,007 \text{ раза}$$

Это хлорангидрид серной кислоты, используют как растворитель. Разлагается очень- очень медленно

Вернемся к задаче из части 1

5-3. Скорость гомогенной реакции $A(\text{ж.}) + B(\text{ж.}) = D(\text{ж.})$ равна $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите концентрацию вещества A через 10 мин после начала реакции, если начальная концентрация этого вещества составляла 2 моль/л и за 10 минут скорость реакции остается постоянной.

Если концентрации исходных веществ одинаковы $C_A = C_B = C$.

И это элементарная реакция второго порядка

кинетическое уравнение $v = k \cdot C^2$

скорость через изменение концентрации $v = -\frac{dC}{d\tau}$

$$kC^2 = -\frac{dC}{d\tau}$$

$$kd\tau = -\frac{dC}{C^2}$$

$$\int_{\tau}^0 kd\tau = -\int_C^{C_0} \frac{dC}{C^2}$$

$$k\tau = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$$

интегральная форма уравнения

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$$

Найдем константу скорости.

$$v = kC^2,$$

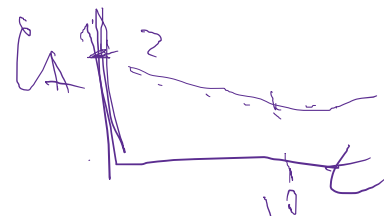
*тогда в начальный момент скорость 0,01 моль/л с (по условию),
концентрация в начальный момент 2 моль/л,*

$$k = \frac{v}{C^2} = \frac{0,04}{2^2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$$

Концентрация через 10 мин

$$C = \frac{C_0}{1+k\tau} = \frac{2}{1+2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 60} = 0,8 \text{ моль/л}$$

Вернемся к задаче



5-3. Скорость гомогенной реакции $A (ж.) + B (ж.) = D (ж.)$ равна $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите концентрацию вещества A через 10 мин после начала реакции, если начальная концентрация этого вещества составляла 2 моль/л и за 10 минут скорость реакции остается постоянной.

$$C_A = C_B = C \quad v = k C_A C_B = k C^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 = v$$

$$k dt = -\frac{dC_A}{C_A^2}$$

$$k \int_0^t dt = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2}$$

$$k t - k \cdot 0 = -\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$k t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k t = \frac{k t + 1}{C_0}$$

$$C = \frac{C_0}{1 + k t}$$

$$= \frac{2}{1 + 2,5 \cdot 10 \cdot 60} = 0,8 \text{ моль/л}$$

Глава 5

- 5-1. 6 моль / (л · с).
- 5-2. 0,09 моль/л.
- 5-3. 8 моль/л.
- 5-4. 0,8 и 2,3 моль/л.
- 5-5. $6,25 \cdot 10^{-2}$ моль / (л · с).
- 5-6. $2,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 5-7. 0,8 моль/л.
- 5-11. 3.

$$v = \frac{v_0}{C^2} = \frac{0,01}{2^2} = 0,00125$$

Задачи на принцип стационарных концентраций

- Для реакций по сложным механизмам.
- Концентрация промежуточных веществ стационарна (постоянна) \Rightarrow скорость по ним равна 0

Реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ идет по радикально-цепному механизму. Ее может инициировать синий или ультрафиолетовый свет (разрывается связь $\text{Cl}-\text{Cl}$, $E_{\text{дисс}} = 242$ кДж/моль) или нагревание (разрывается та же связь, т.к. для связи $\text{H}-\text{H}$ $E_{\text{дисс}} = 436$ кДж/моль). При малой скорости инициирования реакция идет спокойно. При этом, в соответствии с принципом стационарности Боденштейна, скорость изменения концентрации всех активных частиц (их концентрация пренебрежимо мала по сравнению с H_2 и Cl_2) можно приравнять к нулю, т.е. суммарная скорость их образования равна суммарной скорости расходования.

В о п р о с ы.

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

У к а з а н и е: обозначьте константы скорости реакций инициирования и обрыва цепи соответственно $k_{\text{ин}}$ и $k_{\text{обр}}$, а константы скорости двух реакций продолжения цепи соответственно k_1 и k_2 .

2. Используя принцип стационарности, докажите, что скорости двух реакций продолжения цепи с константами скорости k_1 и k_2 равны друг другу, а скорость стадии инициирования равна скорости стадии обрыва цепи.

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

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

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

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

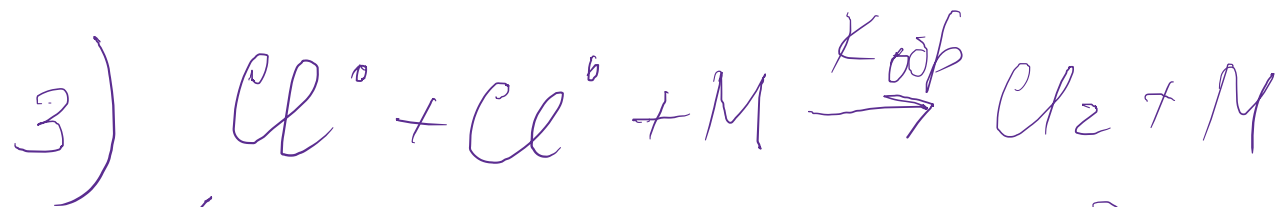
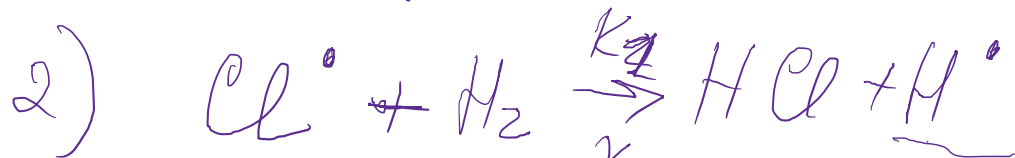
Указание: состав исходной смеси 1:1; $t = 200^\circ\text{C}$; $R = 8,31$ Дж/(моль · К); $\exp(x) = e^x = 10^{0,434x}$.

4. Выведите кинетическое уравнение, т.е. зависимость скорости образования HCl от концентраций исходных веществ — H_2 и Cl_2 . Определите частные порядки реакции по H_2 и Cl_2 , т.е. степени x и y в уравнении $v = k_{\text{эфф}} [\text{H}_2]^x [\text{Cl}_2]^y$ и полный порядок реакции $n = x + y$.

Вопросы.

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

Указание: обозначьте константы скорости реакций инициирования и обрыва цепи соответственно $k_{ин}$ и $k_{обр}$, а константы скорости двух реакций продолжения цепи соответственно k_1 и k_2 .



2. Используя принцип стационарности, докажите, что скорости двух реакций продолжения цепи с константами скорости k_1 и k_2 равны друг другу, а скорость стадии инициирования равна скорости стадии обрыва цепи.

$$\frac{dC_{H^\bullet}}{dt} = 0 = k_1 C_{Cl^\bullet} C_{H_2} - k_2 C_{H^\bullet} C_{Cl_2}$$

$v_1 \qquad v_2$

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 C_{Cl^\bullet} C_{H_2} = k_2 C_{H^\bullet} C_{Cl_2}$$

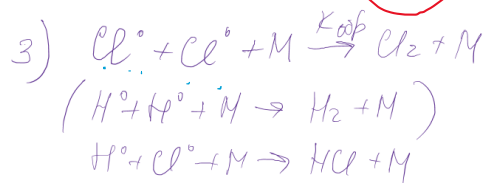
$$\frac{dC_{Cl^\bullet}}{dt} = 0 = k_{ин} C_{Cl_2} - k_1 C_{Cl^\bullet} C_{H_2} + k_2 C_{H^\bullet} C_{Cl_2} - k_{обр} C_{Cl^\bullet}^2$$

$$k_{ин} C_{Cl_2} = k_{обр} C_{Cl^\bullet}^2 C_M$$

$$v_{ин} = v_{обр}$$

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

Указание: обозначьте константы скорости реакций инициирования и обрыва цепи соответственно k_i и $k_{обр}$, а константы скорости двух реакций продолжения цепи соответственно k_1 и k_2 .



стадии обрыва цепи.

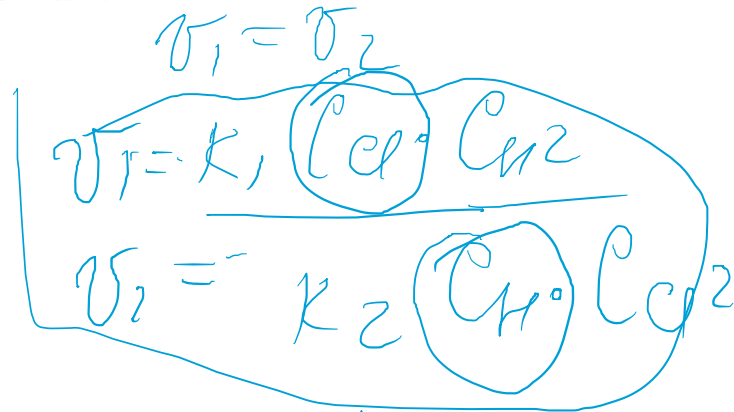
3. Обе стадии продолжения цепи — элементарные реакции, константы скорости которых определяются уравнением Аррениуса:

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

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

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

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



$$\frac{C_{Cl^\bullet}}{C_{H^\bullet}} = \frac{k_2 C_{C_2H_2}}{k_1 C_{C_2H_2}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}}{A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}} = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} = e^{\frac{25000 - 2000}{8,31 \cdot 473}} = e^{5,85} = 347,5 \approx 350 \text{ раз.}$$

$$\frac{C_{Cl^\bullet}}{C_{H^\bullet}} \quad C_{Cl^\bullet} \gg C_{H^\bullet}$$

$$C_{Cl^\bullet} = \frac{v_1}{k_1 C_{C_2H_2}}$$

$$C_{H^\bullet} = \frac{v_2}{k_2 C_{C_2H_2}}$$

4. Выведите кинетическое уравнение, т.е. зависимость скорости образования HCl от концентраций исходных веществ — H₂ и Cl₂. Определите частные порядки реакции по H₂ и Cl₂, т.е. степени x и y в уравнении $v = k_{эф} [H_2]^x [Cl_2]^y$ и полный порядок реакции $n = x + y$.

Н С С в 1 0 2 ст.

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = v_1 = v_2 = k_1 C_{Cl_2} C_{H_2} + k_2 C_{H^{\bullet}} C_{Cl_2} =$$

$$= 2k_1 C_{Cl_2} C_{H_2} = 2k_1 \sqrt{\frac{k_{ин} C_{Cl_2}}{k_{об} C_M}} C_{H_2} =$$

$$k_{ин} C_{Cl_2} = k_{об} C_{Cl_2}^2 C_M$$

$$v_{ин} = v_{об} \cdot C_{Cl_2} = \sqrt{\frac{k_{ин} C_{Cl_2}}{k_{об} C_M}}$$

$$= 2k_1 \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{об} \cdot C_M}} C_{Cl_2}^{\frac{1}{2}} C_{H_2}$$

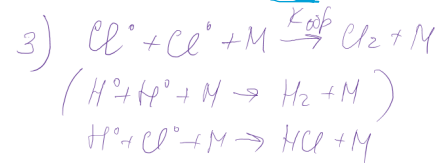
$$C_{Cl_2}^{\frac{1}{2}} C_{H_2} = 2k_{эф} C_{Cl_2}^{\frac{1}{2}} C_{H_2}$$

$$n_{Cl_2} = \frac{1}{2} \quad n_{H_2} = 1 \quad n = 1,5$$

Вопрос.

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

Указано и обозначьте константы скорости реакций инициирования и обрыва цепи соответственно $k_{ин}$ и $k_{об}$, а константы скорости двух реакций продолжения цепи соответственно k_1 и k_2 .



«Пусть грядущая пишет учебники по жизни,
ибо все меняется через короткий срок»

Цитата Якоб Берцеллус