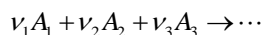


Хімічна кінетика: Методика розрахунків та варіанти завдань

1. Кінетичні характеристики при сталій температурі.

Для простої (що протікає в одну стадію) гомогенної реакції



згідно з основним постулатом хімічної кінетики (Гульдберг і Вааге)

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots \quad (1)$$

де A_1, A_2, A_3 – речовини, що реагують;

ν_1, ν_2, ν_3 – стехіометричні коефіцієнти;

$w = -\frac{dc}{d\tau}$ – швидкість хімічної реакції;

k – константа швидкості, тобто швидкість реакції при одиничних концентраціях реагентів;

c_1, c_2, c_3 – концентрація реагентів;

Показник ступеня n_i при концентрації в кінетичному рівнянні (12.1) називається порядком реакції по даному реагенту, тобто n_1, n_2, n_3 – порядок реакції по першому, другому, третьому реагенту, відповідно. Він відображує характер участі реагентів у хімічній реакції.

Загальний порядок дорівнює сумі порядків реакції за всіма реагентами

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots, \quad (2)$$

Порядок хімічної реакції є однією з найважливіших її характеристик.

Порядок реакції може виражатися як цілим, так і дрібним числом і мати значення від 0 до 3 (не більше); дрібний порядок можуть мати складні хімічні реакції, що протікають через ряд проміжних стадій; в реакції нульового порядку швидкість реакції залишається постійною за часом.

Порядок реакції по кожному з реагентів у переважній більшості випадків (крім простих реакцій) не збігається з числом молекул, що приймають участь у реакції згідно із стехіометричним рівнянням тому, що останнє описує процес у цілому, тобто його матеріальний баланс, але не відображує дійсний механізм реакції.

Таким чином, визначення порядку реакції сприяє з'ясуванню її механізму.

Порядок реакції можна знайти за допомогою декількох методів:

- 1) підстановкою експериментальних значень концентрацій реагентів у кінетичне рівняння;
- 2) за часом половинного перетворення;
- 3) методом побудування графічних (лінійних) залежностей концентрації реагентів від часу протікання реакції;
- 4) визначенням швидкостей реакції при різних початкових концентраціях реагентів (метод Вант-Гоффа).
- 5) методом ізоляції (метод Оствальда);

Приклад 1.

Визначити порядок та константу швидкості реакції гідролізу 17%-го розчину сахарози у 0,1М водному розчині хлоргідрогенної кислоти при 35°C, якщо відомі наступні дані про перебіг реакції (табл. 1).

Таблиця 1

Час, хв.	9,82	59,60	93,18	142,90	294,80	589,40
Поточна концентрація сахарози, %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Рішення.

Визначаємо порядок реакції.

Аналітичний метод

Підставляємо експериментальні дані у інтегральні рівняння для константи швидкості різних (цілочисельних) порядків та порівнюємо між собою значення констант, що отримані для кожного кінетичного рівняння. Для реакції

$$\text{першого порядку} \quad k' = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}; \quad (3)$$

$$\text{другого порядку} \quad k'' = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right); \quad (4)$$

$$\text{третього порядку} \quad k''' = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right). \quad (5)$$

Тут k' , k'' , k''' - константи швидкості реакцій відповідного порядку; C , C_0 - концентрація речовини, що реагує у момент часу τ та $\tau=0$.

Розрахунок по кожному з наведених рівнянь дає наступний набір значень констант швидкості:

$$k' = (3,63; 3,68; 3,67; 3,68; 3,78; 3,73) \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1};$$

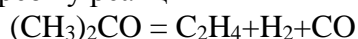
$$k'' = (3,69; 4,12; 4,38; 4,84; 6,95; 13,50) \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}(\%)^{-1};$$

$$k''' = (3,76; 4,62; 5,02; 5,65; 14,0; 56,8) \cdot 10^{-7} \text{ хв}^{-1}(\%)^{-2}$$

З розрахованих даних видно, що значення константи швидкості для реакції II-го та III-го порядків систематично змінюються по мірі перебігу реакції, тоді як розраховані за рівнянням I-го порядку значення коливаються навколо деякої середньої величини. Тобто експериментальні дані підпорядковуються рівнянню (3). З цього витікає, що реакція є реакцією I-го порядку.

Приклад 2.

За часом перебігу реакції



в умовах $V=\text{const}$, $T=298\text{K}$ загальний тиск змінюється таким чином:

Таблиця 2

τ , хв	0	6,5	13,0	19,9
$P_{\text{заг}}$, Па	41589	54386	65050	74914

Визначити порядок реакції.

Рішення.

Для розв'язання завдання використаємо графічний метод підстановки. Зауважимо, що кінетичні рівняння виведені для одної з речовин, що реагують. Тому інколи (як у даному випадку) експериментальні дані треба (користуючись хімічними і фізичними законами) перерахувати таким чином, щоб їх можна було використовувати для визначення порядку.

Припустимо, що в момент $\tau = 0$ парціальний тиск учасників реакції складає відповідно: ацетону $P_{(CH_3)_2CO} = P_0$, етилену $P_{C_2H_4} = 0$, водню $P_{H_2} = 0$, карбоноксиду $P_{CO} = 0$. Тоді в будь-який момент часу парціальний тиск компонентів складатиме: $P_{C_2H_2} = P_{H_2} = P_{CO} = x$, $P_{(CH_3)_2CO} = P_0 - x$, а загальний тиск $P_{заг.} = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x$.

Звідси $x = \frac{P_{заг.} - P_0}{2}$ і $P_{(CH_3)_2CO} = P_0 - x = \frac{3P_0 - P_{заг.}}{2}$, а $C_{(CH_3)_2CO} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{3P_0 - P_{заг.}}{2RT}$.

З урахуванням рівняння, що одержано, маємо нову таблицю даних:

Таблиця 3

C_τ	16,79	14,21	12,06	10,07
$\ln C$	2,82	2,65	2,49	2,31
$1/C$	$5,954 \cdot 10^{-2}$	$7,037 \cdot 10^{-2}$	$8,294 \cdot 10^{-2}$	$9,934 \cdot 10^{-2}$
$1/C^2$	$3,545 \cdot 10^{-3}$	$4,952 \cdot 10^{-3}$	$6,878 \cdot 10^{-3}$	$9,869 \cdot 10^{-3}$

На підставі цих даних будемо графіки у координатах, що відповідають реакціям I, II, III порядків.

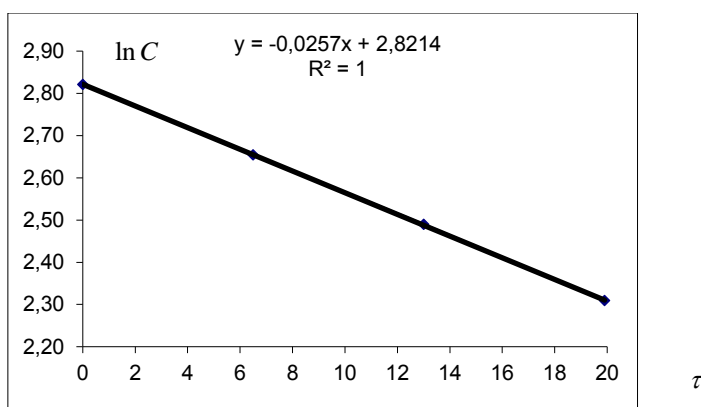


Рис. 1. Залежність $\ln C$ від часу

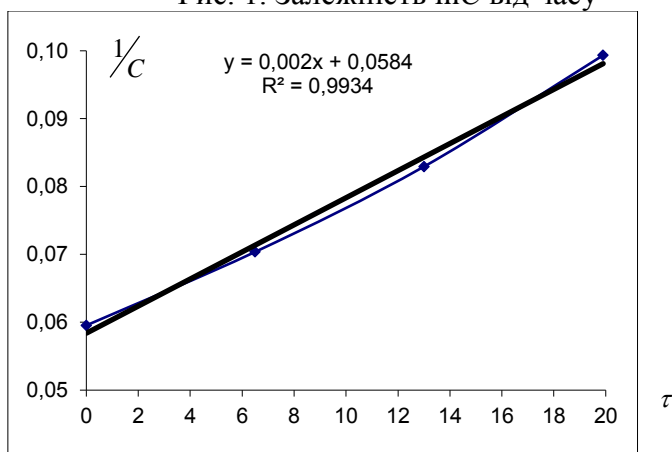


Рис. 2. Залежність $1/C$ від часу.

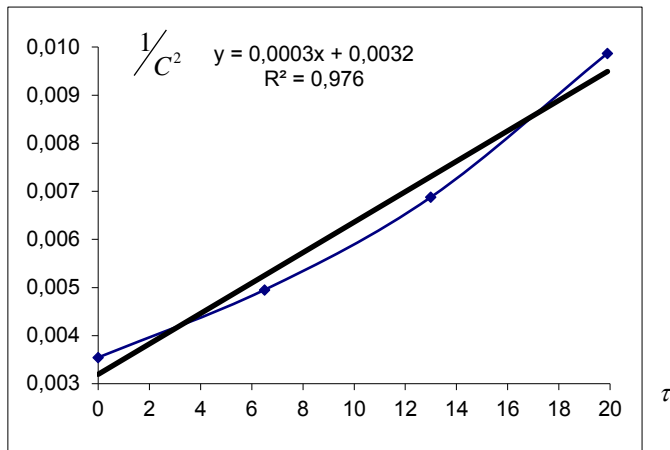


Рис 2. Залежність $1/C^2$ від часу.

Враховуючи значення коефіцієнта кореляції, найкраще підпорядкування експериментальних даних спостерігається для координат, що відповідають реакції I-го порядку.

Приклад 3.

Визначити порядок реакції на підставі експериментальних даних, що задані у вигляді кинетичної кривої.

У цьому випадку зручно використати метод визначення часу напівперетворення

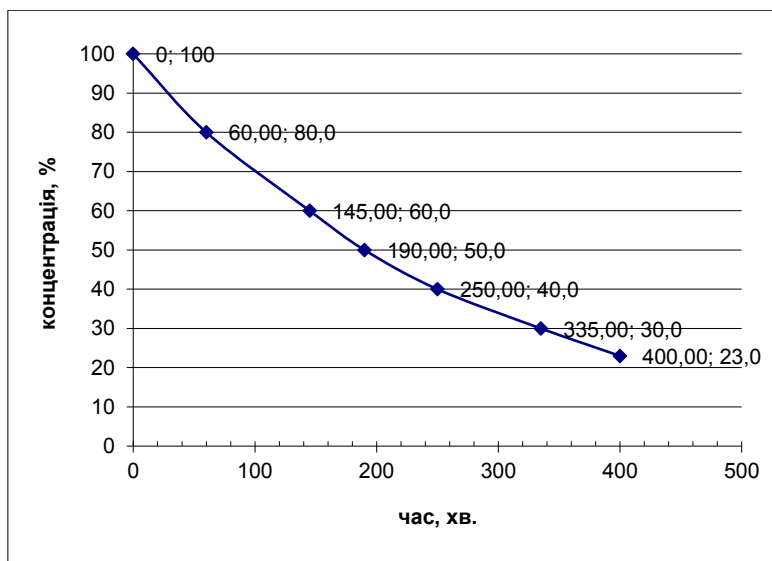


Рис 4. Залежність концентрації вихідної речовини від часу.

Виберемо кілька довільних значень C_0 та знайдемо час, що відповідає концентрації $C_0/2$, враховуючи зсув точки $\tau = 0$ по осі часу.

$$C_0 = 100$$

$$\tau_{1/2} = 190;$$

$$C_0 = 80$$

$$\tau_{1/2} = 250 - 60 = 190;$$

$$C_0 = 60$$

$$\tau_{1/2} = 335 - 145 = 190.$$

В результаті маємо, що час, на протязі якого прореагувало 50 % вихідної концентрації, не залежить від початкової концентрації. Це свідчить про належність даної реакції до реакцій I-го порядку.

Спосіб визначення часу напівперетворення іноді зручно використовувати в аналітичній формі, особливо коли порядок реакції є дрібним.

У цьому випадку використовують узагальнене рівняння для часу напівперетворення

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}} \text{ або } \ln(\tau_{1/2}) = \ln(const) - (n-1) \ln C_0 \quad (6)$$

Маючи час напівперетворення при двох різних початкових концентраціях, визначаємо n за формулою

$$n = \frac{\ln(\tau_{1/2}') - \ln(\tau_{1/2}'')}{\ln(C_0') - \ln(C_0'')} + 1 \quad (7)$$

В процесі визначення порядку реакції в більшості методів одночасно одержують і константу швидкості реакції. В аналітичних методах це середнє значення констант, одержаних у тому кінетичному рівнянні, якому підпорядковуються експериментальні дані. Так, для реакції, що розглядалась у прикладі 1 константа швидкості

$$k_{cp}' = 3,70 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$$

В гафічному методі підстановки константу швидкості одержують через тангенс кута нахилу прямої:

- для реакції першого порядку $k' = -tg \alpha$;
- для реакції другого порядку $k'' = tg \alpha$;
- для реакції третього порядку $k''' = \frac{tg \alpha}{2}$.

Так, для реакції, що розглядалась у прикладі 2 константа швидкості

$$k' = -(-0,0257) = 0,0257 \text{ с}^{-1}$$

Коли визначені порядок і константа швидкості реакції, це означає, що встановлені диференціальне і інтегральне кінетичні рівняння реакції, тобто рівняння, за допомогою яких можна проводити розрахунки швидкості реакції та поточної концентрації речовини у будь-який момент часу.

Вплив температури на швидкість та константу швидкості реакції

Температура є одним з основних факторів, що впливають на швидкість (константу швидкості) реакцій. Якщо у температурному інтервалі, що розглядається, механізм реакції не міняється, швидкість реакції завжди збільшується з ростом температури. Згідно з емпіричним правилом Вант-Гоффа, що діє для помірних температур, при зростанні температури на кожні десять градусів, швидкість реакції підвищується у два – чотири рази, тобто

$$\gamma = \frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4, \quad (8)$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує збільшення швидкості реакції при підвищенні температури на десять градусів.

Для довільного температурного інтервалу середній температурний коефіцієнт швидкості можна обчислити за формулою

$$\gamma = \left(\frac{w_{T_2}}{w_{T_1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} = \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (9)$$

Приклад 4.

Визначити середній коефіцієнт швидкості реакції автоокислення гідроксіламіну, для якої при зростанні температури від 0°C до 25°C константа швидкості змінюється від $0,237 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ до $2,64 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ та встановити, чи підпорядковується ця реакція правилу Вант-Гоффа.

Рішення.

На підставі рівняння (9) маємо

$$\gamma = \left(\frac{2,64}{0,237} \right)^{\frac{10}{25}} = 2,62$$

Значення γ належить інтервалу $2 \div 4$, що свідчить підпорядкуванню реакції правилу Вант-Гоффа.

Більш точні дані про вплив температури на швидкість реакції дають теорії хімічної кінетики.

Згідно з моделлю активних співударів Арреніуса до хімічних перетворень приводять тільки співудари активних молекул, тобто молекул, що мають необхідний надлишок енергії.

Мінімально надлишкова (порівняно до середньої) енергія, яка достатня, щоб здійснився хімічний акт, має назву енергії активації. Вона характеризує ступінь впливу температури на константу швидкості.

Зв'язок енергії активації з константою швидкості дає рівняння Арреніуса:

$$k = B e^{-E/RT}, \quad (10)$$

де E - енергія активації, Дж/моль;

R - універсальна газова стала, Дж/моль К;

T - температура, К;

B - передекспонентний множник;

k - константа швидкості при температурі T .

Маючи значення двох констант швидкості при двох температурах, можна визначити величину енергії активації:

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (11)$$

де k_{T_1} та k_{T_2} - константи швидкості при температурах T_1 та T_2 , відповідно.

Знаючи величину енергії активації та значення константи швидкості при будь-якій температурі, можна визначити передекспонентний множник:

$$B = k e^{E/RT}. \quad (12)$$

У моделі Арреніуса передекспонентний множник має сенс загальної кількості співударів в одиниці об'єму в одиницю часу.

Варіанти завдань

№	Реакція	τ , год.	Результат контролю за ходом реакції, «А»	В, %
1	$2 \text{NCl}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2$ (Cl поглинається; T = 298K) A - об'єм N_2 , мл	4 10 ∞	10 18,8 28,5	80
2	$2 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (у водному розчині у присутності колоїдної платини; T = 303K) A - об'єм O_2 , мл	10 31 ∞	3,3 8,1 15,6	25
3	$2 \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ (розчин у CCl_4 ; N_2O_4 залишається у розчині; T = 323K) A - об'єм O_2 , мл	20 60 ∞	11,4 24,2 34,8	50
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOON} + \text{J}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CJCOON}$ (вихідні концентрації однакові; T = 298K) A - кільк. 0,1-н гіпосульфиту, яке пішло на титрування 25 мл проби, мл.	0 10 23	12,5 6,5 4,0	40
5	$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 4 \text{HBr}$ (спирт у великому достатку; T = 298K) A - концентрація $\text{Br}_2 \cdot 10^3$, моль/л	0 4 14,5	8,1 6,1 3,7	90
6	$\text{Rn} \rightarrow \text{Rn} (\text{A})$ A - об'єм газу Rn, мл	0 70 110	10,2 6,0 4,4	25
7	$2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (у водному розчині; T = 303K) A - кільк. 0,1-н KMnO_4 , яке пішло на титрування 10 мл проби, мл	0 11,5 27,1	23,9 19,3 14,5	75
8	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (T = 298K) A - конц. цукру, моль/л	0 57,5 147	0,65 0,63 0,60	20
9	$\text{CH}_3\text{COOH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ (реакція в газовій фазі) A - загальний тиск усіх газів, атм.	0 0,11 0,33	0,41 0,54 0,74	90
10	$2 \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ (T = 298K) A - конц. N_2O_3 , моль/л	0 182 319	2,33 2,08 1,91	15
11	$\text{CHBr-COOH} \xrightarrow{\text{CHCOOH}} \text{CHCOOH} + \text{HBr}$ (у водному розчині; T = 323K) A - кільк. 0,1-н KOH, яке пішло на титрування 20 мл проби, мл	0 3,57 6,33	12,11 12,44 12,68	80
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$ (T = 323K) A - об'єм N_2 , мл	0,2 0,4 ∞	32,1 46,5 58,3	60
13	$\text{H}_2 + \text{S}_{(\infty)} = \text{H}_2\text{S}$ (сірка розплавлена, у достатку; T = 583K; H_2S поглинається лугом) A - тиск водню, атм.	0 24 36	0,956 0,651 0,538	30
14	$2 \text{PH}_3 = 3 \text{H}_2 + 2 \text{P}$ (T = 298K) A - парціальний тиск PH_3 , мм рт.ст.	0 1 2	700 428 261	70
15	$2 \text{AsH}_3 = 2 \text{As}_{(\text{тв.})} + 3 \text{H}_2$ (T = 283K) A - загальний тиск, мм рт.ст.	0 5,5 8,1	733 806 835	60
16	$\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ (вихідна концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - 0,219 моль/л) A - концентрація CuSO_4 , моль/л	0,5 1,0	0,054 0,095	95
17	$\text{NH}_4\text{CNO} = (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (у водному розчині; T = 298K) A - концентрація NH_4CNO , моль/л	0 5 7,6	0,20 0,13 0,11	85
18	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2 = 2 \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (у водному розчині в присутності 1-н KOH) A - збільшення об'єму розчину Δv , умовн.од.	0 0,5 ∞	92 120 154	65
19	$\text{CH}_3\text{J} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{NaS}_2\text{O}_3 + \text{NaJ}$ (у водному розчині) A - конц. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л, (початкові концентрації вихідних розчинів однакові)	0 0,18 0,51	0,02 0,014 0,009	35
20	$2 \text{NO}_2 = 2 \text{NO} + \text{O}_2$ (термічний розклад при високій температурі та малому тиску) A - конц. $\text{NO}_2 \cdot 10^{11}$, моль/л; (час у сек.)	0 20 60	17,5 10,5 5,8	40
21	$2 \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$ (полімеризація у газовій фазі; T = 599K) A - загальний тиск, мм рт.ст.	0 0,5 1,5	632 536 453	90
22	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ (у газовій фазі; T = 688K) A - загальний тиск, мм рт.ст.	0 0,2 0,5	116 133 154	95
23	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{COOK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (початкові концентрації ефіру та луку однакові; T = 293K) A - кільк. 0,01-н HCl, яка пішла на титрування 10 мл проби, мл	0 1,0 1,95	10 8,4 7,3	70
24	$\text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{HCN} + 2\text{H}_2$ (у газовій фазі), A - збільшення тиску Δp , мм рт.ст.; початковий тиск $p_0 = 200$ мм рт.ст.	0,1 0,2	242 337	90
25	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ (у газовій фазі; T = 573K; кількості CO и Cl_2 еквівалентні) A - загальний тиск, мм рт.ст.	0 0,1 0,2	724 655 608	40