

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика занимается изучением механизмов и скоростей химических реакций. В этом разделе физической химии изучается влияние различных факторов – концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, катализаторов и ингибиторов, состояния поверхности (для гетерогенных процессов), условий тепло- и массообмена – на скорость химических реакций

# Контрольная работа № 3. Основы формальной кинетики

## Задание 1. Определение порядка и константы скорости реакции

В реакторе при постоянном объеме  $V = 1 \text{ м}^3$  и температуре  $T$  протекает газофазная реакция А. В таблице 1 для этой реакции приведены результаты измерений общего давления реакционной смеси  $P$  в зависимости от времени её протекания  $t$ . На основании данных таблицы 1 исследуйте кинетику реакции А и определите кинетические параметры: порядок реакции, константу скорости, период полупревращения.

**Порядок реакции** - экспериментально определяемая величина, которую находят по результатам наблюдений за изменением концентраций реагирующих веществ или скорости во времени, то есть  $C = f(t)$  или  $v = f(t)$

Пример решения



В первую очередь нужно найти количество вещества.  
Для этого используем химическую переменную  $\xi$

Количество вещества, моль	$2 \text{N}_2\text{O}_5$	$2\text{N}_2\text{O}_4 +$	$\text{O}_2$
начальное $\mathbf{n}_{0,i}$	$n_{0,\text{N}_2\text{O}_5}$	0	0
изменение к моменту времени t $\Delta \mathbf{n}_i$	$-2\xi$	$+2\xi$	$\xi$
в момент времени t $\mathbf{n}_i$	$n_{0,\text{N}_2\text{O}_5} - 2\xi$	$2\xi$	$\xi$

Начальное количество исходного реагента  $N_2O_5$  рассчитывается на основании величины общего давления  $P_0$  в момент времени  $t = 0$ .

$$n_{o,N_2O_5} = \frac{P_0 V}{RT}$$

Тогда в любой промежуток времени  $t$  (кроме начального) суммарное количество вещества газов будет равно

$$\sum_i n_i = n_{N_2O_5} + n_{N_2O_4} + n_{O_2} = n_{o,N_2O_5} - 2\xi + 2\xi + \xi = n_{o,N_2O_5} + \xi = \frac{P_0 V}{RT} + \xi$$

А также

$$\sum_i n_i = n_{N_2O_5} + n_{N_2O_4} + n_{O_2} = \frac{P_t V}{RT}$$

(из уравнения Клапейрона-Клаузиуса  $n = \frac{PV}{RT}$ )

$P_t$  – общее давление в реакторе в момент времени  $t \neq 0$ . Тогда получим

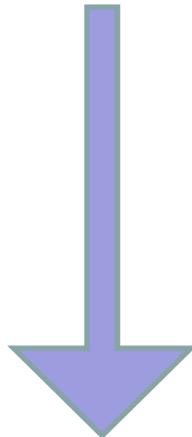
$$\frac{P_o V}{RT} + \xi = \frac{P_t V}{RT} \quad \xi = \frac{P_t V}{RT} - \frac{P_o V}{RT} = \frac{V}{RT} (P_t - P_o)$$

$$n_{N_2O_5} = n_{o,N_2O_5} - 2\xi = \frac{P_o V}{RT} - 2 \frac{V}{RT} (P_t - P_o) = \frac{V}{RT} (3P_o - 2P_t)$$

Отсюда рассчитывается концентрации исходного вещества в различные промежутки времени

$$C_{N_2O_5} = \frac{n_{N_2O_5}}{V} = \frac{V}{V RT} (3P_o - 2P_t) = \frac{1}{RT} (3P_o - 2P_t)$$

Результаты вычислений концентрации оксида азота(V) в каждый момент времени поместим в таблицу



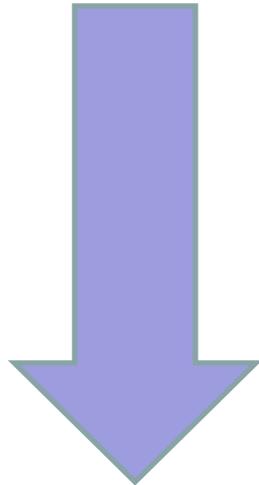
Вот она

Время t, с	0	150	325	700	1400	1800
Общее давление при T = 317K P, Па	73800	$P_t =$				
		76750	79900	85720	93780	97150
$C_{N_2O_5}$ , моль/м <sup>3</sup>	28,0	25,8	23,4	19,0	12,8	10,3

Далее переходим к определению порядка  
реакции **графическим** путем

Для этого продолжим предыдущую таблицу,  
рассчитав для  $N_2O_5$  в каждый момент времени  
ещё следующее:

$\ln C$ ,  $1/C$ ,  $1/C^2$



Время t, с	0	150	325	700	1400	1800
$\ln(C_{N_2O_5}, \text{МОЛЬ/М}^3)$	3,33	3,25	3,15	2,94	2,55	2,33
$1/C_{N_2O_5}, (\text{МОЛЬ/М}^3)^{-1}$	0,0357	0,0388	0,0428	0,0528	0,0779	0,0973
$10^2 / C_{N_2O_5}, (\text{МОЛЬ/М}^3)^{-1}$	3,57	3,88	4,28	5,28	7,79	9,73
$1/C_{N_2O_5}^2, (\text{МОЛЬ/М}^3)^{-2}$	0,00128	0,00151	0,00183	0,00278	0,00607	0,00946
$10^3 / C_{N_2O_5}^2, (\text{МОЛЬ/М}^3)^{-2}$	1,28	1,51	1,83	2,78	6,07	9,46

И строим графики

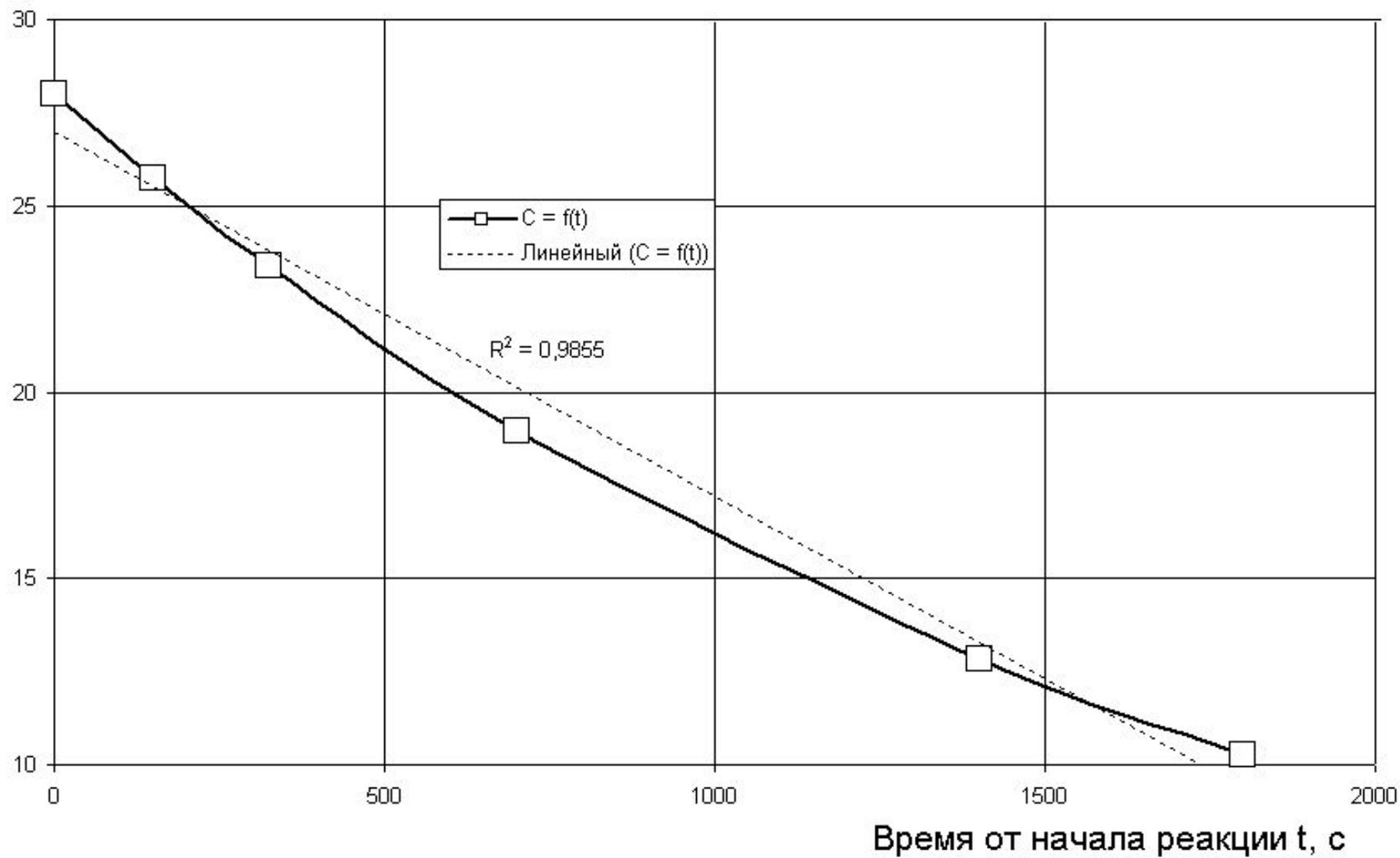
$$C = f(t),$$

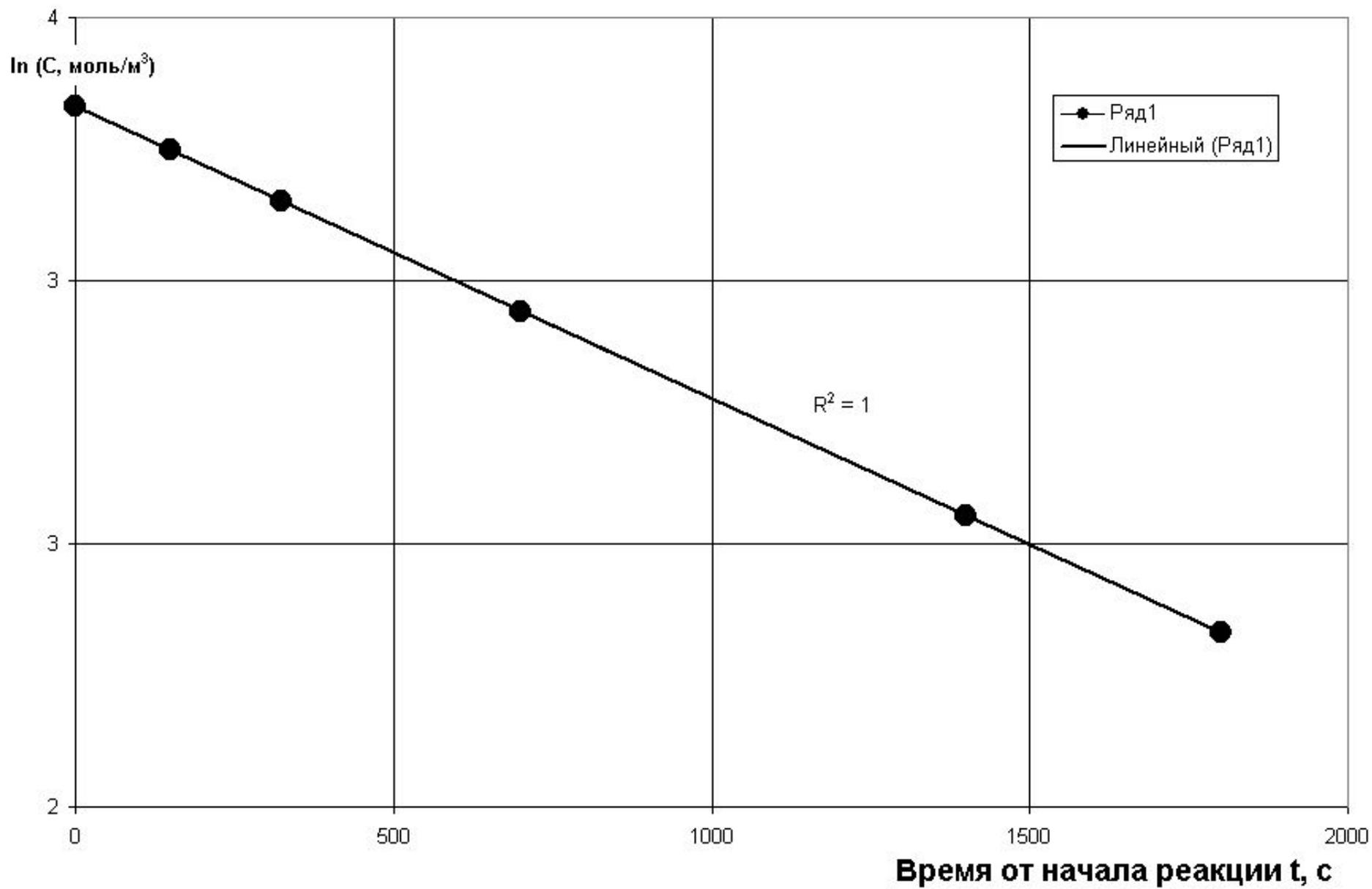
$$\ln C = f(t),$$

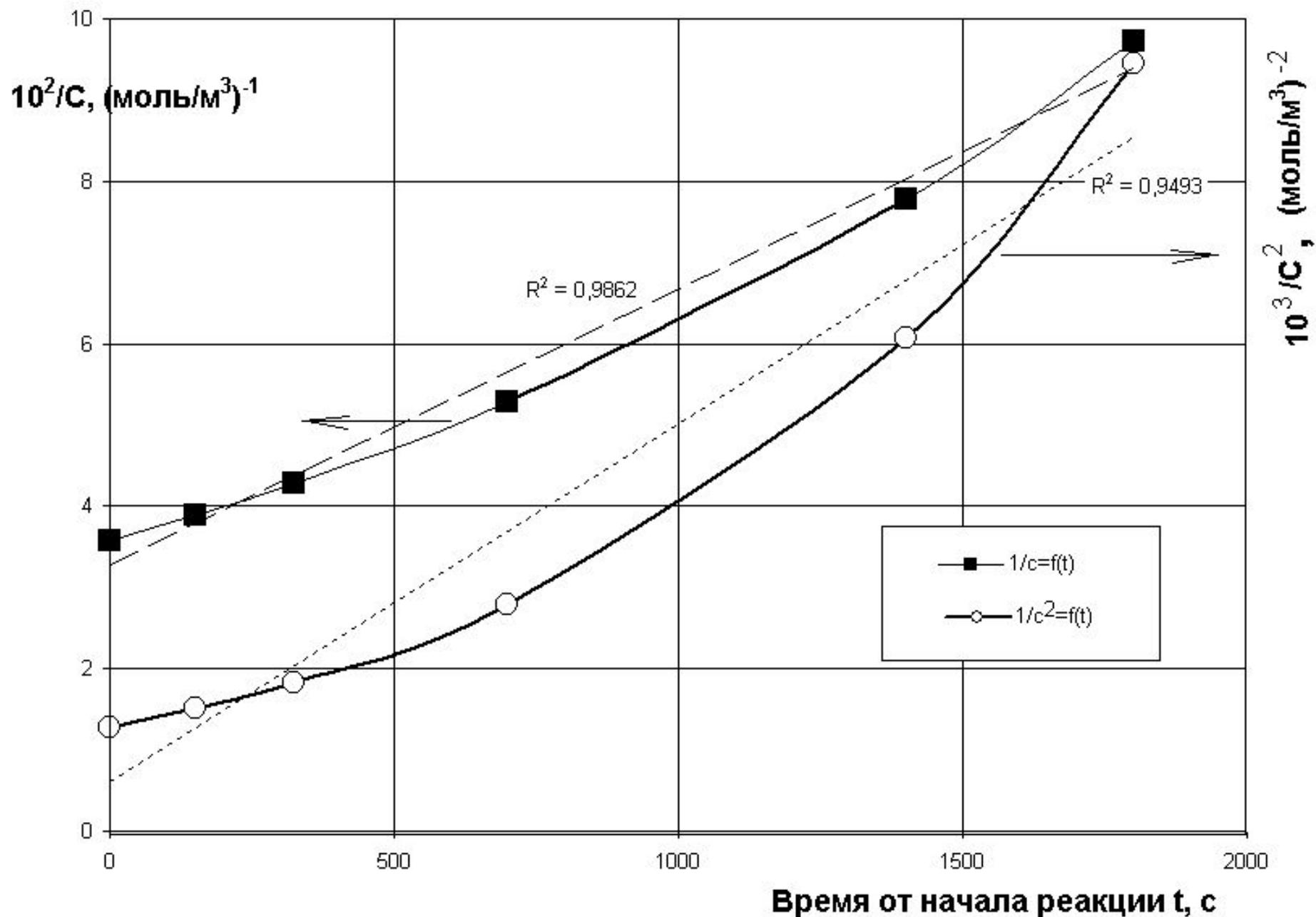
$$1/C = f(t),$$

$$1/C^2 = f(t)$$

$C, \text{ моль/м}^3$







С целью проверки правильности определения порядка реакции воспользуемся методом **подстановки** и для определения порядка реакции данные для зависимости  $C = f(T)$  из таблицы подставим поочерёдно в уравнения для скорости процесса и рассчитаем константы скорости полагая, соответственно, что реакция имеет нулевой, первый, второй или третий порядок.

Время t, с	0	150	325	700	1400	1800
$C_{N_2O_5}$ , МОЛЬ/М <sup>3</sup>	28,0	25,8	23,4	19,0	12,8	10,3
n = 0    k = .	-	0,0147	0,0142	0,0129	0,0109	0,0098
n = 1    k·10 <sup>4</sup> =	-	5,4553	5,5221	5,5395	5,5911	5,5559
n = 2    k·10 <sup>5</sup> =	-	2,0303	0,9370	2,4168	3,0293	3,4096
n = 3    k·10 <sup>7</sup> =	-	7,5601	4,9841	6,7414	11,905	9,229

Из таблицы хорошо видно, что только расчет константы по уравнению для первого порядка

$$k_i = \frac{1}{t_i} \ln(C_0 / C)$$

даёт значение константы скорости, которое остаётся во времени практически неизменным

$$k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \approx k_5$$

Этим мы подтверждаем результаты, полученные графическим методом

Тогда константа скорости химической реакции первого порядка будет равна

$$k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{C_{0, N_2O_5}}{C_{N_2O_5}} \right)$$

а период полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{\ln 2}{5,53 \cdot 10^{-4}} = 1253c$$

Если известно, что к моменту времени  $t_{15\%}$  прореагировало 15 % исходного количество  $N_2O_5$ , то значит текущее значение концентрации через  $t_{15\%}$  с будет равно

$$C_{N_2O_5} = C_{0,N_2O_5} - \frac{C_{0,N_2O_5}}{100\%} 15\% = 0,85 C_{0,N_2O_5}$$

подставляя это в интегральную форму кинетического уравнения реакции (дано в разделах 4.1-4.4) получим

$$\ln(0,85 C_{0,N_2O_5}) = \ln C_{0,N_2O_5} - k t_{15\%}$$

$$t_{15\%} = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_{0,N_2O_5}}{0,85 C_{0,N_2O_5}}\right) = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{1}{0,85}\right) = \frac{1}{5,53 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}} \ln\left(\frac{1}{0,85}\right) = 293,9 \text{ c}$$

- Теперь, чтобы найти концентрацию  $N_2O_5$  в момент времени  $t_1 = 12$  мин от начала реакции, в интегральное кинетическое уравнение подставим значения начальной концентрации, константы скорости и времени и тогда получим

$$\ln C_{N_2O_5} = \ln C_{0,N_2O_5} - k t = \ln 28 - 5,53 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \cdot 12 \text{ мин} \cdot 60 \text{ с} / \text{мин} = 2,934$$

$$C_{N_2O_5} = \exp(2,934) = 18,8 \text{ моль/м}^3$$

# Задание 2. Определение параметров температурной зависимости скорости химической реакции

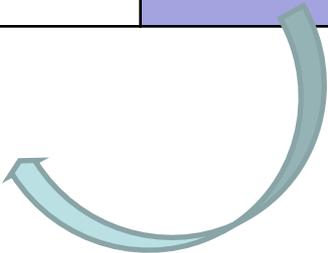
В таблице приведены значения констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$  для реакции А при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно. Используя величины  $k_1$  и  $k_2$ , а также значение константы скорости  $k$ , полученное при выполнении предыдущего задания для температуры  $T$ , постройте график в координатах  $\lg k = f(1/T)$  и определите:

- а) коэффициенты А и В в интегральной форме уравнения Аррениуса вида  $\lg k = A - B/T$  и составьте это уравнение с численными значениями А и В для химической реакции А;
- б) графически и аналитически энергию активации ( $E_{\text{акт}}$ , кДж/моль) химической реакции А;
- в) величину предэкспоненциального множителя в экспоненциальной форме уравнения температурной зависимости скорости (уравнение Аррениуса) и составьте это уравнение с численными значениями параметров для химической реакции А;
- г) температурный коэффициент скорости химической реакции А для интервала температур от  $T_1$  до  $T_2$ ;
- д) константу скорости  $k_3$  реакции В при температуре  $T_3$ .
- е) как изменится скорость химической реакции А, если температуру  $T_1$  изменить на  $\Delta T$ .

# Исходные данные

Температура Т, К	$T_1$	$T$	$T_2$	$T_3$
	325	317	310	330
$10^4 / T, \text{K}^{-1}$	30,8	31,5	32,3	
$k, \text{c}^{-1}$	$k_1$	$k_{\text{сред}}$	$k_2$	$k_3$
	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$	
$\ln(k, \text{c}^{-1})$	-6,768	-7,500	-8,160	

Из предыдущей задачи



Зависимость скорости химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{акт}}{RT^2}$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $E_{акт}$  – энергия активации химической реакции. Интегрируя это выражение, называемое уравнением Аррениуса, при условии, что  $E_{акт}$  не является  $f(T)$ , приходят к его интегральной форме, которую записывают в виде зависимости

$$\ln k = A - \frac{B}{T}$$

график является прямой линией в  
координатах  $\ln k = f(1/T)$

$$\ln k = A - \frac{B}{T}$$

где  $A$  – константа  
интегрирования,  
 $B = E_{\text{акт}} / R$

График – прямая вида  $y = a \pm bx$ , т.е

$$y = \ln k$$

$$x = 1/T$$

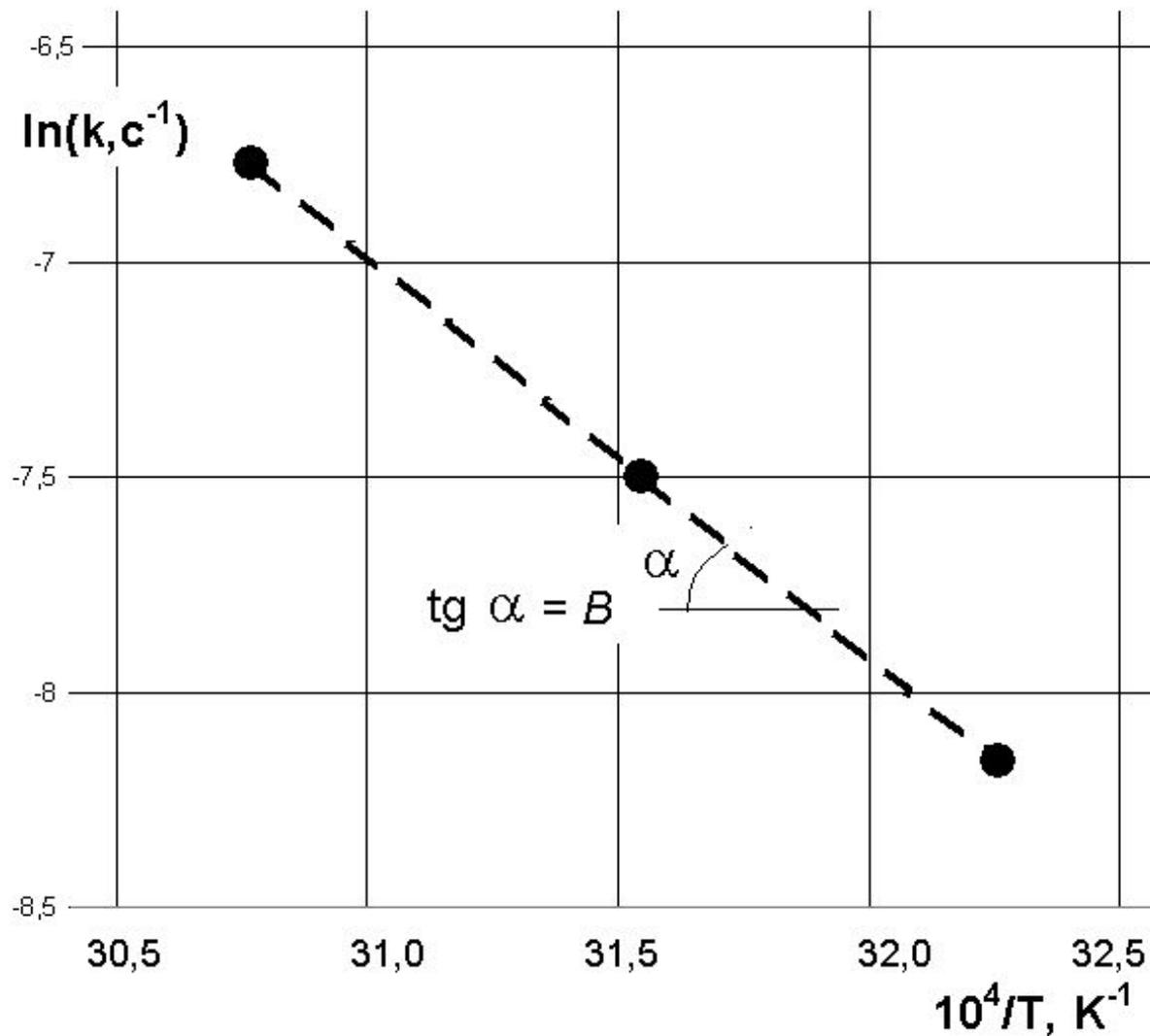
Можно вычислить энергию активации химической реакции по представленным данным, т.к. известны константы скоростей при двух температурах.

**Но** должно выполняться условие что  $E_{\text{акт}}$  **не зависит** от температуры в рассматриваемом интервале

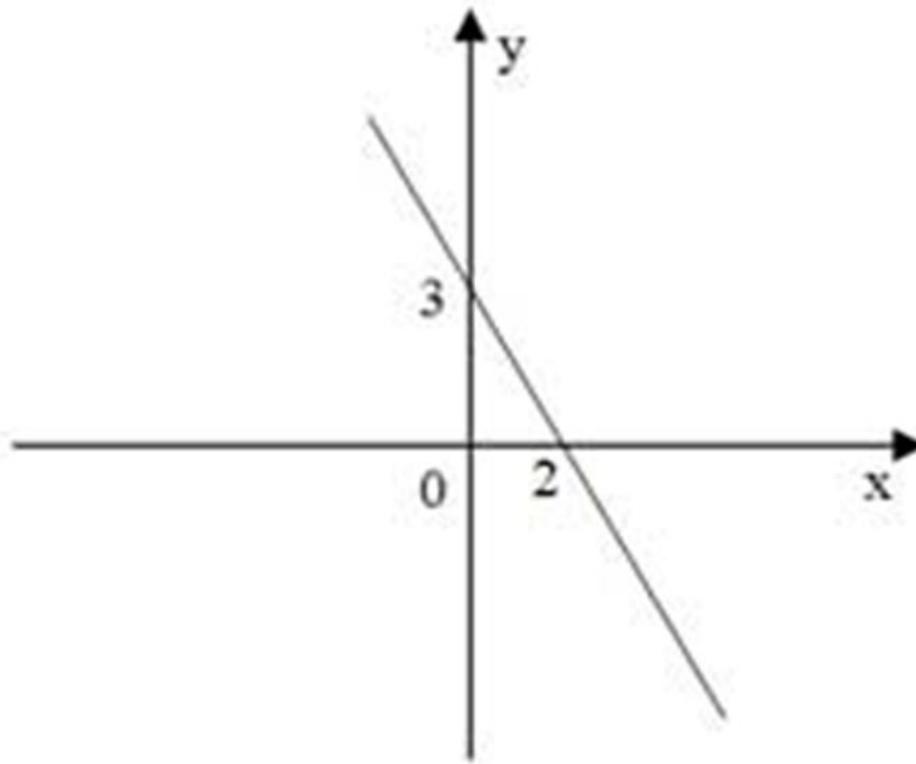
Чтобы убедиться в выполнении этого условия, необходимо построить график в координатах  $\ln k = f(1/T)$ . Для построения графика воспользуемся данными таблицы

аналитическая формула для расчета энергии активации имеет вид

$$E_{\text{акт.}}^{\text{эксп.}} = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$



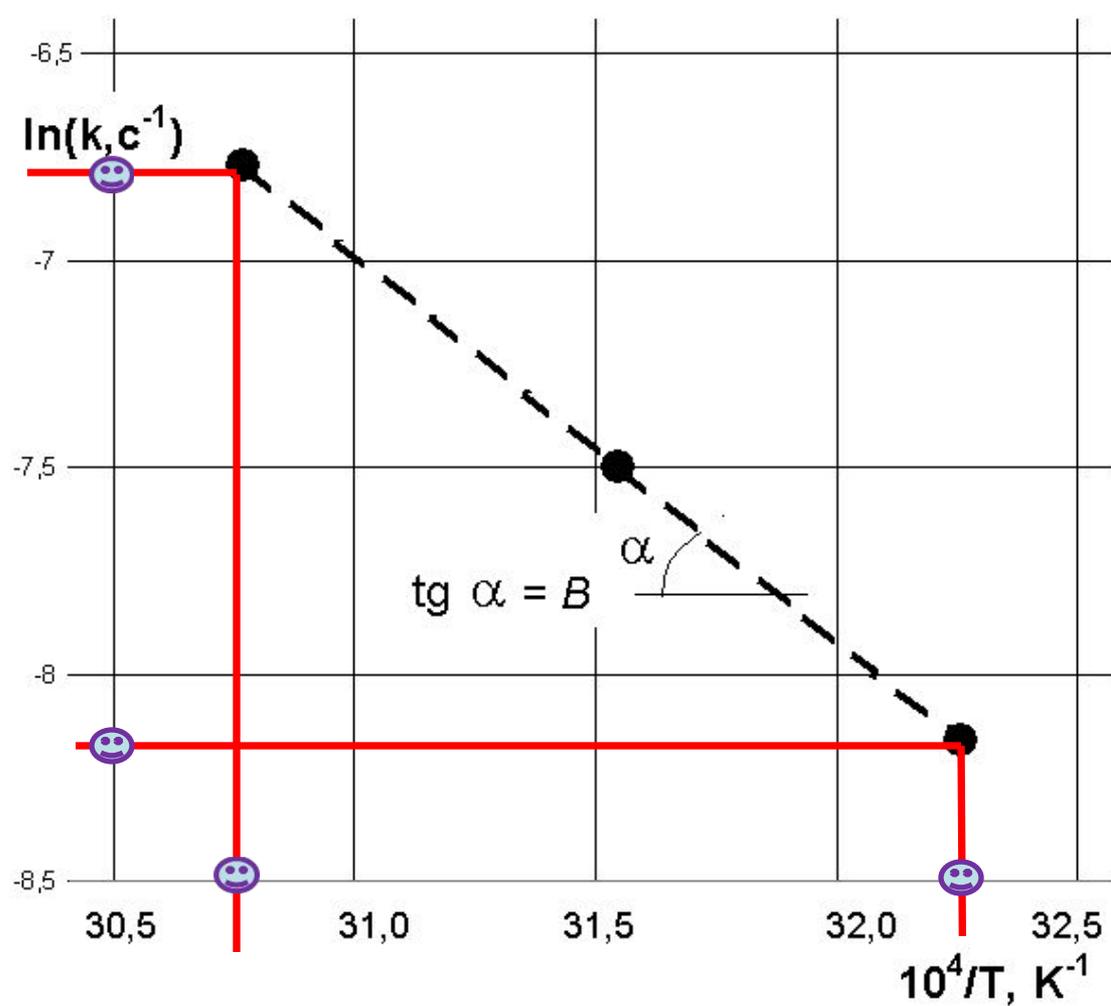
Из рисунка видно, что все точки лежат на прямой линии, значит, условие что  $E_{\text{акт}}$  **не зависит** от температуры выполняется и можно продолжать расчеты



Графически коэффициент  **$B$**  можно представить как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Он рассчитывается как отношение длины **противолежащего** катета к длине **прилежащего**.

При этом длины катетов выражаются в соответствии с величинами, отложенными по осям координат



$$B = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} = \frac{-6,768 - (-8,160)}{32,3 \cdot 10^{-4} - 30,8 \cdot 10^{-4}} = 9280 \text{ K}^{-1}$$

$$E_{\text{акт}} = B R = 9280 \text{ К}^{-1} \cdot 8.31 = 77116,8 \text{ Дж/моль} \approx 77,1 \text{ кДж/моль}$$

$$A = \ln k_2 + \frac{B}{T_2} = -8,160 + \frac{9280}{310} = 21,8$$

Определим предэкспоненциальный множитель  $k_0$  в уравнении Аррениуса:

$$k_0 = k_T \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right) = 1,15 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{77700}{8.31 \cdot 325}\right) = 3,59 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$$

и составим уравнение Аррениуса для реакции в экспоненциальной форме:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right) = 3,59 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{77700}{8.31 \cdot T}\right) = 3,59 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{9350}{T}\right)$$

$$k = 3,59 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{9350}{T}\right)$$

Для определения температурного коэффициента скорости реакции ( $\gamma$ ) в интервале температур от 310 до 325 К воспользуемся **правилом Вант-Гоффа**

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в среднем в  $\gamma$  раз.

Величина температурного коэффициента скорости химической реакции  $\gamma$ , как правило, изменяется в пределах от 2 до 4

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}} = \frac{k_{325}}{k_{310}} = \gamma^{(325 - 310)/10} = \frac{1,15 \cdot 10^{-3}}{2,86 \cdot 10^{-4}}$$

$$\gamma^{1,5} = 4,02$$

Логарифмируя левую и правую части, получим:

$$1,5 \ln \gamma = \ln 4,02 \quad \ln \gamma = (\ln 4,02)/1,5$$

$$\gamma = \exp[(\ln 4,02)/1,5] = 2,53$$

Зная температурный коэффициент скорости реакции определим, во сколько раз изменится скорость реакции, если температуру  $T$  изменить на 30 К:

Скорость изменится в  $\gamma^{30/10} = 2.533 = 16,2$  раза