



Российский  
государственный  
университет  
им. Иммануила Канта

---

**Л.К. Ягунова**

## **ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА**

**Методическое пособие  
к семинарским занятиям  
по химической кинетике**

Калининград  
Издательство Российского государственного университета  
им. Иммануила Канта  
2006

Ягунова Л.К. Формальная кинетика: Методическое пособие к семинарским занятиям по химической кинетике. — Калининград: Изд-во РГУ им. И. Канта, 2006. — 36 с.

Рассматриваются вопросы расчета констант скоростей, порядка реакций и энергии активации химических реакций.

Каждый раздел включает краткое теоретическое введение, примеры решения наиболее типичных задач, задачи для решения в аудитории. Также предложены индивидуальные задания по всему разделу формальной кинетики.

Предназначено для студентов химических специальностей, изучающих физическую химию.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Российского государственного университета им. Иммануила Канта.

© Ягунова Л.К., 2006  
© Издательство РГУ  
им. И. Канта, 2006

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| 1. Скорость химической реакции .....  | 4  |
| 2. Кинетическое уравнение скорости химической реакции .....                             | 6  |
| 3. Методы вычисления константы скорости химической реакции. Примеры .....               | 7  |
| 4. Порядок реакции и молекулярность .....   | 11 |
| 5. Методы определения порядка реакции. Примеры .....                                    | 14 |
| 6. Зависимость скорости реакции от температуры. Расчет энергии активации. Примеры ..... | 26 |
| 7. Индивидуальные задания .....   | 31 |
| Список рекомендуемой литературы .....   | 35 |

## 1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость химической реакции определяется числом молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема. Так как это число эквивалентно изменению количества какого-либо вещества (исходного или продукта), то

$$W = \pm \frac{dN}{V \cdot dt},$$

где  $W$  — скорость реакции;  $V$  — реакционный объем;  $dN/dt$  — изменение количества вещества в единицу времени. Однако, например, для реакции образования аммиака  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  совершенно очевидно, что в единицу времени убыль водорода втрое превышает убыль азота. Следовательно, скорость, измеренная по убыли концентрации азота, не равна скорости, измеренной по убыли концентрации водорода. Чтобы избежать подобной неоднозначности, были введены два понятия:

1) скорость реакции по данному веществу

$$W_i = \pm \frac{dN_i}{V \cdot dt} \left( \frac{dN(H_2)}{dt} \neq \frac{dN(N_2)}{dt} \right);$$

2) скорость реакции в целом (просто скорость реакции)

$$W = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN(N_2)}{dt} = -\frac{1}{3V} \cdot \frac{dN(H_2)}{dt} = +\frac{1}{2V} \cdot \frac{dN(NH_3)}{dt}$$

или в общем случае для реакции  $\nu_a A + \nu_b B + \nu_c C \rightarrow \nu_d D + \nu_e E + \dots$

$$W = -\frac{1}{\nu_a V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_b V} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{\nu_c V} \cdot \frac{dN_C}{dt} = \frac{1}{\nu_d V} \cdot \frac{dN_D}{dt} = \frac{1}{\nu_e V} \cdot \frac{dN_E}{dt} \dots$$

В терминах химической переменной  $\chi = N_i/\nu_i$  скорость реакции может быть записана следующим образом:

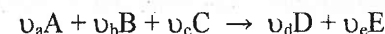
$$W = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\chi}{dt}.$$

Из определения скорости реакции следует, что  $W$  имеет размерность  $[\text{концентрация}] \cdot [\text{время}]^{-1}$ . В химической кинетике концентрацию чаще всего выражают в молек./см<sup>3</sup> или моль/л, а время в секундах. Отсюда  $[W]$  выражается в [молек./см<sup>3</sup>·с] или [моль/л·сек.].

Первое соотношение справедливо как в случае переменного, так и в случае постоянного объема, второе — только в случае постоянного объема, т. е. оно является частным случаем более общего первого выражения.

Скорость реакции не может быть отрицательной величиной. Это следует из самого определения понятия скорости: число молекул не может быть отрицательным. Знак минус в выражении  $W = -dC_A/dt$  означает, что скорость реакции рассчитывают по убыли концентрации исходного вещества.

Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, имеющих в данный момент времени, возведенных в некоторые степени. Этот основной постулат химической кинетики вытекает из физически очевидного предположения о том, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Как известно, число столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться тем же фактором. Итак, для реакции



можно записать:

$$W = K \cdot C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_C^r, \quad (1)$$

где  $K$  — некоторая постоянная, не зависящая от концентрации, величина;  $p, q, r$  — некоторые числа. Из этого соотношения следует, что константа скорости химической реакции  $K$  численно равна скорости, если концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице. Константу скорости очень часто, особенно в зарубежной литературе, называют удельной скоростью химической реакции. Ее размерность определяется величиной  $p + q + r$ , так как

$$[K] = [\text{время}]^{-1} \cdot [\text{концентрация}]^{1-(p+q+r)}.$$

## 2. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Уравнение, описывающее зависимость скорости химического процесса от концентрации компонентов реакционной смеси, называется кинетическим уравнением:

$$W = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3} \cdot \dots \quad (2)$$

Показатель степени при концентрации в кинетическом уравнении называется порядком реакции по данному компоненту (частный порядок —  $n_1, n_2, n_3 \dots$ ).

Сумма показателей степеней при концентрации в уравнении (2) называется общим порядком ( $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ ) реакции;  $K$  — константа скорости реакции.

### Реакции нулевого порядка

Кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = K,$$

после интегрирования

$$K = \frac{1}{t} \cdot (C_{0A} - C_A), \quad (3)$$

где  $C_{0A}$  — начальная концентрация вещества А;

$C_A$  — концентрация вещества А в момент времени  $t$ .

Период полупревращения для реакции нулевого порядка выражается уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2K}. \quad (4)$$

### Реакции первого порядка

Кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A,$$

после интегрирования

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{0A}}{C_A} = \frac{2,3}{t} \cdot \lg \frac{C_{0A}}{C_A}, \quad (5)$$

где  $C_{0A}$  — начальная концентрация вещества А;

$C_A$  — концентрация вещества А в момент времени  $t$ .

Период полупревращения для реакции первого порядка выражается уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{K}. \quad (6)$$

### Реакции второго порядка

Кинетическое уравнение имеет вид:

1) для случая равенства начальных концентраций ( $C_A = C_B$ )

$$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A^2,$$

после интегрирования

$$K = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} \right); \quad (7)$$

2) для случая неравенства начальных концентраций ( $C_A \neq C_B$ )

$$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot C_A \cdot C_B,$$

после интегрирования

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \cdot \ln \frac{C_{0B} \cdot C_A}{C_{0B} \cdot C_B}, \quad (8)$$

где  $C_{0A}, C_{0B}$  — начальные концентрации веществ А и В;

$C_A, C_B$  — концентрации веществ А и В в момент времени  $t$ .

Период полупревращения для реакции второго порядка выражается уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K \cdot C_{0A}}. \quad (9)$$

## 3. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ПРИМЕРЫ

Константа скорости химической реакции рассчитывается следующими методами:

1. По интегральной форме кинетического уравнения для реакции нулевого, первого, второго и т. д. порядков (см. уравнения 3, 5, 7, 8).

2. По периоду полупревращения. Период полупревращения одно-значно связан с константой скорости и исходной концентрацией (см. уравнения 4, 6, 9) реагирующего вещества.

3. По начальной скорости реакции

$$W_0 = K \cdot C_{0A}^{n1} \cdot C_{0B}^{n2} \cdot C_{0C}^{n3} \dots;$$

$$K = \frac{W_0}{C_{0A}^{n1} \cdot C_{0B}^{n2} \cdot C_{0C}^{n3} \dots}$$

4. По изменению скорости реакции во времени. Измерив концентрацию реагентов в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  ( $C_1$  и  $C_2$ ), можно вычислить среднюю скорость и найти константу скорости.

$$\bar{W} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}, \quad \bar{C} = 1/2(C_1 + C_2), \quad K = \bar{W} / \bar{C}^n.$$

Расчеты констант скорости необратимых реакций первого порядка, например  $A \rightarrow B$ , по уравнению

$$K_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{0A}}{C_A}$$

требуют точного измерения начальных концентраций  $a(C_{0A})$  и начального отсчета времени.

В ряде случаев (например, при проведении реакций в растворах, когда вещество растворяется не мгновенно; при термическом распаде вещества при заданной температуре, когда достижение этой температуры также требует времени) получить точное значение  $a(C_{0A})$  невозможно. В этих случаях используют выражение

$$K_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_{1A}}{C_{2A}}. \quad (10)$$

Здесь  $a - x_1(C_{1A})$  и  $a - x_2(C_{2A})$  — текущие концентрации исходного вещества для времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно, причем выбор  $t_1$  не имеет значения.

Регистрация хода реакции, протекающей в газовой фазе, обычно связана с измерением давления в системе. По этой причине для рас-

чета  $K_1$  целесообразно использовать такие формы кинетического уравнения, в которых были бы отражены начальное давление  $P_0$  и регистрируемое общее давление к моменту времени  $t(P)$ . Для необратимых реакций первого порядка это тем более удобно, потому что  $a/(a-x) = P_0/P_A$ , где  $P_A$  — парциальное давление исходного вещества к моменту времени  $t$ .

Для приведенных реакций типа  $A \rightarrow B + C$  и  $A \rightarrow B + C + D$  парциальное давление  $P_A$  можно рассчитать, исходя из значений  $P$  и  $P_0$ , следующим образом:

$$P = P_0 + nP_X - P_X,$$

где  $P_X$  — убыль парциального давления исходного вещества;

$n$  — число образующихся в результате реакции веществ.

Поскольку  $P_A = P_0 - P_X$ , то решая совместно эти два уравнения, получаем:

$$P_A = (nP_0 - P) / (n - 1).$$

Для реакции  $A \rightarrow B + C$ :

$$P_A = (2P_0 - P) / 1 \quad \text{и} \quad K_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{P_0}{P_A} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{P_0}{2P_0 - P}. \quad (11)$$

Для реакции  $A \rightarrow B + C + D$ :

$$P_A = (3P_0 - P) / 2 \quad \text{и} \quad K_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{P_0}{P_A} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P}. \quad (12)$$

Для реакций типа  $A + B \rightarrow C$ , когда начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  не равны ( $a \neq b$ ), исходное уравнение может быть записано следующим образом:

$$K_2 = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (13)$$

В случае равенства начальных концентраций ( $a = b$ ) анализируемое уравнение имеет следующий вид:

$$K_2 = \frac{x}{ta(a-x)}. \quad (14)$$

Для случаев  $a \approx b$  кинетическое уравнение легко может быть получено из уравнения (13) при условии  $(a-b) \rightarrow 0$ . Для этого представим уравнение (13) в следующей форме:

$$x = \frac{ab\{1 - \exp[K_2 t(a - b)]\}}{b - a \exp[K_2 t(a - b)]}.$$

Воспользовавшись разложением экспоненты в ряд и ограничившись первыми двумя членами  $\exp [K_2 t(a - b)] \approx 1 + K_2 t(a - b)$ , получим

$$x = \frac{a b K_2 t}{1 + a K_2 t}$$

или

$$K_2 = \frac{x}{at(b - x)}. \quad (15)$$

Для необратимой реакции первого порядка можно записать:

$$x = a(1 - e^{-K_1 \cdot t}).$$

При малых значениях  $t$  и не очень больших  $K_1$

$$K_1 t \ll 1.$$

Воспользовавшись разложением экспоненты в ряд и ограничившись двумя членами, получим

$$x = a K_1 t.$$

В случае необратимой реакции второго порядка кинетическое уравнение (13) можно представить в следующей форме:

$$K_2 = \frac{1}{(a - b)t} \cdot \ln \frac{1 - (x/a)}{1 - (x/b)}.$$

Для малых значений  $x$  (в начальный момент времени), воспользовавшись разложением в ряд и ограничившись двумя членами, можно записать:

$$K_2(a - b)t = -\frac{x}{a} + \frac{x}{b} = \frac{(a - b)x}{ab}$$

или

$$x = K_2 t a b.$$

Таким образом, при малых временах реакции концентрация продукта изменяется линейно со временем как для реакции первого, так и для реакции второго порядка, если обе они необратимы.

#### 4. ПОРЯДОК РЕАКЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ

Порядком реакции по данному веществу называют показатель степени при концентрации, входящей в уравнение типа

$$W = K \cdot C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_C^r.$$

Сумма этих чисел:  $n = p + q + r$  соответствует *общему* (иногда говорят — *полному*) кинетическому порядку реакции. Следует подчеркнуть, что величины  $p, q, r$  определяются только экспериментальным путем, так как для подавляющего большинства реакций порядки реакции по веществу не равнозначны стехиометрическим коэффициентам.

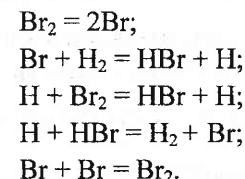
Порядок реакции — величина формальная. Он может быть положительным или отрицательным, целым или дробным числом, а также нулевым числом. Как было уже указано, порядок реакции определяется опытным путем и его нельзя предсказать заранее даже для реакций формально похожих. Например, скорость реакции  $H_2 + J_2 = 2HJ$  согласно опытным данным может быть записана следующим образом:

$$W = K \cdot [H_2] \cdot [J_2],$$

где порядок реакции по водороду и йоду равен единице, а порядок реакции в целом равен  $1 + 1 = 2$ . Для аналогичной, казалось бы, реакции  $H_2 + Br_2 = 2HBr$  опытным путем найдено, что

$$W = \frac{K_1 \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{K_2 + [HBr] \cdot [Br_2]^{-1}}. \quad (16)$$

Сложность написанного выше уравнения состоит в том, что дробный и даже кажущийся отрицательным порядок по отдельным веществам отражает многоступенчатый механизм течения рассматриваемой реакции. В самом деле, данный процесс может быть представлен рядом элементарных актов:



Уравнение (16) — лишь суммарный итог отдельных стадий, каждая из которых может быть описана простым уравнением. Бывают

случай, когда реакция идет одновременно по двум механизмам: с одной стороны, продукт образуется со скоростью, пропорциональной двойным соударениям, а с другой стороны — накапливается пропорционально наличной концентрации исходного вещества. В подобном процессе общий порядок оказывается больше единицы, но меньше двух, т. е., например, 1,5. Нулевой порядок реакции указывает на независимость в данном случае скорости реакции от концентрации реагирующего вещества. Такая закономерность возможна, если:

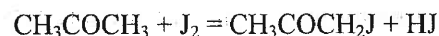
а) концентрация реагента автоматически поддерживается постоянной, как, например, в насыщенном растворе, находящемся в контакте с избытком нерастворенного вещества;

б) реакция протекает не совсем обычным путем (например, реакции фотохимические, каталитические и др.), когда скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества, которая оказывается достаточно большой и мало меняется в ходе процесса, а некоторыми другими ограничивающими факторами: количеством поглощенного света или количеством катализатора.

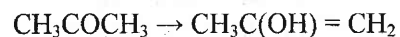
Под «псевдопорядком» реакции подразумевается кажущийся порядок реакции, формально получающийся во всех случаях, когда концентрации одного или нескольких реагирующих веществ сохраняются постоянными либо вследствие большого их избытка по отношению к концентрациям других веществ, либо вследствие их постоянства. Например, реакцию порядка  $n = p + q$ ,  $W = K \cdot C_A^p \cdot C_B^q$  можно свести к порядку  $p$ ,  $W = K' \cdot C_A^p$  (где  $K' = K \cdot C_B^q$ ), если  $C_B \gg C_A$ .

Порядок реакции в значительной степени зависит от механизма процесса. Поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (температура, катализатор, концентрация веществ), могут влиять на величину порядка реакции.

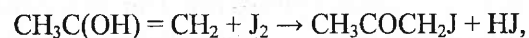
Например, реакция йодирования ацетона



при стехиометрическом соотношении реагентов протекает как реакция первого порядка. В этом случае скорость первой стадии реакции



гораздо меньше скорости второй стадии



протекающей практически мгновенно. В итоге скорость реакции йодирования ацетона определяется изменением концентрации ацетона, и реакция идет по первому порядку.

При небольших концентрациях йода (по отношению к ацетону) скорости обеих стадий сравнимы и скорость реакции йодирования ацетона зависит от изменения концентрации обоих реагентов. В итоге порядок реакции оказывается вторым.

Необходимо отметить, что изменение порядка реакции с изменением концентрации (давления) не всегда связано с каким-то новым механизмом реакции. В случае гетерогенных каталитических реакций (разложение  $\text{NH}_3$  на Pt,  $\text{AsH}_3$  на стекле и др.) при умеренной адсорбции реагирующего вещества на поверхности катализатора порядок реакции дробный, при слабой адсорбции — первый, а при сильной адсорбции — нулевой.

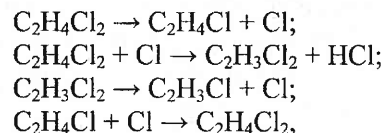
*Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно сталкивающихся и приводящих к химическим превращениям.* Взаимодействия подобного рода носят название элементарного акта химического превращения. Как видно, молекулярность реакции в отличие от порядка имеет вполне определенный физический смысл. Например, реакция  $\text{J}_2 = 2\text{J}$  — мономолекулярная, так как в основе ее лежит распад исходного вещества; реакция  $\text{J}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HJ}$  — бимолекулярная. Реакция рекомбинации атомов водорода в молекулу с участием третьей частицы является примером тримолекулярной реакции ( $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ ). Молекулярность более высокого порядка не встречается, так как одновременное столкновение четырех частиц почти невероятно.

В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности реакции в целом, так как это понятие применимо только к отдельным стадиям, составляющим элементарные химические акты.

Следует еще раз подчеркнуть, что молекулярность и порядок реакции — разные понятия. Численные их значения могут совпадать лишь в элементарных актах химических превращений. В общем случае они не совпадают. Это можно показать на примере реакции термического разложения дихлорэтана в газовой фазе:



Эта реакция имеет первый порядок и на первый взгляд представляется как мономолекулярная. Однако изучение ее показало, что на самом деле она является сложной реакцией, протекающей в несколько стадий:



причем две из них мономолекулярны, а две — бимолекулярны. Следовательно, говорить о молекулярности реакции в целом бессмысленно.

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

1) молекулярность реакции имеет вполне определенный физический смысл, а порядок реакции — величина формальная;

2) порядок может принимать любые значения: целые, дробные и даже отрицательные, численные значения молекулярности ограничены лишь тремя цифрами — 1, 2, 3;

3) понятие «порядок реакции» можно использовать для любых реакций (как сложных, так и элементарных), понятие молекулярности применимо только к элементарным актам химических превращений.

Порядок и молекулярность совпадают только для простых реакций, протекающих в одну элементарную стадию без участия посторонних молекул (для таких реакций они численно равны сумме стехиометрических коэффициентов). Рассмотрение экспериментальных данных по кинетике химических реакций позволяет говорить, что бимолекулярные реакции являются реакциями второго порядка, а мономолекулярные — реакциями первого порядка (при высоких концентрациях). В то же время молекулярность может быть больше порядка (омыление сложного эфира в избытке воды) или меньше порядка реакции (разложение ацетона при низких давлениях).

## 5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ. ПРИМЕРЫ

При определении порядка реакции различными способами используют один из подходов:

- а) метод избытка Оствальда;
- б) метод равных концентраций.

Первый метод используют при определении порядка реакции по веществу. В этом случае берут большие концентрации всех веществ, кроме исследуемого. Например, при изучении реакции  $A + B \rightarrow D$   $C_A$  берут в 100 раз большую, чем  $C_B$ . При таких условиях в результате реакции концентрация вещества В меняется, а концентрация вещества А остается практически постоянной, поэтому вместо выражения

$$W = K \cdot C_A^p \cdot C_B^q$$

можно записать

$$W = K^* \cdot C_B^q \quad (K^* = K \cdot C_A^p)$$

и определить порядок реакции по веществу В(q).

Второй метод применяют при определении порядка реакции в целом, в случае если можно провести процесс в условиях, когда  $C_A = C_B$ ,  $W = K \cdot C^{p+q}$ , и сразу определить порядок реакции в целом.

К группе интегральных методов определения порядка реакции относятся все методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков. При этом можно воспользоваться различными приемами.

1) Один из них заключается в опробовании уравнений, отвечающих первому, второму, третьему порядку реакции. В эти уравнения подставляются опытные данные, т. е. значения концентраций и соответствующее им время, прошедшее от начала реакции. Например, исследуя какую-нибудь реакцию, сначала предполагаем, что это реакция первого порядка, и исследуем уравнение  $C_{\text{прод.}} = C_{\text{исх.}}(1 - e^{-kt})$ . Если величина константы скорости, рассчитанная по этому уравнению, остается постоянной, то выбор сделан правильно — исследуемая реакция отвечает первому порядку. В противном случае испытывают пригодность уравнений второго порядка, третьего и т. д. Если же ни одно из уравнений не подходит, это значит, что данная реакция идет более сложным путем.

Наряду с алгебраической интерпретацией этот способ имеет и графическое решение, состоящее в построении экспериментальной зависимости  $C = f(t)$  в определенной системе координат, наличие линейности в которой подтверждает правильность выбора порядка (рис. 1).



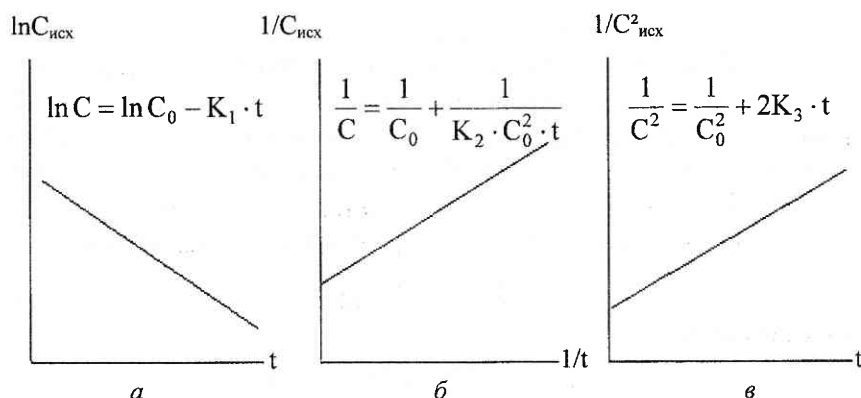


Рис. 1:

*a* — первый порядок; *б* — второй порядок; *в* — третий порядок

## 2) Способ Оствальда-Нойеса.

Способ основан на исследовании соотношений между начальной концентрацией исходного вещества ( $C_0$ ) и временем превращения ( $\tau_\lambda$ ) определенной доли его ( $\lambda$ ) в продукт.

$$K \cdot \tau_\lambda = \frac{1}{(n-1) \cdot C_0^{n-1}} \cdot \left( \frac{1}{\lambda \cdot n - 1} - 1 \right),$$

где  $n$  — порядок реакции по веществу.

Возможны как графическая, так и алгебраическая интерпретация способа. В первом случае строится зависимость  $\lg \tau_\lambda$  от  $\lg C_0$  (рис. 2) и определяется тангенс угла наклона анализируемой прямой, равной  $n - 1$ .

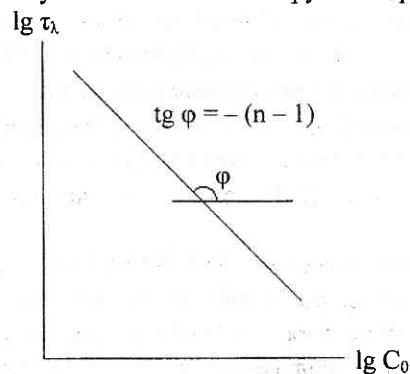


Рис. 2

Во втором случае для вычисления порядка реакции используют уравнение

$$n = \frac{\lg(\tau_1 / \tau_2)_\lambda}{\lg(C_{0(2)} / C_{0(1)})} + 1 \quad (17)$$

и экспериментальные данные минимум для двух измеренных значений времени превращения определенной доли исходного вещества в продукт при двух различных исходных концентрациях.

3) Определение порядка реакции по периоду полураспада является частным случаем упомянутого выше способа.

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{K_n \cdot C_0^{n-1} (n-1)} \quad (\text{если } \lambda = 2).$$

Для реакций первого порядка время полураспада не зависит от начальной концентрации исходного вещества ( $\tau_{1/2} = \ln 2 / K_1$ ), для реакции второго порядка  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционально первой степени концентрации, для третьего порядка  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционально второй степени концентрации. На основании этих соображений порядок реакции в случае необратимых реакций первого и второго порядков может быть установлен только по одному виду экспериментальной зависимости  $C_{\text{исх.}}$  от времени при отсутствии разного рода выкладок и построений, как это продемонстрировано на рисунке 3.

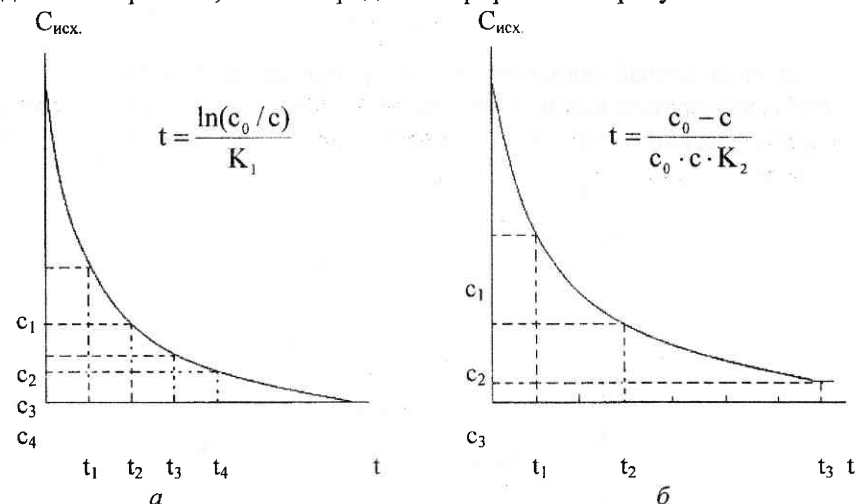


Рис. 3:

*a* — первый порядок; *б* — второй порядок

Дифференциальный метод определения порядка реакции был впервые предложен Вант-Гоффом. Он основан на исследовании логарифмической формы уравнения  $W = K \cdot C_B^n$ :

$$\lg W = \lg K + n \cdot \lg C_B.$$

Из написанного соотношения, во-первых, очевидно, что порядок реакции можно определить при анализе начальных скоростей реакции, соответствующих различным начальным концентрациям реагента  $C_0$  (имея начальные участки серии кинетических кривых, см. рисунок 4).

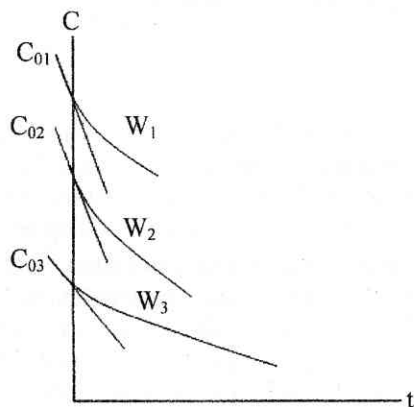


Рис. 4

В этом случае зависимость в координатах  $\lg W - \lg C_0$  должна иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, численно равным порядку реакции (рис. 5).

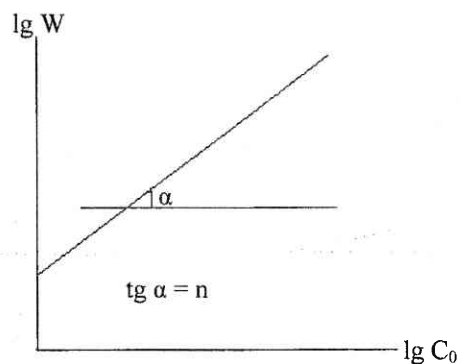


Рис. 5

Порядок реакции можно приблизительно оценить по значению начальных скоростей, соответствующих двум различным начальным концентрациям:

$$n = \frac{\lg(W_1 / W_2)}{\lg(C_{0(1)} / C_{0(2)})}. \quad (18)$$

Во-вторых, порядок реакции этим способом может быть определен при наличии одной полной кинетической кривой типа, изображенного на рисунке 6.

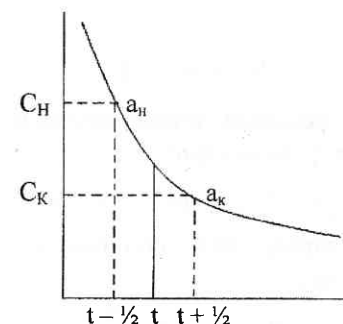


Рис. 6

При этом надо помнить, что скорость реакции непрерывно меняется и в каждый данный момент времени  $t_1$  скорость реакции равна тангенсу угла наклона касательной в точке, отвечающей выбранному отрезку времени (например, для времени  $t_1$  находим тангенс угла наклона касательной, проходящей через точку а). Точное построение касательной к определенной точке кривой — довольно трудный и сложный процесс, и чтобы избежать его, пользуются так называемым методом конечных разностей, согласно которому  $W = -\Delta C / \Delta t$ . При определении этой величины для любого момента времени  $t$  нужно взять по оси времени точки  $t - 1/2$  и  $t + 1/2$  и провести прямые, параллельные оси ординат, которые пересекут кривую в точках  $a_n$  и  $a_k$ , соответствующих значениям концентраций  $C_n$  и  $C_k$ . Теперь можно найти приближенное значение скорости реакции  $W$  в момент времени  $t$ :

$$W_1 = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{[C]_k - [C]_n}{(t_1 + 1/2) - (t_1 - 1/2)} = C_n - C_k.$$

Концентрация, соответствующая  $t_1$ , равна  $C_1$ .

Таким же способом находят значения  $W_2$ ,  $W_3$ , отвечающие концентрациям  $C_2$ ,  $C_3$  и т. д. Для определения  $n$  необходимо решить совместно полученный ряд уравнений:

$$\lg W_1 = \lg K + n \cdot \lg C_1;$$

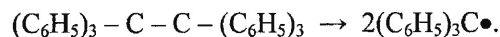
$$\lg W_2 = \lg K + n \cdot \lg C_2;$$

$$\lg W_3 = \lg K + n \cdot \lg C_3 \quad \text{и т. д.}$$

При этом возможно как алгебраическое, так и графическое оформление решения задачи.

### Пример 1

При определенных условиях гексафенилэтан разлагается на два свободных радикала трифенилметил:



При 273 К концентрация гексафенилэтана в одном опыте изменялась следующим образом:

| № опыта | $t$ , мин. | $C$ , моль/л |
|---------|------------|--------------|
| 1       | 0          | 0,1000       |
| 2       | 0,50       | 0,0934       |
| 3       | 1,05       | 0,0867       |
| 4       | 2,20       | 0,0733       |
| 5       | 3,65       | 0,0600       |
| 6       | 5,50       | 0,0465       |
| 7       | 7,85       | 0,0334       |
| 8       | 9,45       | 0,0265       |
| 9       | 14,75      | 0,0134       |

Определить порядок реакции.

*Решение.*

Предположим, что предлагаемая реакция является реакцией первого порядка.

1. Проведем проверку уравнения (5) аналитически и графически.

а) Метод подбора (аналитический).

Подставим значения времени и соответствующих ему концентраций гексафенилэтана в уравнение

$$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_x}:$$

$$K_2 = \frac{2,3}{0,5} \lg \frac{0,1}{0,0934} = 0,138 \text{ мин}^{-1};$$

$$K_3 = \frac{2,3}{1,05} \lg \frac{0,1}{0,0867} = 0,136 \text{ мин}^{-1};$$

$$K_5 = \frac{2,3}{3,65} \lg \frac{0,1}{0,06} = 0,140 \text{ мин}^{-1};$$

$$K_9 = \frac{2,3}{14,75} \lg \frac{0,1}{0,0134} = 0,136 \text{ мин}^{-1};$$

$$\bar{K} = 0,137 \text{ мин}^{-1}.$$

Константа скорости постоянна в пределах неизбежных ошибок опыта. Следовательно, предлагаемая реакция является реакцией первого порядка.

б) Проверим предполагаемый порядок реакции графически, построив зависимость  $\lg C = f(t)$  (рис. 7). Поскольку зависимость, показанная на рисунке 7, — прямолинейна, то рассматриваемая реакция является реакцией первого порядка.

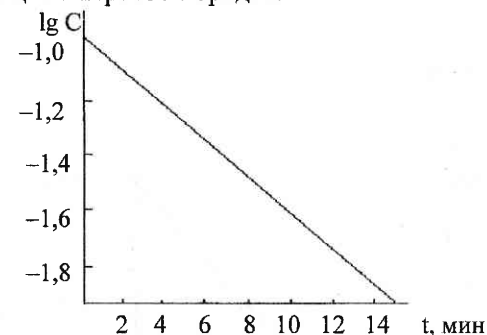


Рис. 7. Зависимость  $\lg C$  от времени ( $t$ ), пример 1

2. Определим порядок реакции методом графического дифференцирования одной кинетической кривой. Для этого построим кинетическую кривую  $C = f(t)$  и проведем ее графическое дифференцирование (рис. 8). Для определения порядка реакции строим график в координатах  $\lg (-\Delta C / \Delta t) - \lg C$  (рис. 9). Тангенс угла наклона определяет порядок реакции.

$$n = \operatorname{tg} \varphi = \frac{-1,92 + 2,27}{-1,05 + 1,40} = 1.$$

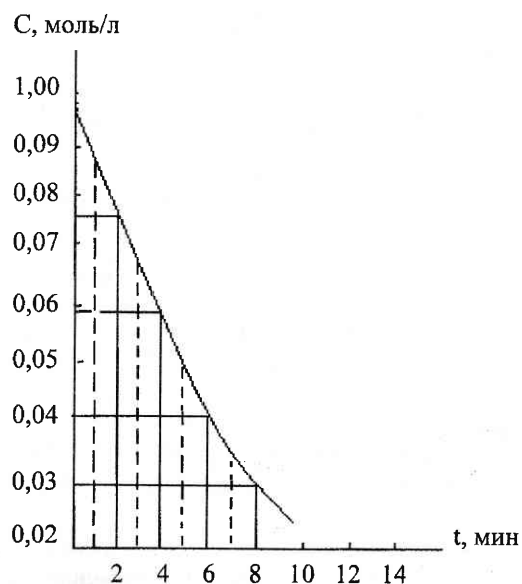


Рис. 8. Зависимость концентрации ( C ) от времени ( t ), пример 1

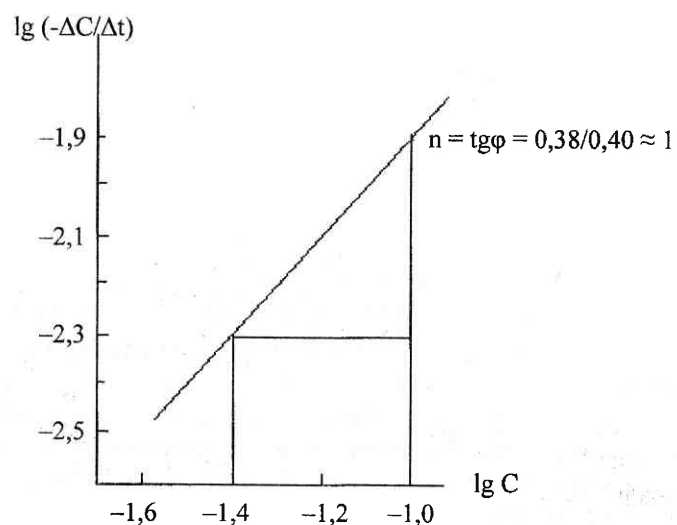


Рис. 9. Зависимость  $\lg(-\Delta C/\Delta t)$  от  $\lg C$ , пример 1

## Пример 2

Определить порядок реакции превращения цианата аммония в мочевины при 308 К, пользуясь зависимостью между временем полураспада и начальной концентрацией цианата аммония.

| $C_0$ , моль/л | $\tau_{1/2}$ , ч | $\lg C_0$ | $\lg \tau_{1/2}$ |
|----------------|------------------|-----------|------------------|
| 0,05           | 37,03            | -1,3010   | 1,5685           |
| 0,10           | 19,15            | -1,0000   | 1,2822           |
| 0,15           | 12,43            | -0,8239   | 1,0944           |
| 0,20           | 9,45             | -0,6990   | 0,9754           |
| 0,25           | 7,51             | -0,6021   | 0,8756           |

Решение.

1. Поскольку известно пять значений периодов полураспада и соответствующих им начальных концентраций, определим порядок реакции графически, пользуясь уравнением

$$\lg \tau_{1/2} = \lg \text{const} - (n - 1) \cdot \lg C_0.$$

В координатах  $\lg \tau_{1/2} - \lg C_0$  (рис. 10).

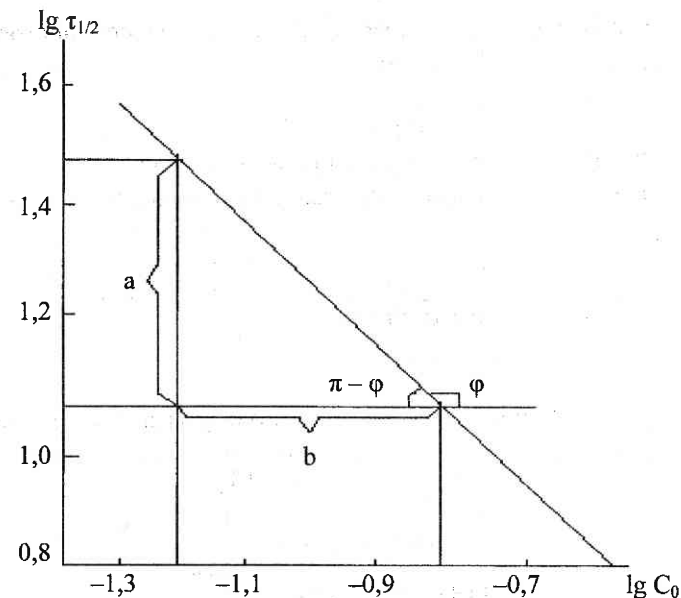


Рис. 10. Зависимость  $\lg \tau_{1/2}$  от  $\lg C_0$ , пример 2

Порядок реакции:

$$n = \operatorname{tg}(\pi - \varphi) + 1;$$

$$\operatorname{tg}(\pi - \varphi) = \frac{a}{b} = \frac{0,4}{0,4} = 1;$$

$$n = 1 + 1 = 2.$$

Искомый порядок равен 2.

2. Проверим порядок, используя зависимость между временем полупревращения и константой скорости для реакций второго порядка:

$$K = \frac{1}{0,05 \cdot 37,03 \cdot 3600} = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с};$$

$$K = \frac{1}{0,10 \cdot 19,15 \cdot 3600} = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с};$$

$$K = \frac{1}{0,15 \cdot 12,43 \cdot 3600} = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с};$$

$$K = \frac{1}{0,20 \cdot 9,45 \cdot 3600} = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с};$$

$$K = \frac{1}{0,25 \cdot 7,51 \cdot 3600} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Константа скорости сохраняет удовлетворительное постоянство, что подтверждает второй порядок.

### Пример 3

Время, необходимое для разложения диметилового эфира при 777 К на 31 %, зависит от его начального давления следующим образом:

|                                 |        |        |
|---------------------------------|--------|--------|
| $P_0 \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$ | 200,00 | 416,00 |
| $\tau_{0,31}, \text{ с}$        | 900,00 | 665,00 |

Определить порядок реакции.

*Решение.*

Для определения порядка реакции воспользуемся уравнением

$$n = \frac{\lg \tau'_{1/2} - \lg \tau''_{1/2}}{\lg P''_0 - \lg P'_0} + 1,$$

$$n = \frac{\lg 900 - \lg 665}{\lg 41600 - \lg 20000} + 1 \approx 4.$$

### Пример 4

При каталитическом дегидрировании н-бутилена до дивинила при 893 К получены следующие значения начальных скоростей дегидрирования ( $W_0$ ) при различных начальных давлениях н-бутилена ( $P_0$ ):

|  |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|
| $W_0, \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \text{ kat.}$ | 0,0360 | 0,0280 | 0,0248 |
| $P_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$  | 89,069 | 46,997 | 31,899 |

Определить порядок реакции.

*Решение.*

Воспользуемся уравнением

$$\lg W_0 = \lg K + n \cdot \lg C_0.$$

Для определения порядка реакции построим зависимость в координатах  $\lg W_0 - \lg C_0$  (рис. 11).

|           |         |         |         |
|-----------|---------|---------|---------|
| $\lg W_0$ | -1,4437 | -1,5528 | -1,6055 |
| $\lg P_0$ | 4,9497  | 4,6721  | 4,5038  |

$$n = \operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{b} = \frac{0,1}{0,3} = 0,33.$$

Порядок реакции равен 0,33.

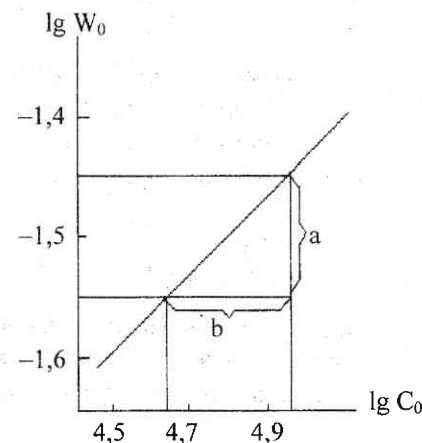


Рис. 11. Зависимость  $\lg W_0$  от  $\lg C_0$ , пример 4

## 6. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ. ПРИМЕРЫ

С повышением температуры скорость химических реакций в большинстве случаев увеличивается. Исключения из этого правила крайне редки (например, реакция окисления азота).

На основании большого числа экспериментальных данных Вант-Гофф установил следующее правило: при повышении температуры на  $10^\circ$  скорость гомогенных реакций обычно увеличивается в 2—4 раза.

Отношение  $\frac{K_{T+10^\circ}}{K_T} = \gamma$  называется температурным коэффициентом скорости реакции. Математически правило Вант-Гоффа может быть представлено следующим образом:

$$\gamma = \frac{K_{T+10^\circ}}{K_T} = 2 \div 4. \quad (19)$$

Отношение констант скорости при двух любых температурах через температурный коэффициент выражается следующим образом:

$$\frac{K_{T+10^\circ}}{K_T} = \gamma^n \text{ или } \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (20)$$

где  $n$  может быть положительным, целым или дробным числом.

Правило Вант-Гоффа дает полуколичественную характеристику влияния температуры на скорость реакции. Более точно зависимость константы скорости от температуры характеризует уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (21)$$

где  $E_a$  — энергия активации, которую можно определить как избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы вступить в реакцию.

Из уравнения (21) после интегрирования получаем

$$\lg K = -\frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + \lg C \quad (22)$$

или

$$K = C \cdot \exp[-E_a/RT], \quad (23)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования.

Согласно уравнению (22) зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры  $\lg K = f(1/T)$  представляет собой прямую линию, угловой коэффициент которой пропорционален энергии активации (рис. 12).

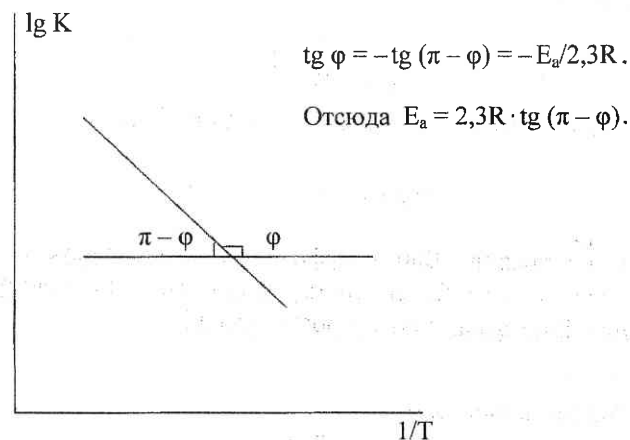


Рис. 12. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$

Интегрирование уравнения (21) в пределах  $T_1$  и  $T_2$  приводит к выражению

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2,3R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (24)$$

При этом допускается, что в интервале температур  $T_1 - T_2$  энергия активации остается постоянной.

Энергия активации может быть определена одним из следующих способов:

1) По температурной зависимости скорости реакции при постоянной концентрации реагентов:

$$W = K \cdot C_A \cdot C_B = K_0 \cdot \exp[-E_a/RT] \cdot C_A \cdot C_B;$$

$$\lg W = \lg (K_0 \cdot C_A \cdot C_B) - \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}.$$

2) По температурной зависимости константы скорости реакции:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}.$$

3) По температурному ходу периода превращения на определенную долю (1/2; 1/5 и т. д.) при постоянной концентрации исходных реагентов.

Например, для реакции n-порядка используем выражение для времени полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{K(n-1)} \cdot C_0^{n-1};$$

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \text{const} + E/RT \quad \text{при } C_0 = \text{const}.$$

### Пример 1

Вычислить по правилу Вант-Гоффа, на сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3.

*Решение.*

Используем уравнение (20):

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

После логарифмирования

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \lg \gamma; \quad \lg 80 = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \lg 3; \quad T_2 - T_1 = \frac{10 \lg 80}{\lg 3} = 39,89^\circ.$$

Таким образом, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, нужно повысить температуру примерно на 40°.

### Пример 2

Константы скорости реакции при 298 К и 323 К соответственно равны 0,0093 и 0,0806 мин<sup>-1</sup>. Определить энергию активации этой реакции.

*Решение.*

Решим уравнение (24):

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2,3R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Относительно  $E$  получаем

$$E_a = \frac{2,3R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg K_2 / K_1}{T_2 - T_1} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 323 \cdot \lg 0,0806 / 0,0093}{323 - 298} = 69097,8 \text{ Дж/моль} = 69 \text{ кДж/моль}.$$

### Пример 3

Гидролиз  $(\text{CH}_2)_6\text{CSCl}_2$  в 80%-ном этаноле протекает по первому порядку. В одном из опытов для этой реакции были получены следующие значения константы скорости:

|                    |                      |                      |                      |                      |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T, К               | 273                  | 298                  | 308                  | 318                  |
| K, с <sup>-1</sup> | $1,06 \cdot 10^{-5}$ | $3,19 \cdot 10^{-4}$ | $9,86 \cdot 10^{-4}$ | $2,92 \cdot 10^{-3}$ |

Построить график зависимости  $\lg K$  от  $1/T$ , рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

*Решение.*

Составим таблицу.

|      |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|
| 1/T  | 3,663  | 3,356  | 3,247  | 3,145  |
| lg K | -4,975 | -3,496 | -3,006 | -2,535 |

По данным таблицы построим график (рис. 13).

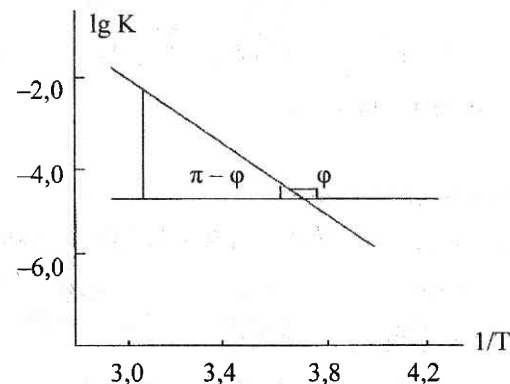


Рис. 13. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$ , пример 3

По тангенсу угла наклона полученной прямой определим энергию активации:

$$E_a = 2,3 \cdot R \cdot \lg \alpha = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 5 \cdot 10^3 = 95,7 \text{ кДж/моль},$$

где  $\lg(\pi - \varphi)$  — отношение приращений по оси абсцисс и оси ординат с учетом масштабов.

Для вычисления предэкспоненциального множителя воспользуемся уравнением:

$$K = C \cdot \exp[-E_a / RT].$$

После логарифмирования

$$\lg K = \lg C - E_a / RT, \text{ отсюда } \lg C = \lg K + E_a / RT.$$

Подставляя значение константы скорости при определенной температуре, например при 298 К, получаем:

$$\lg C = \lg(3,19 \cdot 10^{-4}) + 95700 / 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 13,28;$$

$$C = 1,9 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1};$$

$$K = 1,9 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-95700/RT].$$

#### Пример 4

Для реакции газофазного разложения тетрагидрофурана была получена следующая зависимость периода полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) от температуры при постоянном начальном давлении тетрагидрофурана, равном 28800 Па:

|                         |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\tau_{1/2}, \text{ с}$ | 4020  | 2718  | 1806  | 1158  |
| $T, \text{ К}$          | 802,5 | 811,5 | 823,5 | 833,0 |

Определить энергию активации.

*Решение.*

Воспользуемся зависимостью

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \text{const} + E/RT \text{ при } P_0 = 28800 \text{ Па} = \text{const}.$$

|                  |          |          |          |          |
|------------------|----------|----------|----------|----------|
| $\ln \tau_{1/2}$ | 8,2990   | 7,9076   | 7,4989   | 7,0544   |
| $1/T$            | 0,001246 | 0,001232 | 0,001214 | 0,001200 |

По тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\ln \tau_{1/2} - 1/T$  (рис. 14) определим энергию активации.

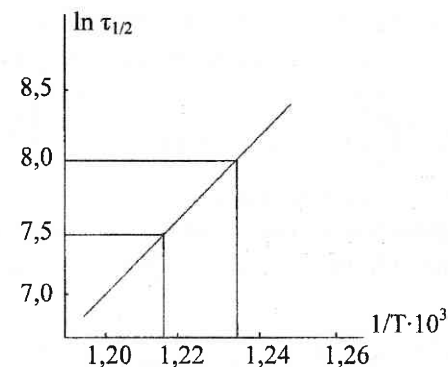


Рис. 14. Зависимость  $\ln \tau_{1/2}$  от  $1/T$ , пример 4

## 7. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислить по правилу Вант-Гоффа, при какой температуре реакция закончится за 25 мин, если при 293 К на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

2. Определить температурный коэффициент реакции дегидроциклизации циклопропана, если известно, что при повышении температуры от 750 до 800 К скорость реакции увеличивается в 14,5 раза.

3. Температурный коэффициент реакции перехода  $\alpha$ -глюкозы в  $\beta$ -глюкозу в интервале температуры 273—323 К равен 3,6. Определить, на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 25 раз.

4. При температуре 300 К среднее значение температурного коэффициента Вант-Гоффа равно 3,5. Чему равна энергия активации этой реакции?

5. Для реакции  $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$  при температурах 683 К и 716 К константы скорости соответственно равны 0,066 и 0,375. Вычислить значение константы скорости при 693 К.

6. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при 393 К, если при этой температуре константа скорости реакции равна  $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а при 413 К —  $19,83 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

7. При повышении температуры от 333 К до 343 К константа скорости реакции возросла в 2 раза. Вычислить энергию активации этой реакции.



8. Для реакции  $C_2H_5J + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + J^-$ , протекающей в растворе этилового спирта, были определены следующие данные:

|                |        |        |        |        |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| T, K           | 289,03 | 305,22 | 332,95 | 363,81 |
| $K \cdot 10^3$ | 0,0503 | 0,368  | 6,71   | 119    |

Определить энергию активации.

9. В результате экспериментальных определений скорости реакции взаимодействия метана и водяного пара получены следующие данные:

|      |                      |                      |                      |       |       |       |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| T, K | 973                  | 1023                 | 1073                 | 1221  | 1273  | 1323  |
| K    | $0,14 \cdot 10^{-4}$ | $0,28 \cdot 10^{-4}$ | $0,14 \cdot 10^{-3}$ | 0,012 | 0,018 | 0,024 |

Определить энергию активации этой реакции.

10. Определить кажущуюся энергию активации дегидратации безводной муравьиной кислоты на силикагеле, если известны следующие данные:

|   |      |      |      |       |       |
|---|------|------|------|-------|-------|
| T, K  | 456  | 477  | 510  | 526   | 554   |
| Объем газа, выделившегося из 1 мл кислоты, мл | 13,3 | 28,3 | 84,6 | 129,0 | 245,0 |

11. Исследовалась кинетика превращения цианата аммония в мочевины в водном растворе (реакция второго порядка). Было найдено, что при начальной концентрации цианата аммония, равной 0,2 моль/л при 298 K, период полураспада равен 36,74 ч, а при 323,1 K период полураспада равен 1,60 ч. Определить энергию активации.

12. Определить константу скорости реакции диссоциации  $Cl_2$  при  $t = 110^\circ C$ , если энергия активации  $E = 84368$  Дж/моль.

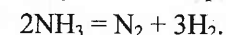
13. Может ли скорость реакции быть отрицательной величиной? Что означает выражение  $(-dC_A/dt) = W$  для реакции  $A \rightarrow B$ ?

14. Как связаны между собой теплота активации  $\Delta H^*$  и экспериментально определяемая энергия активации  $E_{\text{эксп}}$  для реакции первого порядка при постоянных P и T согласно теории абсолютных скоростей реакций?

15. Хлористый фенилдиазоний при 323 K в воде подвергается термическому распаду по уравнению первого порядка с константой скорости K, равной  $0,071 \text{ мин}^{-1}$ . Сколько времени нужно нагревать раствор при 323 K для того, чтобы исходная концентрация вещества,

равная 0,01 M, уменьшилась до 0,001 M? Рассчитать время полупревращения.

16. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает по следующему стехиометрическому уравнению:



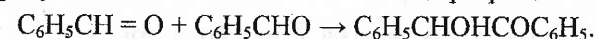
За протеканием реакции следили по изменению давления. В различные моменты времени давление менялось следующим образом:

|                   |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Время, с          | 0     | 100   | 200   | 400   | 600   | 800   | 1000  |
| Давление, усл.ед. | 200,0 | 211,0 | 221,1 | 244,0 | 266,3 | 287,9 | 310,0 |

Определить порядок реакции и время полупревращения аммиака.

17. Время полупревращения веществ в реакции первого порядка при 323 K составляет 100 мин, а при 353 K — 15 мин. Вычислить температурный коэффициент скорости  $\gamma$ .

18. В присутствии ионов  $CN^-$  бензальдегид превращается в бензоин:



Определить энергию активации этого процесса, если известны следующие данные:

|      |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|
| T, K | 313   | 322,9 | 333   |
| K    | 0,026 | 0,048 | 0,089 |

19. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 1 до 3 моль/л период полупревращения уменьшается с 3 до 20 мин. Каков порядок реакции и чему равна константа скорости?

20. Катализатор снижает энергию активации на 40 кДж/моль. Реакция проводилась при температуре 300 K. Во сколько раз возрастет скорость реакции при введении катализатора?

21. При дегидрировании н-бутилена до дивинила на катализаторе в интервале 853—893 K получили следующие значения начальных скоростей дегидрирования ( $W_0$ ) при различных начальных давлениях бутилена ( $P_0$ ):

| T, K | $P_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$ | $W_0, \text{моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \text{ kat.}$ |
|------|--------------------------------|---|
| 853  | 89,67                          | 0,01919   |
|      | 63,94                          | 0,01718   |
|      | 46,91                          | 0,01487   |
|      | 30,99                          | 0,01307   |

Окончание табл.

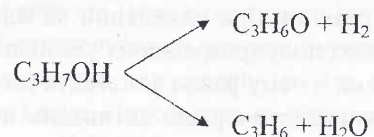
| T, K | $P_0 \cdot 10^{-3}$ , Па | $W_0$ , моль·ч <sup>-1</sup> ·г <sup>-1</sup> kat. |
|------|--------------------------|--|
| 873  | 88,25                    | 0,0262   |
|      | 67,69                    | 0,0237   |
|      | 46,65                    | 0,0210   |
|      | 31,60                    | 0,0182   |
| 893  | 89,07                    | 0,0360   |
|      | 63,84                    | 0,0322   |
|      | 47,00                    | 0,0288   |
|      | 31,90                    | 0,0248   |

Определить порядок реакции и энергию активации.

22. При изменении начальной концентрации реагента А в простой реакции  $A \rightarrow B$  от 0,51 до 1,03 моль/л период полупревращения при 298 К снизился со 150 до 75 с. Каковы порядок реакции и константа скорости?

23. Константа скорости разложения йодистого водорода при 629 К равна 0,0000809, а при 662 К она равна 0,000588. Вычислить константу скорости этой реакции при 647 К.

24. При разложении изопропилового спирта на ванадиевых катализаторах параллельно протекают реакции его дегидрирования и дегидратации:



Выходы продуктов даны в таблице.

| T, K | Выход ацетона, % | Выход пропилена, % |
|------|------------------|--------------------|
| 493  | 20,2             | 16,3               |
| 503  | 23,3             | 20,5               |
| 513  | 37,0             | 26,3               |
| 520  | 40,5             | 30,9               |
| 528  | 48,5             | 32,9               |

Рассчитать энергию активации реакции дегидрирования, дегидратации и Е в целом, если кинетика реакции подчиняется уравнению первого порядка по спирту и продуктам. (Вместо t в выражении для кон-

станты скорости гетерогенных каталитических реакций берется  $\tau$  — время контакта.) В данном случае время контакта 4,55 с.

25. Концентрация атомов трития в воздухе равна приблизительно  $5 \cdot 10^{-15}$  моль/л. Период полураспада трития около 12 лет. Через сколько лет распадается 90 % трития, содержащегося в воздухе? Пополнение трития в воздухе за счет реакций синтеза не учитывать.

26. Используя следующие данные, определить порядок реакции разложения оксида азота (1).

|   |       |        |        |
|---|-------|--------|--------|
| Начальное давление, $\times 10^{-2}$ Па | 57,00 | 105,33 | 193,00 |
| Время полураспада, с                    | 860   | 470    | 255    |

27. Константа скорости разложения NOCl меняется с температурой следующим образом:

|                    |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| T, K               | 303    | 313    | 318    | 323    |
| K, с <sup>-1</sup> | 0,0144 | 0,0342 | 0,0530 | 0,0806 |

Определить энергию активации и константу скорости при 308 К.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. шк., 1976.
2. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995.
3. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
4. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993.
5. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высш. шк., 1976.
6. Судакова Н.Н., Шиляева Л.П., Петрова Н.И., Белоусова В.Н. Сборник вопросов и задач по химической кинетике. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1982.
7. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лукин В.В. Задачи по физической химии. М.: Экзамен, 2003.
8. Байрамов В.М., Кузнецова Е.М., Шевельков В.Ф., Толмачев А.М. Методическая разработка семинарских занятий по кинетике. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.

Учебное издание

**Ягунова Людмила Константиновна**

**ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА**

**Методическое пособие к семинарским занятиям  
по химической кинетике**

Редактор Д.А. Малеваная. Корректор С.В. Ильина  
Оригинал-макет подготовила Г.Е. Гришина

Подписано в печать 20.11.2006 г.

Бумага для множительных аппаратов. Ризограф. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 2,3. Уч.-изд. л. 1,1.

Тираж 100 экз. Заказ 242 .

Издательство Российского государственного университета им. Иммануила Канта,  
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14