

Билет 28.

Иванова Е.  
ХЕ60-02-18

① Скорость элементарной р-ции -  
число однотипных элементарных актов хим.  
превращения, совершающихся в единицу  
времени в единице объема или на еди-  
нице поверхности реакционного пространства  $R$ .  
Скорость образования  $i$ -го компонента или  
скорость р-ции по данному  $i$ -му в-ву -  
изменение кол-ва этого в-ва  $n_i$  (в молях)  
в единицу времени  $\tau$  и в единице реак-  
ционного пространства  $R$ :  $\gamma_i = \frac{1}{R} \frac{dn_i}{d\tau}$ .

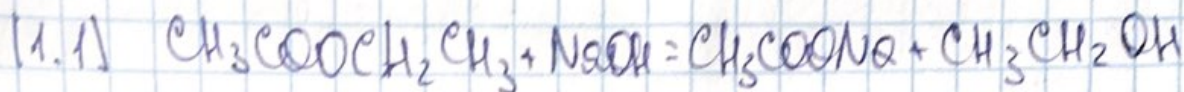
Если р-ция гомогенная и протекает в  
объеме, то реакционным пространством явля-  
ется объем  $R \equiv V$ . Если объем системы во  
время р-ции не меняется (замкнутая система),  
то  $\gamma_i = \frac{dn_i}{d\tau}$  [  $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$  ]

Если р-ция гетерогенная и протекает на  
поверхности раз, то реакционным пространством  
является поверхность  $R \equiv S$ .  $\gamma = \frac{1}{\sum \gamma_i}$ , где  
 $\gamma_i$  - стехиометрический коэф.  $i$ -го компонен-



12.

Alkanol E.



$C_A^0 = 0.01 \text{ M}$      $n_A = n_B = 1$

$C_B^0 = 0.02 \text{ M}$      $r = k \cdot C_A^1 \cdot C_B^1$

$d_A = 0.1$      $C_A = C_A^0 - d_A C_A^0 = 0.01 - 0.01 \cdot 0.1 = 0.009 \text{ M}$

$T = 23 \text{ min}$      $C_B = C_B^0 - d_B C_B^0 = 0.02 - 0.01 \cdot 0.1 = 0.019 \text{ M}$

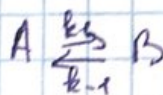
•  $k = ?$

$\ln \left( \frac{C_A}{C_B} \right) = \ln \left( \frac{C_A^0}{C_B^0} \right) + (C_A^0 - C_B^0) \cdot n \cdot T$

•  $r = ?$

$k = \frac{\ln \left( \frac{C_A}{C_B} \right) - \ln \left( \frac{C_A^0}{C_B^0} \right)}{(C_A^0 - C_B^0) \cdot T} = \frac{\ln \left( \frac{0.009}{0.019} \right) - \ln \left( \frac{0.01}{0.02} \right)}{(0.01 - 0.02) \cdot 23} = 0.235 \frac{1}{\text{min}}$

(2.1)



$K_c = 0.47$

$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$\frac{k_1}{k_{-1}} = 0.47$

$n = 1$

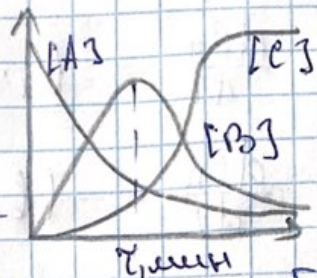
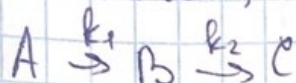
$0.47 k_{-1} = k_1$

$k_1 > k_{-1}$



②

Сложное р-ции - гомогенно-гетерогенное  
 р-ции, в которых одни стадии являются  
 гомогенные, а др. - гетерогенные.



Пусть в начальной момент времени

имеется только в-во А. Применим

закон действующих масс и  
 принцип независимости хим. р-ций:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{cases}$$

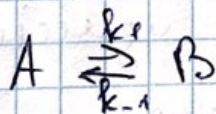
с начальными ур-ми

$$[A]^0 = a, [B]^0 = 0, [C]^0 = 0;$$

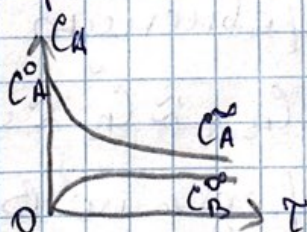
$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

Обратимое р-ции, протекающее в двух на-  
 правлениях: в прямом и в обратном:



$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B^{\infty}}{C_A^{\infty}}$$



$$W_A = \frac{dC_A}{dt} = -\tau_1 + \tau_{-1} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B$$



Вывод ур-я:

$$W_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B$$

$$C_A^0 + C_B^0 = C_A + C_B \rightarrow C_B = C_A^0 + C_B^0 - C_A$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} (C_A^0 + C_B^0 - C_A)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot C_A + k_{-1} (C_A^0 + C_B^0)$$

$$\frac{dC_A}{-(k_1 + k_{-1}) \cdot C_A + k_{-1} (C_A^0 + C_B^0)} = \frac{dC_A^0}{a \cdot C_A + b}$$

$$\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{a \cdot C_A + b} = \frac{1}{a} \ln \frac{a \cdot C_A + b}{a \cdot C_A^0 + b} \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{k_1 \cdot C_A^0 - k_{-1} C_B^0}{k_1 \cdot C_A - k_{-1} C_B} = \tau \quad ; \quad \tau_1 = \tau_{-1}$$

$$1. \quad K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B^0}{C_A^0} :$$

$$\ln \frac{K_c \cdot C_A^0 - C_B^0}{K_c \cdot C_A - C_B} = \ln \frac{C_A^0 - C_A^\infty}{C_A - C_A^\infty} = \ln \frac{C_B^0}{C_B^\infty - C_B} = \tau (k_1 + k_{-1})$$

$$2. \quad \ln \frac{C_A^0 - C_A^\infty}{C_A - C_A^\infty} = \ln \frac{\Delta C_A^0}{\Delta C_A} = \tau \cdot (k_1 + k_{-1})$$

Если изменение кон-ции в-ва В в ходе р-ции несущественно по сравнению с изменением кон-ции в-ва А:  $C_{B,t} \approx C_B^0 \approx \text{const}$ ,

то наблюдаемый порядок по В = 0, а ур-е:

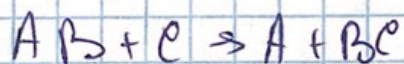
$$\tau = \frac{1}{k_{\text{наб}} C_A^0} \cdot C_B^0 = \frac{1}{k_{\text{наб}} C_A^0} \cdot C_A^0, \quad \text{где } k_{\text{наб}} = k_{\text{наб}}^1$$

наблюдаемая константа =  $k \cdot C_B^0$



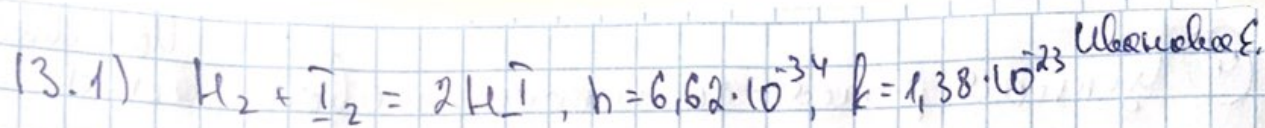
③ ТАК:

Основная идея теории состоит в том, что при сближении молекул реагентов элементарный акт происходит не мгновенно (в момент столкновения), а постепенно. По мере сближения реагирующих молекул все более одной молекулой начинает проявлять возмущающее действие на заряженные частицы, входящие в состав др., что приводит к ослаблению хим. связей в исходных реагентах и постепенному формированию новых связей в продуктах



Для каждой р-ции существует критическая конфигурация  $A \rightarrow B \rightarrow C$  при достижении, которой существенно возрастает вероятность завершения р-ции. Эта критическая конфигурация, соответствующая высшей точке наиболее выгодного пути на ППЭ, называется анти-вибрированными комплексами (АК) или переходным состоянием.





$T_1 = 283^\circ K$

$k_1 = 4,45 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{с}}$   $n = 2$   $E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 556,15 \cdot 628,15 \cdot \ln \left( \frac{2,52 \cdot 10^{-3}}{4,45 \cdot 10^{-5}} \right)}{556,15 - 283,15} = 160778,87$

$T_2 = 356^\circ C$

$k_2 = 2,52 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

$\Delta S^\ddagger, \Delta H^\ddagger (T = 300^\circ C)$

$\Delta H^\ddagger = E_a - nRT = 160778,87 - 2 \cdot 8,314 \cdot 573,15 = 151248,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 151,25 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

$\cdot 573,15 = 151248,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 151,25 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

$k = A \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right) \Rightarrow \ln A = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT} = -10,02 + \frac{160778,87}{8,314 \cdot 573,15} = 23,72$

$A = e^{23,72} = 2,002 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \left( \frac{k \cdot A}{k_1} \right) - n = -68,52 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ , р-ция медленная

При повышении тем-ры доля активных молекул возрастает; увеличивается кон-во энергетических столкновений и скорость хим. р-ции растет.



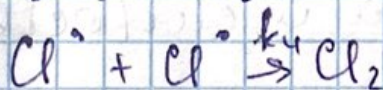
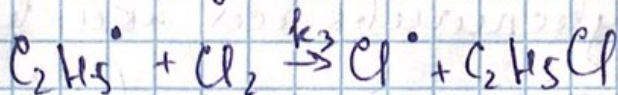
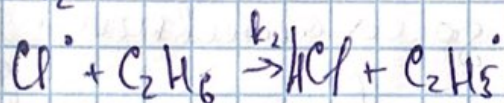
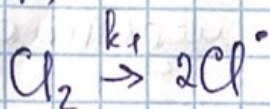
④ Цепная реакция - самоподдерживающаяся хим. реакция, при которой первоначально появившиеся продукты принимают участие в образовании новых продуктов

Длина цепи - число атомов присоединения к одному существующему активному центру.

Виды цепных реакций:

радикальная, полимеризация, окисление, пиролиз, галогенирование углеводородов и др.

(4.1)



$$r_{\text{HCl}} = r_2 = k_2 \cdot [\text{Cl}^\bullet] \cdot [\text{C}_2\text{H}_6] \quad ; \quad \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} \approx 0$$

$$r_{\text{Cl}^\bullet} = 2r_1 - r_2 + r_3 - 2r_4 = 0$$

$$2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] + k_3[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}^\bullet]^2 = 0$$

$$[\text{Cl}^\bullet] = \frac{[\text{Cl}_2](2k_1 + k_3[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet])}{k_2[\text{C}_2\text{H}_6] + 2k_4[\text{Cl}^\bullet]} \quad ; \quad \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} \approx 0$$

$$r_{\text{C}_2\text{H}_5^\bullet} = r_2 - r_3 = 0$$



$$C_{2H5} = \frac{k_2 C_{Cr} \cdot C_{2H6}}{k_3 C_{Cr_2}} ; C_{Cr} = \frac{C_{Cr_2} (2k_1 + \frac{k_2 C_{Cr} C_{2H6}}{C_{Cr_2}})}{(k_2 \cdot C_{2H6} + 2k_4 C_{Cr}) \cdot k_3 C_{Cr_2}}$$

$$r_1 = r_4 : k_1 C_{Cr_2} = k_4 C_{Cr}^2$$

$$C_{Cr} = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} C_{Cr_2}} ;$$

$$r_{HCl} = \frac{k_2 \cdot C_{2H6} \cdot C_{Cr_2} \cdot (2k_1 + \frac{\sqrt{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{2H6}}}{\sqrt{C_{Cr_2}} \sqrt{k_4}})}{k_3 \cdot C_{Cr_2} \cdot (k_2 C_{2H6} + \frac{2\sqrt{k_4} \sqrt{k_1} \sqrt{C_{Cr_2}}}{1})} =$$

$$= \frac{k_2 C_{2H6} (2k_1 + \frac{\sqrt{k_1 k_2 C_{2H6}}}{\sqrt{k_4} C_{Cr_2}})}{k_3 (k_2 (C_{2H6} + 2\sqrt{k_1 \cdot k_4 \cdot C_{Cr_2}}))}$$