

## Лабораторная работа

1 + 0,8 + 3

## КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Цель работы: Изучение влияния различных факторов (концентрации, температура, катализатора, поверхности раздела фаз) на скорость химической реакции, протекающей в однородной или неоднородной среде.

Основные понятия: скорость реакции, молекулярность и порядок реакции, закон действующих масс, температурный коэффициент скорости, энергия активации, уравнение Аррениуса, особенности гетерогенных реакций

Скорость реакции (определение): гомогенная скорость изменения глубины протекания реакции в единицу времени в единице объема; при  $V = \text{const}$ , скоростью реакции называют изменение концентрации данного вещества в единицу времени. Различают среднюю  $\bar{v} = \pm \Delta C / \Delta t$  и истинную  $v = \pm \partial C / \partial t$  скорость. Единица измерения могут быть  $[\text{моль}/\text{л} \cdot \text{с}]$ ;  $[\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})]$ ;  $[\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})]$ . Зависит от  $t, C$ , наг. конц. Молекулярность и порядок реакции (определение): Молекулярность — число молекул, реагентов, участвующих в элементарных химических превращениях. Порядок реакции  $p$  определяется как алгебраическая сумма показателей степеней ~~реакции~~ при концентрации всех реагентов, входящих в хим. уравн.  $p = n + m$

Закон действующих масс (определение, уравнение): Влияет зависимость скорости реакции от концентрации:

$$v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m, \quad \nu_A A + \nu_B B$$

Для обратной гомогенной реакции  $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_D D + \nu_F F$

Константа скорости (определение, размерность для реакций 1 и 2 порядков):

Коэффициент пропорциональности в уравнении закона действующих масс, численно равный скорости при концентрации реагирующих веществ.

Размерность: I порядка  $[\frac{1}{C}]$ ; II порядок  $[\frac{1}{\text{моль} \cdot \text{с}}] = [\frac{1}{\text{л} \cdot \text{с}}]$

Единица измерения константы скорости химической реакции  $k$  зависит от общего порядка реакции:  $[k] = [t]^{-1} \cdot [C]^{1-p}$

Энергия активации (определение):

Величина энергии при заданной  $T$ , которую надо добавить в систему, чтобы реализующие гасицы могли перейти в реакционно-способное состояние и определить свойства реагирующих гасиц и их энергетическим сост.

Уравнение Аррениуса:

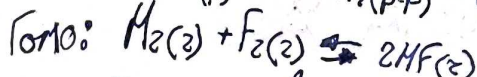
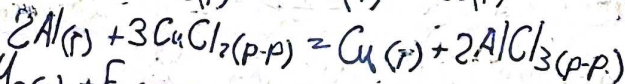
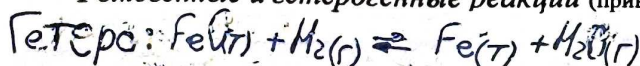
$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}\right)$$

$k_0$  — предэкспоненциальный множитель.  
 $E_{\text{акт}}$  — энергия активации.  
 $A$  — универсальная газовая постоянная.  
 $T$  — абсолютная температура.

В логарифмическом виде:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_{\text{акт}}}{RT}$$

Гомогенные и гетерогенные реакции (привести примеры реакций):



Гомогенные реакции протекают в одной фазе.

Гетерогенные — реакции в которых реагенты в разных агрегатных состояниях

Определять поверхностную концентрацию вещества довольно сложно, поэтому обычно в расчетах используют объемные концентрации газ или жидкости.

На скорость гетерогенных реакций влияет площадь поверхности раздела фаз:  $S \uparrow \Rightarrow v \uparrow$

$$r = \frac{1}{T}$$

$$r = \frac{1}{C_{pear.}}$$


---


$$r = k \cdot C_i^{pear.}$$

$$r_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t}$$

---


$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{1}{\Delta t_1} \\ r_2 &= \frac{1}{\Delta t_2} \\ r_3 &= \frac{1}{\Delta t_3} \end{aligned} \right\} \Delta t_i \cdot C = \text{const}$$



$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{r_2}{r_1} \\ \gamma_2 &= \frac{r_3}{r_2} \end{aligned} \right\} \text{сум } \Delta T = 10$$



Основные расчетные формулы:

температурный коэффициент скорости:

$r = k \cdot \prod C_i^{\text{реакт.}}$   
 $r = f(T), r = f(C_{\text{реагт.}})$   
 По правилу Вант-Гоффа

энергия активации реакции:

По ур-е Аррениуса

$$E_{\text{акт}} = \frac{RT_2 T_1 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1} = \frac{RT_2 T_1 \ln(\frac{\gamma_2}{\gamma_1})}{T_2 - T_1}$$

Практическая часть

### Опыт 1. Зависимость скорости реакции от температуры

Реагенты: растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

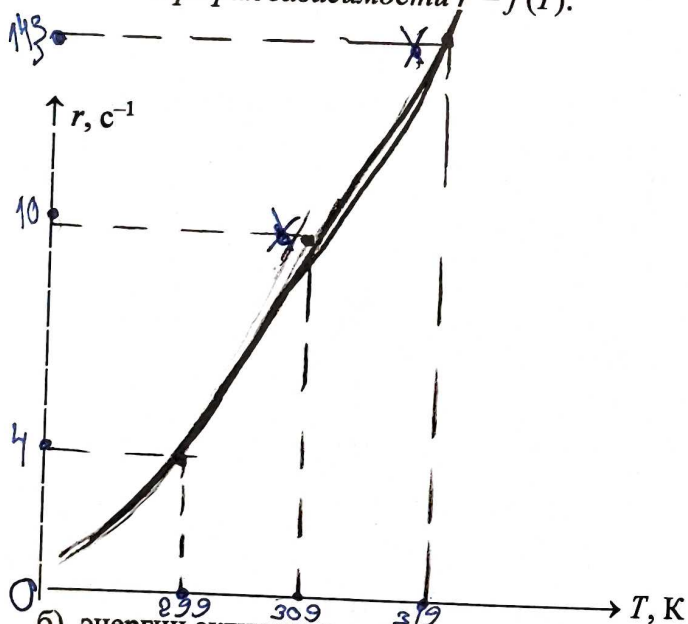
Уравнение реакции:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Наблюдения: белый осадок

Таблица 1. Экспериментальные данные

№ опыта	t, °C	V ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) мл	V ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) мл	Время протекания реакции, с	Условная скорость реакции r, с <sup>-1</sup>	Температурный коэффициент, $\gamma$	Энергия активации $E_a$ , Дж/моль
1	26	20	20	25	4	2,5	50488
2	36(26+10)			10	10	1,43	
3	46(26+20)			7	14,3	1,89	

График зависимости  $r = f(T)$ :



$$\gamma = \frac{100}{r}$$

Расчеты:  $\gamma_{\text{ср}} \approx 1,9$

а) температурного коэффициента скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа):

$$\gamma_1 = \frac{100}{25} = 4 \text{ с}^{-1}$$

$$\gamma_2 = \frac{100}{10} = 10 \text{ с}^{-1}$$

$$\gamma_3 = \frac{100}{7} = 14,3 \text{ с}^{-1}$$

$$\gamma_1 = \frac{r_2}{r_1} = \frac{10}{4} = 2,5$$

$$\gamma_2 = \frac{r_3}{r_2} = \frac{14,3}{10} = 1,43$$

$$\gamma_3 = \sqrt{\frac{r_3}{r_1}} = \sqrt{\frac{14,3}{4}} = 1,89$$

$$T_1 = 273 + 26 = 299 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 36 = 309 \text{ K}$$

$$T_3 = 273 + 46 = 319 \text{ K}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_3 \ln(\frac{r_3}{r_1})}{T_3 - T_1} = \frac{8,31 \cdot 299 \cdot 319 \cdot \ln(\frac{14,3}{4})}{20} \approx 50488 \text{ Дж/моль}$$

Выводы: (укажите, как влияет температура на скорость реакции; приведите значения температурного коэффициента скорости реакции и энергии активации реакции)

Скорость реакции зависит от температур. При увеличении  $T$  скорость реакции увеличивается.  
 $\gamma_{\text{ср}} = 1,9$   
 $E_{\text{акт}} = 50488 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$

## Опыт 2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре

Реагенты: растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Уравнение реакции:



Наблюдения:

белый осадок

Таблица 2. Экспериментальные данные

№ опыта	$V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	$V \text{ H}_2\text{SO}_4$ , мл	$V \text{ H}_2\text{O}$ , мл	$C \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моль/л	Продолжительность реакции, с	Условная скорость реакции $r$ , с <sup>-1</sup>
1	10	10	20	$C_1 = 0,016$	120	0,83
2	20	10	10	$C_2 = 0,032$	60	1,6
3	30	10	0	$C_3 = 0,048$	35	2,8

Определение порядка реакции по серноватистокислороду натрия (метод Вант-Гоффа):

$$n_1 = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(C_2/C_1)}; \quad n_2 = \frac{\ln(r_3/r_2)}{\ln(C_3/C_2)}; \quad n_{\text{ср}} = \frac{n_1 + n_2}{2}$$

$r_1 = \frac{100}{120} = 0,83$   
 $r_2 = \frac{100}{60} = 1,6$   
 $r_3 = \frac{100}{35} = 2,8$

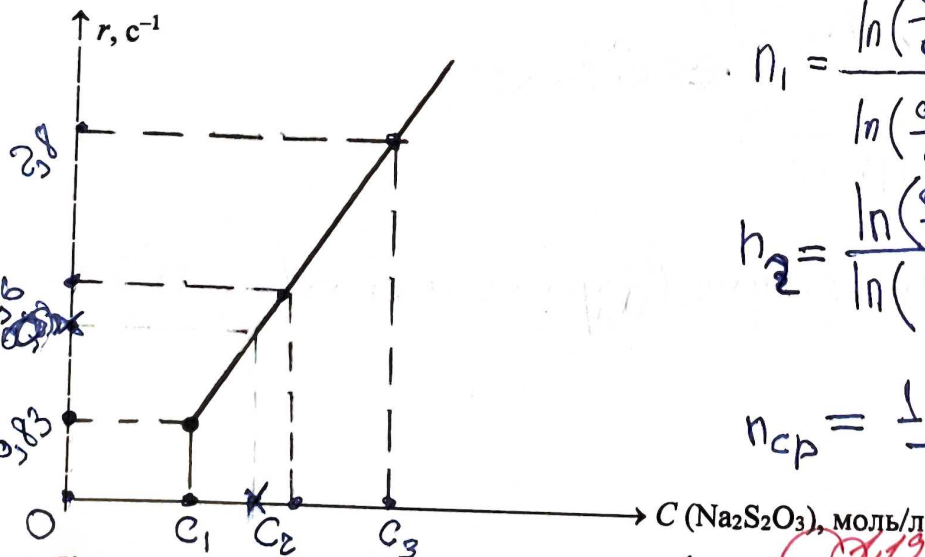
График зависимости  $r = f(C)$ :

Расчеты:

$$n_1 = \frac{\ln(\frac{1,6}{0,83})}{\ln(\frac{0,032}{0,016})} \approx 0,94$$

$$n_2 = \frac{\ln(\frac{2,8}{1,6})}{\ln(\frac{0,048}{0,032})} = 1,38$$

$$n_{\text{ср}} = \frac{1 + 1,38}{2} = 1,19$$



Кинетическое уравнение реакции:

$$r = k \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1,19} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^y \Rightarrow \text{не совпало}$$

Выводы: (укажите, как влияет увеличение концентрации реагента  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  на скорость реакции; соответствует ли экспериментально определенный порядок реакции стехиометрическому уравнению реакции)

При увеличении концентрации увеличивается скорость реакции. Закон Действующих масс:  $r = k C_A^n \cdot C_B^m = k \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^n \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m$

$$n_{\text{ср}} = 1,19$$

$$r = k' \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^n$$

$$k' = \text{const}$$



## Задача Тилем № 3

№1



$$v_1 = k \cdot (C_A)^2 \cdot C_B$$

$$v_2 = k \cdot (2 \cdot C_A)^2 \cdot \left(\frac{C_B}{2}\right) \Rightarrow 2k \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{2k \cdot C_A^2 \cdot C_B}{k \cdot C_A^2 \cdot C_B} = 2$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 2 раза.

№2

Решение:

По уравнению Аррениуса:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} ; k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right)$$

Тогда:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(-\frac{40000}{8,31 \cdot 500}\right)}{k_0 \cdot \exp\left(-\frac{40000}{8,31 \cdot 300}\right)} \approx 612,76$$

Ответ: скорость реакции возрастет в 612,76 раза.

+3