

1. При изучении превращения пара-формы водорода в орто- при 923 К изменяли начальное давление пара-водорода. Предполагаем, что в начальный момент времени орто-форма отсутствует. В опытах определяли время полупревращения. Получены следующие данные:

p_0 , тор	50	100	200	400
$\tau_{1/2}$, мин	648	450	318	222

Определите порядок реакции и попробуйте объяснить полученный результат.

Решение: для реакции $A \rightarrow R$ произвольного n -го порядка кинетическое уравнение имеет вид $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$, поэтому $\frac{1}{n-1} (c_A^{1-n} - c_{0,A}^{1-n}) = kt$. Отсюда время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{0,A}^{1-n}}{k(n-1)} (2^{n-1} - 1) \Rightarrow \ln \tau_{1/2} = (1-n) \ln c_{0,A} + \text{const},$$

то есть $(1-n)$ можно найти как угол наклона графика зависимости $\ln \tau_{1/2}$ от $\ln c_{0,A}$. Имея в виду, что $c_0 = \frac{p_0}{RT}$, получим $1-n = -0.514 \pm 0.003 \Rightarrow n = 1.514 \pm 0.003$.

2. Разложение ацетона: $A(g) \rightarrow B(g) + C(g) + D(g)$, где B, C, D есть C_2H_4, H_2 и CO . Проводим реакцию в сосуде с движущейся стенкой. Газы идеальные. При $t = 0$ продуктов нет. Получите выражение для зависимости концентрации от времени; уравнение связи величины объема и концентрации ацетона.

Решение: стенка сосуда может двигаться, поэтому в сосуде поддерживается постоянное давление P ; газы идеальны: значит, $V = \frac{NRT}{P}$, $\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{P} \frac{dN}{dt}$, где N – общее количество вещества в системе. Скорость реакции есть, по определению, число элементарных актов в единице объёма реакционного пространства, то есть $r = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kc_A$. $N = 3(N_{0,A} - N_A) + N_A = 3N_{0,A} - 2N_A$, поэтому $\frac{dN}{dt} = -2\frac{dN_A}{dt} = 2kN_A$. С другой стороны,

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{d\frac{N_A}{V}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} - \frac{N_A}{V^2} \frac{dV}{dt} = -kc_A - \frac{N_A}{V^2} \cdot \frac{RT}{P} \frac{dN}{dt} = -kc_A + \frac{2RT}{P} c_A^2.$$

Отсюда

$$kt = \int_{c_A}^{c_{0,A}} \frac{dc_A}{c_A \left(1 + \frac{2RT}{P} c_A\right)} = \int_{c_A}^{c_{0,A}} \frac{dc_A}{c_A} - \frac{2RT}{P} \cdot \int_{c_A}^{c_{0,A}} \frac{dc_A}{1 + \frac{2RT}{P} c_A} = \ln \frac{c_{0,A} \left(1 + \frac{2RT}{P} c_A\right)}{c_A \left(1 + \frac{2RT}{P} c_{0,A}\right)}.$$

$$\begin{aligned} dV &= \frac{RT}{P} dN = -\frac{2RT}{P} dN_A = -\frac{2RT}{P} d(c_A V) = -\frac{2RT}{P} (V dc_A + c_A dV) \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(1 + \frac{2RT}{P} c_A\right) dV &= -\frac{2RT}{P} V dc_A \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{\frac{2RT}{P} dc_A}{1 + \frac{2RT}{P} c_A} \Rightarrow \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{c_A}^{c_{0,A}} \frac{\frac{2RT}{P} dc_A}{1 + \frac{2RT}{P} c_A} \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \frac{V}{V_0} &= \ln \frac{1 + \frac{2RT}{P} c_{0,A}}{1 + \frac{2RT}{P} c_A} \Rightarrow \frac{V}{V_0} = \frac{1 + \frac{2RT}{P} c_{0,A}}{1 + \frac{2RT}{P} c_A}. \end{aligned}$$

3. Изучаем кинетику двух реакций типа $nA \rightarrow P$ ($n \neq 1$). Знаем, что константы скорости в обеих реакциях одинаковы. При начальной концентрации исходного вещества $c_{0,A} = 2$ кинетические кривые для A пересеклись при времени 2. При начальной концентрации 4

кривые пересеклись при времени 2.5. Определите порядок реакции и константу скорости. А если время пересечения при тех же начальных концентрациях составляет соответственно 4.674 и 6.631?

Решение: аналогично $1 \frac{1}{n-1} (c_A^{1-n} - c_{0,A}^{1-n}) = nkt$, поскольку $W_P = -\frac{1}{n} \frac{dc_A}{dt}$. Отсюда

$$c_A^{1-n} = n(n-1)kt + c_{0,A}^{1-n} \Rightarrow \ln c_A = \frac{1}{1-n} \ln (n(n-1)kt + c_{0,A}^{1-n}).$$

Если порядки реакций равны n_1 и n_2 соответственно, то, исходя из условия,

$$\begin{cases} (2kn_1(n_1-1) + 2^{1-n_1})^{n_2-1} = (2kn_2(n_2-1) + 2^{1-n_2})^{n_1-1} \\ (2.5kn_1(n_1-1) + 4^{1-n_1})^{n_2-1} = (2.5kn_2(n_2-1) + 4^{1-n_2})^{n_1-1} \end{cases}$$

Считая реакции элементарными, достаточно проверить значения $n_1, n_2 = 0, 2, 3$. При $n_1 = 0$ и $n_2 = 2$ из первого уравнения получим $2 = (4k + \frac{1}{2})^{-1} \Leftrightarrow 8k + 4 \Rightarrow k = -\frac{1}{2}$, что невозможно. Аналогично при $n_1 = 0, n_2 = 3$

$$\begin{cases} 2^2 = (12k + \frac{1}{4})^{-1} \\ 4^2 = (15k + \frac{1}{16})^{-1} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 48k + 1 = 0 \\ 240k + 1 = 0, \end{cases}$$

что невозможно. Наконец, при $n_1 = 2, n_2 = 3$

$$\begin{cases} (4k + \frac{1}{2})^2 = 12k + \frac{1}{4} \\ (5k + \frac{1}{4})^2 = 15k + \frac{1}{16} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 16k^2 - 8k = 0 \\ 25k^2 - \frac{25}{2}k = 0 \end{cases} \Rightarrow k = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, реакции имеют второй и третий порядки. Проводя аналогичные рассуждения для второго задания, найдём $n_1 = 1, n_2 = 2$.

4. Докажите, что для параллельной реакции справедливо соотношение:

$$E_{obs} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

Решение: согласно уравнению Аррениуса $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$, то есть $-\frac{E_a}{R} = \frac{d \ln k}{d \frac{1}{T}}$, поэтому для каждой из элементарных реакций

$$E_i = -R \frac{d \ln k_i}{d \frac{1}{T}} = -\frac{R dk_i}{k_i d \frac{1}{T}} \quad (i = \overline{1, 2}).$$

Реакция в целом протекает с эффективной константой скорости $k' = k_1 + k_2$; значит,

$$E_{obs} = -R \frac{d \ln(k_1 + k_2)}{d \frac{1}{T}} = -\frac{R}{k_1 + k_2} \left(\frac{dk_1}{d \frac{1}{T}} + \frac{dk_2}{d \frac{1}{T}} \right) = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

5. Продуктами превращения A_1 и A_2 являются B_1 и C_1 ; B_2 и C_2 соответственно.

t	B_1	C_1	B_2	C_2
0.025	0.0232	0.0015	0.1161	0.0232
0.05	0.0431	0.0057	0.215	0.0432
0.075	0.0601	0.0121	0.302	0.0604
0.1	0.0746	0.0206	0.375	0.0752

Можно ли сделать выбор в пользу схем последовательной или параллельной реакций?

Решение: для параллельных реакций $c_{R_i} = c_{0,A} \cdot \frac{k_i}{k'} (1 - e^{-k't})$, где $k' = \sum_j k_j$; отсюда $\frac{c_{R_i}}{c_{R_j}} = \frac{k_i}{k_j} = \text{const}$. Значения $\frac{c_{B_1}}{c_{C_1}}$ изменяются в пределах 3.5 – 15.5, тогда как $\frac{c_{B_2}}{c_{C_2}} \approx 5$ для всех приведённых t . Таким образом, первая реакция является последовательной, а вторая – параллельной.

6. Придумайте 4 способа раздельного определения констант скорости прямой и обратной реакций в обратимом превращении $A \leftrightarrow B$ (3 аналитических и 1 численный). Один из способов: при изучении кинетики обратимой реакции провели серию опытов при постоянной температуре и условии: $[A]_0 + [B]_0 = 0.01$. Во всех опытах в момент времени $t = 0,5$ измеряли концентрацию A . Единицы концентрации и времени условные. Определите константы скорости прямой и обратной реакций.

$[A]_0$	$[A]$
0.008	0.00301
0.006	0.00295
0.004	0.00289
0.002	0.00283
0.001	0.00280

Решение: известно, что для обратимой реакции первого порядка

$$[A] = [A]_e + ([A]_0 - [A]_e)e^{-(k_1+k_{-1})t}, \quad [B] = [B]_e - ([B]_0 - [B]_e)e^{-(k_1+k_{-1})t}.$$

Таким образом, $e^{-(k_1+k_{-1})t}$ является тангенсом угла наклона графика зависимости $[A]$ от $[A]_0$ при постоянном t . Отсюда $e^{-(k_1+k_{-1})t} = 0.03 \Rightarrow k_1 + k_{-1} = 7.013$. Подставляя это значение в уравнение для $[A]$, найдём $[A]_e = 0.00286$. С другой стороны, $[A]_e = \frac{[A]_0 + [B]_0}{K}$, где K – константа равновесия; соответственно, $K = 0.286 = \frac{k_1}{k_{-1}}$. Решая совместно два уравнения на k_1, k_{-1} , найдём $k_1 = 1.560, k_{-1} = 5.453$.

Второй способ. Будем проводить реакцию при условии $[B]_0 = 0$, тогда

$$[B] = [A]_0 - [A]; \quad r = k_1[A] - k_{-1}[B] = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0.$$

При фиксированной $[A]_0$ прямолинейная зависимость $r([A])$ позволяет непосредственно определить k_{-1} и $k_1 + k_{-1}$. Также можно измерять начальные скорости $r_0 = k_1[A]_0$, после чего определять соотношение k_1 и k_{-1} по значению константы равновесия.

Третий способ. Измерим кинетическую кривую для $[A]$; она позволяет непосредственно определить $[A]_e$, а значит и $[B]_e = [A]_0 + [B]_0 - [A]_e$, $K = \frac{[A]_e}{[B]_e}$. Преобразуя выражение для $[A]$, найдём

$$e^{-(k_1+k_{-1})t} = \frac{[A] - [A]_e}{[A]_0 - [A]_e} \Rightarrow \ln([A]_0 - [A]_e) = \ln([A] - [A]_e) + (k_1 + k_{-1})t.$$

Измеряя значения $[A]$ при фиксированном t можно построить прямолинейную зависимость $\ln([A]_0 - [A]_e)$ от $\ln([A] - [A]_e)$, по которой легко определить $k_1 + k_{-1}$. Отсюда

$$k_1 = \frac{K}{1 + K}(k_1 + k_{-1}), \quad k_{-1} = \frac{k_1 + k_{-1}}{1 + K}.$$

Четвёртый способ (численный). Подставляя $[A]_e = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K}$ в выражение для $[A]$, найдём

$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K} + \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K} e^{-(k_1 + k_{-1})t} = k_{-1} \frac{[A]_0 + [B]_0}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}.$$

Используя экспериментальные значения $[A]_i$, измеренные при времени t_i , будем минимизировать функционал

$$\Phi(k_1, k_{-1}) = \sum_i \left([A]_i - k_{-1} \frac{[A]_0 + [B]_0}{k_1 + k_{-1}} - \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t_i} \right).$$

Полученные значения будут близки к реальным константам скорости.

7. В некоторых случаях аналитическое решение системы дифференциальных уравнений получить невозможно. Например, для кинетической схемы $A + B \xrightarrow{k_1} C$, $B + C \xrightarrow{k_2} D$. Исключая t как переменную при $[C]_0 = 0$, можно ли определить значения обеих констант?

Решение: кинетические уравнения для реакций имеют вид

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

Разделив второе уравнение на первое, найдём $\frac{d[D]}{d[C]} = \frac{k_2}{k_1} \frac{[C]}{[A]}$. Условие материального баланса $[A] + [B] + [C] + [D] = [A]_0 + [B]_0 + [D]_0$ не позволяет выразить $[A]$ через $[C]$ и $[D]$, поскольку существует ещё одна переменная ($[B]$). Дальнейшее решение возможно лишь численными методами (например, с учётом измеренной зависимости $[B](t)$), так как точное решение полученного дифференциального уравнения невозможно.

8. Определите положение точки перегиба на кинетической кривой продукта в простой автокаталитической реакции.

Решение: пусть реакция $A \xrightarrow{k_0} P$ протекает со скоростью r_0 , а реакция $A + P \xrightarrow{k_c} P$ — со скоростью r_c . $r_0 = k_0[A]$, $r_c = k_c[A][P]$. Из условия материального баланса $[P] = [A]_0 + [P]_0 - [A]$; $\frac{d[A]}{dt} = -r_1 - r_2 = -k_0[A] - k_c[A]([A]_0 + [P]_0 - [A]) \Rightarrow$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{d[A]}{k_c[A]^2 - (k_0 + k_c[A]_0 + k_c[P]_0)[A]} = dt \Rightarrow \\ &\Rightarrow \int_{[A]}^{[A]_0} \frac{d[A]}{k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)} \left(\frac{k_c}{k_c[A] - k_0 - k_c([A]_0 + [P]_0)} - \frac{1}{[A]} \right) = t \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{1}{k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)} \cdot \ln \left(\frac{k_c[A] - k_0 - k_c([A]_0 + [P]_0)}{[A]} \cdot \frac{[A]_0}{-k_0 - k_c[P]_0} \right) = t \Rightarrow \\ &\Rightarrow [A] = \frac{[A]_0(k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0))}{k_c[A]_0 + (k_0 + k_c[P]_0)e^{(k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0))t}} = [A]_0 \cdot \frac{a}{b + c \cdot e^{at}}, \end{aligned}$$

где $a = k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)$, $b = k_c[A]_0$, $c = k_0 + k_c[P]_0$. $[P] = [A]_0 + [P]_0 - [A]$, то есть

$$\frac{d^2[P]}{dt^2} = \frac{d^2[A]}{dt^2} = [A]_0 \cdot \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{a}{b + c \cdot e^{at}} \right) = -a^2 c [A]_0 \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{e^{at}}{(b + c \cdot e^{at})^2} \right) =$$

$$= -a^2 c [A]_0 \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\left(b \cdot e^{-\frac{a}{2}t} + c \cdot e^{\frac{a}{2}t} \right)^2} \right) = a^2 c [A]_0 \cdot \frac{ab \cdot e^{-\frac{a}{2}t} + ac \cdot e^{\frac{a}{2}t}}{\left(-b \cdot e^{-\frac{a}{2}t} + c \cdot e^{\frac{a}{2}t} \right)^3} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c \cdot e^{\frac{a}{2}t} = b \cdot e^{-\frac{a}{2}t} \Rightarrow e^{at} = \frac{b}{c} \Rightarrow t_{inf} = \frac{1}{a} \ln \frac{b}{c} = \frac{1}{k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)} \ln \frac{k_c[A]_0}{k_0 + k_c[P]_0}$$

– точка перегиба.

9. Кинетику необратимой реакции первого порядка изучали в статической системе в режиме охлаждения. Текущее значение температуры определяется формулой $T = \frac{T_0}{1 + \alpha t}$. Провели два опыта при одном значении постоянной α . В первом опыте начинали охлаждение от температуры 323 К. Во втором – от 373 К. В обоих опытах после некоторого времени концентрация исходного вещества практически не изменялась. В первом опыте реакция прошла на 11 можно извлечь из этого эксперимента, если $\alpha = 0.04$ К/мин.

Решение: согласно закону действующих масс,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \Rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = \int k dt.$$

Согласно уравнению Аррениуса, $k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$, где A_0 – предэкспонента. Подставляя $T = \frac{T_0}{1 + \alpha t}$, найдём $k = A_0 e^{-\frac{E(1+\alpha t)}{RT_0}} = k_0 e^{-\frac{E\alpha t}{RT_0}}$, где k_0 – константа скорости реакции при температуре T_0 . Теперь можно найти

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = \int k dt = k_0 \cdot \int e^{-\frac{E\alpha t}{RT_0}} dt = -\frac{k_0 RT_0}{E\alpha} e^{-\frac{E\alpha t}{RT_0}},$$

поэтому $\frac{[A]}{[A]_0} = \exp\left(-\frac{k_0 RT_0}{E\alpha} e^{-\frac{E\alpha t}{RT_0}}\right)$. Значения T_0 , α известны; t определяется точностью измерения $[A]$ (или, например, как время охлаждения до точки фазового перехода одного из веществ, участвующих в реакции); значит, легко составить два уравнения с двумя неизвестными (k_0 , E), которые могут быть решены численно. Полученные значения позволяют рассчитать константу скорости реакции при любой температуре, то есть являются, по сути, исчерпывающей кинетической информацией о процессе. При $E\alpha \ll RT_0$ можно считать $e^x \approx 1 + x$, поэтому

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \exp\left(-\frac{k_0 RT_0}{E\alpha} + k_0 t\right).$$

10. Для реакции типа $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, проводимой в режиме идеального смешения в проточном реакторе, получите выражения для концентраций участников реакции и условия получения максимальной концентрации B .

Решение: для веществ, участвующих в реакции, можно записать уравнения

$$\begin{cases} -k_1[A]V + k_{-1}[B]V + \nu[A]_0 - \nu[A] = 0 \\ k_1[A]V - k_{-1}[B]V - \nu[B] = 0 \\ k_2[B]V - \nu[C] = 0, \end{cases}$$

где ν – скорость потока, V – объём реактора. Обозначая $\tau = \frac{V}{\nu}$, получим

$$\begin{cases} -k_1[A]\tau + k_{-1}[B]\tau + [A]_0 - [A] = 0 \\ k_1[A]\tau - k_{-1}[B]\tau - [B] = 0 \\ k_2[B]\tau - [C] = 0. \end{cases}$$

Выразим из второго уравнения $[B] = \frac{k_1\tau[A]}{k_{-1}\tau + 1}$ и подставим в первое:

$$-k_1\tau[A] + \frac{k_{-1}k_1\tau^2[A]}{k_{-1}\tau + 1} + [A]_0 - [A] = 0 \Leftrightarrow [A] = \frac{(k_{-1}\tau + 1)[A]_0}{1 + k_1\tau + k_{-1}\tau}.$$

Отсюда

$$[B] = \frac{k_1\tau[A]_0}{1 + k_1\tau + k_{-1}\tau}, [C] = k_2\tau[B] = \frac{k_1k_2\tau^2[A]_0}{1 + k_1\tau + k_{-1}\tau}.$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = \frac{k_1[A]_0(1 + k_1\tau + k_{-1}\tau) - k_1\tau[A]_0(k_1 + k_{-1})}{(1 + k_1\tau + k_{-1}\tau)^2} = \frac{k_1[A]_0}{(1 + k_1\tau + k_{-1}\tau)^2} > 0$$

– кривая $[B](\tau)$ монотонно возрастает и не имеет максимума.

11. Реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$. Определите положение точек пересечения кинетических кривых по времени.

Решение: решение кинетических уравнений для последовательной реакции даёт

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}, [B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), [C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right).$$

Точка пересечения кривых $[A]$ и $[B]$ задаётся уравнением

$$e^{-k_1 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} = \frac{2k_1 - k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \Rightarrow e^{(k_1 - k_2)t} = 2 - \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow t_{AB} = \frac{\ln \left(2 - \frac{k_2}{k_1} \right)}{k_1 - k_2}.$$

Точки пересечения кривых $[A]$ и $[C]$, $[B]$ и $[C]$ задаются уравнениями, которые могут быть решены только численно:

$$A, C : e^{-k_1 t} = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \Leftrightarrow (2k_2 - k_1)e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} = k_2 - k_1;$$

$$B, C : \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow (k_1 + k_2)e^{-k_1 t} - 2k_1 e^{-k_2 t} = k_2 - k_1.$$

12. Можно ли кинетически различить две кинетические схемы: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AB \xrightarrow{k_2} C$ и

$A + B \xrightleftharpoons{K} AB, A + B \xrightarrow{k_2} C$. Равновесие в первой стадии устанавливается быстро. Для определения концентрации AB используем принцип квазистационарности. Скорость образования продукта выражаем через $[B]$.

Решение: в обоих случаях условия материального баланса записываются как

$$\begin{aligned} [A]_0 &= [A] + [AB] + [C] \\ [B]_0 &= [B] + [AB] + [C] \end{aligned} \Rightarrow [A] = [A]_0 - [B]_0 + [B].$$

Для первой схемы из приближения квазистационарности скорость накопления интермедиата равна скорости его расходования, то есть $k_1[A][B] - k_{-1}[AB] - k_2[AB] = 0 \Rightarrow$

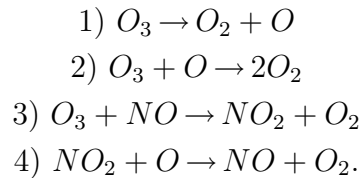
$$\Rightarrow [AB] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1[B]([A]_0 - [B]_0 + [B])}{k_{-1} + k_2}.$$

Скорость накопления продукта

$$W_C = k_2[AB] = \frac{k_1 k_2 [B] ([A]_0 - [B]_0 + [B])}{k_{-1} + k_2}.$$

Для второй схемы $W_C = k_2[A][B] = k_2[B]([A]_0 - [B]_0 + [B])$. Итак, в обоих случаях зависимость W_C от $[B]$ квадратична, а различия связаны лишь с коэффициентами; схемы можно различить кинетически только при известном значении k_2 .

13. Предположено, что одной из причин образования озоновой дыры является реактивная авиация: при сгорании керосина за счет примесей выделяется оксид азота NO , ускоряющий разложение озона по схеме:



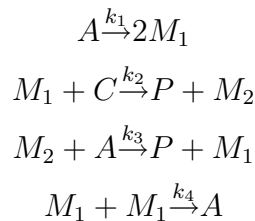
Выведите кинетическое уравнение для скорости превращения озона при допущении стационарности по O и NO_2 .

Решение: приближение квазистационарности по O и NO_2 позволяет связать скорости стадий:

$$\begin{cases} r_1 - r_2 - r_4 = 0 \\ r_3 - r_4 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_1[O_3] - k_2[O_3][O] = r_4 = r_3 = k_3[O_3][NO] \\ k_3[O_3][NO] = k_4[NO_2][O]. \end{cases}$$

Из второго уравнения $[O] = \frac{k_1 - k_3[NO]}{k_2}$. Озон участвует в трёх реакциях, поэтому скорость его расходования определится соотношением $W_{O_3} = k_1[O_3] + k_2[O_3][O] + k_3[O_3][NO] = k_1[O_3] + [O_3](k_1 - k_3[NO]) + k_3[O_3][NO] = 2k_1[O_3]$.

14. Проанализируйте систему реакций:



Концентрации M_1 и M_2 малы. Очевиден радикальный цепной механизм. Можно ли получить уравнения кинетических кривых?

Решение: суммарное уравнение реакции имеет вид $A + C \rightarrow 2P$, поэтому, пренебрегая $[M_1]$, $[M_2]$, можно записать условия материального баланса

$$\begin{aligned} [A]_0 = [A] + \frac{[P]}{2} &\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[P]}{dt} = 0 \\ [C]_0 = [C] + \frac{[P]}{2} &\Rightarrow \frac{d[C]}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[P]}{dt} = 0. \end{aligned}$$

Запишем кинетические уравнения для реагентов и продукта и подставим их в условия материального баланса:

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_3[M_2][A] - k_4[M_1]^2 \\ -\frac{d[C]}{dt} = k_2[M_1][C] \\ \frac{d[P]}{dt} = k_2[M_1][C] + k_3[M_2][A] \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} -k_1[A] - k_3[M_2][A] + k_4[M_1]^2 + \frac{1}{2}k_2[M_1][C] + \frac{1}{2}k_3[M_2][A] = 0 \\ -k_2[M_1][C] + \frac{1}{2}k_2[M_1][C] + \frac{1}{2}k_3[M_2][A] = 0. \end{cases}$$

Складывая и вычитая эти уравнения, найдём

$$\begin{cases} k_1[A] = k_4[M_1]^2 \\ k_2[M_1][C] - k_3[M_2][A] = k_1[A] - k_4[M_1]^2 = 0. \end{cases}$$

Отсюда

$$[M_1] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[A], \quad [M_2] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} \frac{k_2[C]}{k_3}}.$$

Подставляя в кинетические уравнения, получим

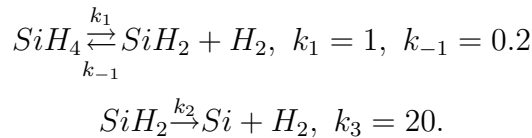
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[C] \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[A] = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[P]}{dt}.$$

Заметим, что $[A] - [C] = \text{const} = [A]_0 - [C]_0 \Rightarrow [C] = [A] + [C]_0 - [A]_0$; подставляя в дифференциальное уравнение, найдём

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{d\sqrt{[A]}([A] + [C]_0 - [A]_0)} &= -k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} dt \Rightarrow k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} t = -2 \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d\sqrt{[A]}}{[A] + [C]_0 - [A]_0} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{[C]_0 - [A]_0}} \left(\arctg \sqrt{\frac{[A]_0}{[C]_0 - [A]_0}} - \arctg \sqrt{\frac{[A]}{[C]_0 - [A]_0}} \right). \end{aligned}$$

$$[C] = [A] + [C]_0 - [A]_0, \quad [P] = [C]_0 + [A]_0 - [A] - [C] - 2([A]_0 - [A]).$$

15. Разложение силана предположительно протекает по схеме



(Значения констант нормированы на k_1). Можно ли использовать приближение квазистационарности?

Решение: в квазистационарном приближении $r_1 - r_{-1} - r_2 = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow k_1[SiH_4] - k_{-1}[SiH_2] - k_2[SiH_2] = 0 \Rightarrow [SiH_2] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[SiH_4].$$

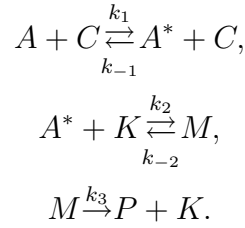
$$[SiH_4] \text{ задаётся уравнением } -\frac{d[SiH_4]}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1[SiH_4] - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2}[SiH_4] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [SiH_4] = [SiH_4]_0 e^{-k't}, \quad [SiH_2] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [SiH_4]_0 e^{-k't}, \quad \text{где } k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

Соотнося полученные данные с точным расчётом KINET, находим, что $[SiH_2]$, рассчитанная в квазистационарном приближении, становится близка к точной, начиная с $t = 0.2$; в этом момент $[SiH_4] \approx 0.9$, $[Si] \approx 0.05$ ($[SiH_4]_0 = 1$). Таким образом, квазистационарное

приближение может быть использовано для исследования этой реакции в состояниях, для которых степень превращения превышает 10 %.

16. Процесс катализа задан схемой



Используя приближение квазистационарности по промежуточным частицам, выведите кинетическое уравнение. Какие соображения о соотношении значений констант скорости можно сделать, чтобы упростить выражение и получить независимость от концентрации катализатора?

Решение: условия квазистационарности имеют вид

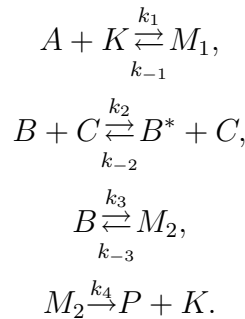
$$\begin{cases} r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} = 0 \\ r_2 - r_{-2} - r_3 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_1[A] - k_{-1}[A^*] - k_2[A^*][K] + k_{-2}[M] = 0 \\ k_2[A^*][K] - k_{-2}[M] - k_3[M] = 0 \end{cases}$$

Из второго уравнения $[M] = \frac{k_2[A^*][K]}{k_{-2} + k_3}$, из первого $[A^*] = \frac{k_1(k_{-2} + k_3)[A]}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2k_3[K]}$. Отсюда

$$W = k_3[M] = \frac{k_1k_2k_3[A][K]}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2k_3[K]},$$

что перестаёт зависеть от $[K]$ при условии $k_{-1}k_{-2} \ll 1$, $k_{-1}k_3 \ll 1$, $k_2k_3 \gg 1$, то есть $k_{-1} \ll 1$, $k_2 \gg 1$, k_3 , $k_{-2} \approx 1$. При таких допущениях $W = k_1[A]$.

17. Процесс катализа задан схемой



Допустим, что в первой стадии мгновенно устанавливается равновесие. C – стенка реактора. По B^* и M_2 принимаем стационарность. Скорость дезактивации частицы M_2 , очевидно, мала по сравнению со скоростью образования активных частиц B^* . Выведите кинетическое уравнение, какие дополнительные соображения о соотношениях констант и скоростей отдельных реакций можно сделать?

Решение: запишем условия квазистационарности

$$\begin{cases} r_2 - r_{-2} - r_3 + r_{-3} = 0 \\ r_3 - r_{-3} - r_4 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_2[B] - k_{-2}[B^*] - k_3[B^*][M_1] + k_{-3}[M_2] = 0 \\ k_3[B^*][M_1] - k_{-3}[M_2] = k_4[M_2] \end{cases}$$

Из второго уравнения $[M_2] = \frac{k_3[B^*][M_1]}{k_{-3} + k_4}$, а из первого $[B^*] = \frac{k_2(k_{-3} + k_4)[B]}{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_4 + k_3k_4[M_1]}$.

Соответственно,

$$[M_2] = \frac{k_2k_3[B][M_1]}{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_4 + k_3k_4[M_1]}, \quad W = k_4[M_2] = \frac{k_2k_3k_4K_c[A][B][K]}{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_4 + k_3k_4K_c[A][K]},$$

где $[M_1] = K_c[A][K]$ (K_c – константа равновесия первой стадии), поскольку считаем, что равновесие устанавливается мгновенно. Считая последнюю стадию медленной по сравнению со второй, пренебрежём слагаемым $k_{-2}k_4$ в знаменателе; тогда

$$W = \frac{k_2k_3k_4K_c[A][B][K]}{k_{-2}k_{-3} + k_3k_4K_c[A][K]}.$$

Скорость процесса перестаёт зависеть от $[K]$ и $[A]$ при условии $k_{-2}k_3 \ll 1$; в этом случае $W \approx k_2[B]$.

18. Решить предыдущую задачу, считая концентрации всех промежуточных частиц стационарными; скорость дезактивации M_2 в третьей стадии малой по сравнению со скоростью образования M_1 в первой, концентрацию $[M_2]$ малой.

Решение: условия квазистационарности

$$\begin{cases} r_2 - r_{-2} - r_3 + r_{-3} = 0 \\ r_3 - r_{-3} - r_4 = 0 \\ r_1 - r_{-1} - r_3 + r_{-3} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} r_1 - r_{-1} = r_4 \\ r_2 - r_{-2} = r_4 \\ r_3 - r_{-3} = r_4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_1[A][K] - k_{-1}[M_1] = k_4[M_2] \\ k_2[B] - k_{-2}[B^*] = k_4[M_2] \\ k_3[B][M_1] - k_{-3}[M_2] = k_4[M_2]. \end{cases}$$

Из первого уравнения $[M_1] = \frac{k_1[A][K] - k_4[M_2]}{k_{-1}}$, из третьего $[B^*] = \frac{k_2[B] - k_4[M_2]}{k_{-2}}$. Подставляя во второе, найдём

$$k_4^2[M_2]^2 - (k_2k_3k_4[B] + k_1k_3k_4[A][K] + k_{-1}k_{-2}k_{-3} + k_{-1}k_{-2}k_4)[M_2] + k_1k_2k_3[A][K][B] = 0.$$

Полагая $[M_2] \ll 1$, пренебрежём $[M_1]^2$; также пренебрежём третьим слагаемым, считая $k_{-1}k_{-3} \ll 1$; получим

$$[M_2] = \frac{k_1k_2k_3[A][K][B]}{k_2k_3k_4[B] + k_1k_3k_4[A][K] + k_{-1}k_{-2}k_4}.$$

Отсюда

$$W = k_4[M_2] = \frac{k_1k_2k_3k_4[A][B][K]}{k_2k_3k_4[B] + k_1k_3k_4[A][K] + k_{-1}k_{-2}k_4}.$$

Зависимость от $[A]$ и $[K]$ теряется в случае $k_2k_3k_4 \ll 1$, $k_{-1}k_{-2}k_4 \ll 1$, $[B] \approx 1$, то есть, в первую очередь, при $k_4 \ll 1$; тогда $W \approx k_2[B]$.

19. Автокатализ промежуточным продуктом. Схема $A + B \xrightarrow{k_1} 2B \xrightarrow{k_2} C$. Провести кинетический анализ. Будет ли колебательный режим?

Решение: кинетические уравнения имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[B]^2 \end{cases}$$

Эти уравнения не интегрируемы в элементарных функциях; разделив второе на первое, получим $\frac{d[B]}{d[A]} = -1 + \frac{k_2[B]}{k_1[A]}$. Замена $z = \frac{[B]}{[A]}$ приводит к разделению переменных

$$z + [A]z' = -1 + az \quad \left(a = \frac{k_2}{k_1} \right).$$

Отсюда

$$\frac{dz}{(a-1)z - 1} = \frac{d[A]}{[A]} \Rightarrow \ln \frac{(a-1)z - 1}{(a-1)z_0 - 1} = (a-1) \ln \frac{[A]}{[A]_0} \Rightarrow \frac{(a-1)[B] - [A]}{(a-1)[B]_0 - [A]_0} = \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^a.$$

Для анализа колебательного режима найдём стационарную точку системы дифференциальных уравнений, приведённой выше:

$$\begin{cases} -k_1[A][B] = 0 \\ k_1[A][B] - k_2[B]^2 = 0 \end{cases} \Rightarrow [A] = 0, [B] = 0.$$

Колебания вблизи такой точки невозможны, поскольку в случае их реализации определённым моментам времени соответствуют отрицательные $[A]$ и $[B]$.

20. Можно ли определить значение энергии активации, не устанавливая порядок реакции превращения исходного вещества A в реакторе идеального вытеснения? Скорость реакции в режиме идеального вытеснения выражается уравнением: $r = n_{0,A} \frac{dx}{Sdl}$, где $n_{0,A}$ – число молей вещества A , подаваемого в реактор в единицу времени, x – количество исходного вещества, прореагировавшего на расстоянии l от входа в реактор, S – сечение реактора, полагаемое постоянным по всей длине реактора.

Решение: в данном случае закон действующих масс принимает вид

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k \left(\frac{n_A}{V} \right)^n = n_{0,A} \frac{dx}{Sdl},$$

где n – порядок реакции. Отсюда $k \cdot \frac{dl}{dx} = \frac{n_{0,A} V^n}{n_A^n S}$ – в правой части равенства стоит функция степени превращения, инвариантная по отношению к изменению температуры. Проинтегрировав это равенство, мы вновь получим в обеих частях величины, не зависящие от температур. Значит, строя зависимость $\ln x$ от $\frac{1}{T}$, получим прямую с углом наклона $\frac{E_a}{R}$ – аналог метода равнопроцентных выходов.