

Министерство высшего и среднего специального
образования Р С Ф С Р

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени
авиационный институт имени академика С.П. Королева

Кафедра МИТРЭА

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

У т в е р ж д е н о
редакционно-издательским
советом в качестве
методических указаний
к лабораторным работам
для студентов

Куйбышев 1989

УДК 621.382;541.1

Рассмотрены вопросы кинетики химических процессов и химического равновесия. Приведены примеры решения задач встречающихся в технологической практике. Указания рассчитаны на специалистов нехимического профиля и может быть использовано в качестве методических материалов при физико-химической подготовке инженеров-технологов радиоэлектронного профиля.

Составитель А.Г.С а н о я н

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика - учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

При проведении химического процесса одним из наиболее существенных являются вопросы, как быстро и насколько глубоко происходит химическое превращение. От этого зависит качество проведения многих технологических процессов производства радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Ответ на эти вопросы дает зависимость концентрации определяемого компонента реакции от времени, т.е. уравнение кинетической кривой расхода или накопления этого компонента.

Начало систематических исследований кинетики химических процессов положено работами Н.А. Меншуткина в 70-х годах XIX века. Чуть позже, в работах Вант-Гоффа Л. и Аррениуса С. были сформулированы основные законы химической кинетики, вытекающие из общих энергетических представлений. Дальнейшее развитие этих работ на базе статистической физики и квантовой механики привело к созданию в 30-х годах XX века Г.Эйрингом и М.Поляни теории абсолютных скоростей химических процессов, позволяющей производить расчеты скоростей элементарных реакций исходя из атомно-молекулярных свойств реагирующих частиц.

В методических указаниях рассмотрены наиболее общие и широко используемые на практике принципы использования кинетических методов анализа химических процессов. Приведенные в каждой главе краткие теоретические сведения, примеры решения задач и круг задач, предназначенных для самостоятельной проработки учащихся, способствуют усвоению рассматриваемого материала.

Методические указания предназначены для технологической подготовки специалистов радиоэлектронного профиля, что определяет его объем и тематику, могут быть рекомендованы при изучении базовых дисциплин по спец. 0705 "Физико-химические основы микроэлектроники, конструирования и технологии РЭА" и "Физико-химические процессы технологии РЭА". По указанным дисциплинам оно может быть использовано при проведении практических занятий и выполнении курсовых работ.

I. ОДНОСТОРОННИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

I.1. Механизм химической реакции

В подавляющем большинстве химических реакций не происходит непосредственного превращения исходных реагентов (веществ вступающих в химическое взаимодействие) в продукты реакции. Как правило реакция происходит в несколько стадий. В качестве примера рассмотрим реакцию:



Непосредственное протекание реакции в соответствии с написанным стехиометрическим уравнением требует одновременного соударения пяти молекул, должным образом ориентированных относительно друг друга. Это событие крайне маловероятно. Реально процесс идет как ступенчатое замещение атомов водорода на атомы хлора, в результате чего реакция имеет много стадийный характер. В результате появления промежуточных реакций в ходе реакции образуются промежуточные реагенты, не следующие из стехиометрического уравнения.

Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, носит название механизма химической реакции.

I.2. Скорость химической реакции

Об интенсивности химических реакций можно судить по изменению конструкции исходных реагентов. Среднюю скорость химической реакции в определенном промежутке времени $\Delta \tau$ можно определить в виде:

$$\bar{v} = \pm (\Delta C / \Delta \tau),$$

где ΔC - изменение конструкции реагентов за $\Delta \tau$. (Знак "+" означает, что концентрация увеличивается во времени, а "-" - что она уменьшается; скорость же всегда положительная величина).

Истинная скорость v , т.е. скорость реакции в данный момент времени, выражается производной концентрации по времени:

$$v = \pm (dc/d\tau).$$

Скорость реакции может изменяться во времени, что связано как с изменением концентрации реагентов в ходе реакции, так и условий проведения процесса. (в частности температуры).

В общем случае для химических процессов определяемых выражением



скорость реакции может быть выражена с помощью эквивалентных форм

$$v = -\frac{1}{n_i} \frac{dC_{A_i}}{d\tau} = \frac{1}{m_i} \frac{dC_{B_i}}{d\tau}, \quad (3)$$

Таким образом, скорости реакции по отдельным компонентам оказываются однозначно связанными между собой и скоростью реакции в целом. Аналогичные выражения могут быть написаны и для скорости отдельной стадии химического процесса, поскольку каждая стадия описывается своим стехиометрическим уравнением.

1.3. Константа скорости и порядок реакции

Скорость химической реакции зависит от ряда факторов и прежде всего от мгновенных концентраций исходных реагентов.

Скорость мономолекулярных реакций пропорциональна концентрации реагента:

$$v = -dC/d\tau = +k'C; \quad (4)$$

где k' - константа скорости реакции. Характерными примерами мономолекулярных процессов являются реакции разложения, изомеризации, радиоактивного распада.

Скорость бимолекулярной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций двух реагентов:

$$v = -dC/d\tau = +k''C_1C_2; \quad (5a)$$

где k'' - константа скорости реакции. При условии, что $C_1 = C_2 = C$,

$$v = -dC/d\tau = +k''C^2, \quad (5б)$$

Аналогичным образом для скорости тримолекулярной реакции имеем:

$$V = -dc/d\tau = +k''' C_1 C_2 C_3, \quad (6a)$$

или при выполнении условия: $C_1 = C_2 = C_3 = C$:

$$V = -dc/d\tau = +k''' C^3. \quad (6b)$$

Реакции, в которых участвуют более трех молекул, протекают ступенчато, по стадиям. При этом скорость реакции в целом, определяется скоростью протекания наиболее медленной из стадий.

В общем случае для химического процесса описываемого выражением (2), справедливо выражение

$$V = -dc/d\tau = +\bar{K} \prod C_{A_i}^{n_i} \quad (7)$$

Величину n_i принято называть порядком реакции по реагенту A_i . Сумму порядков реакций по всем реагентам $\sum n_i$ называют порядком реакции. Множитель \bar{K} , показывающий, с какой скоростью идет химический процесс при $C_{A_i} = 1$, называется константой скорости химического процесса.

Степенная зависимость от концентраций реагентов практически всегда выполняется для скорости отдельных стадий. При этом как порядок по отдельному реагенту, так и порядок реакции являются целыми положительными числами (не более трех). На практике, однако, ввиду наблюдения процесса в целом (а не по стадиям) и влияния побочных факторов, в частности каталитического или ингибирующего воздействия стенок реактора и примесей в реагентах, порядок реакции может иметь дробный характер. Более того, имеется ряд реакций у которых скорость не зависит от концентрации реагентов (например, фотохимические), в этом случае реакция имеет нулевой порядок.

1.4. Определение константы скорости реакции

Константы скорости реакций $n = 1; 2; 3$ можно получить путем интегрирования выражений (4), (5), (6):

$$K' = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x} \quad (8a)$$

$$k'' = \begin{cases} \frac{2.303}{t} \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \text{ при } C_1 \neq C_2 \text{ (8б)} \\ \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}, \text{ при } C_1 = C_2 \end{cases} \quad (8в)$$

$$k''' = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right], \text{ при } C_1 = C_2 = C_3 \quad (8г)$$

где: a - начальная концентрация первого реагента;
 b - начальная концентрация второго реагента;
 x - количество вещества (реагента) вступившее в реакцию к моменту времени t от начала процесса.

Следует особо отметить, что константы скорости реакции различного порядка имеют разную размерность, и поэтому их не имеет смысла сопоставлять между собой. Поскольку размерность скорости, независимо от порядка реакции, есть $[c][t]^{-1}$, то размерность константы скорости для реакции первого порядка $[t]^{-1}$, второго порядка $[c]^{-1}[t]^{-1}$, третьего порядка $[c]^{-2}[t]^{-1}$, а в общем случае n -го порядка $[c]^{n-1}[t]^{-1}$.

Концентрация $[c]$ в химической кинетике принято измерять либо в молекулах в л см^3 , либо в молях на литр. Соответственно этому для измерения константы скоростей используются единицы измерения:

константа скорости первого порядка: с^{-1} ;

константа скорости второго порядка, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

константа скорости третьего порядка: $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

(иногда, в практических приложениях, в качестве единиц времени вместо секунд применяется минуты или часы).

1.5. Период половины превращения

В ряде случаев о скорости химических процессов удобно судить по величине периода половины превращения $t_{1/2}$, который выражается временем, в течении которого претерпевает превращение половина исходного реагента. Поскольку при $t_{1/2}$ имеет $x = a/2$, то согласно выражениям (8, а, б) получаем:

$$K' = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \lg 2 \quad (9, a)$$

$$K'' = (a \tau_{1/2})^{-1} \quad (9 б)$$

Отметим, что период половины превращения для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагента, а для реакции второго порядка он обратно пропорционален начальной концентрации. Это обстоятельство используется при определении порядка реакции опытным путем.

В общем случае время полупревращения для реакции порядка связано с начальной концентрацией следующим образом:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{a^{n-1}} \quad (9 в)$$

С помощью периода половины превращения оказывается возможным сопоставление интенсивностей процессов различного порядка, чего нельзя сделать используя константу скорости реакции (см. разд. I.4).

I.6. Примеры решения задач по разделу I

Пример I. Реакция разложения исходного реагента А протекает как реакция первого порядка. Период половины превращения А равен $\tau_{1/2} = 15$ минут. Определить, какое время потребуется для разложения (при тех же условиях) 99% А.

Решение. Используя выражение (9а) вычисляем константу скорости разложения исходного реагента:

$$K = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \lg 2 = 7,702 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Из формулы (8а) определяем время за которое разложится 99% реагента А:

$$\tau = \frac{2,303}{K'} \lg \frac{a}{a-x},$$

$$a = 100\% ; a-x = 100-99=1\% ,$$

$$\tau = \frac{2,303}{7,702 \cdot 10^{-4}} \lg \frac{100}{1} = 5980 \text{ с}$$

Пример 2. Константа скорости реакции между реагентами А и В равна $3,97 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с. Определить время, необходимое для 90% превращения А, если смешать 1 л 0,05 н. раствора А с: 1) 1 л н. раствора В; 2) 1 л 0,1 н. раствора В.

Решение 1. Рассматриваемая реакция является реакцией второго порядка. В первом случае концентрации А и В равны и можно воспользоваться выражением (85)

$$k'' = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}, \quad \text{откуда} \quad \tau = \frac{1}{k''} \frac{x}{a(a-x)}$$

Общий объем смеси 2 л, поэтому концентрация реагента А (и В) уменьшится в два раза:

$$a = 0,025 \text{ моль/л}; \quad x = a \cdot 0,9 = 0,0225 \text{ моль/л}.$$

(При определении x учитывается разбавление в два раза и глубина протекания реакции равная 90%).

$$\tau = \frac{1}{3,97 \cdot 10^{-2}} \frac{0,0225}{0,025(0,025 - 0,0225)} = 9,07 \cdot 10^2 \text{ с}$$

Решение 2. Во втором случае концентрации реагентов А и В неодинаковы, поэтому необходимо использовать выражение (86):

$$k'' = \frac{2,303}{\tau} \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Если a - начальная концентрация А, а b - начальная концентрация В, то:

$$a = 0,5 \cdot 0,05 = 0,025 \text{ моль/л};$$

$$b = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/л};$$

$$x = 0,0225 \text{ моль/л}.$$

Подставляя полученные исходные данные в выражение

$$\tau = \frac{2,303}{k''} \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = 1719 \text{ с}$$

1.7. Задачи к разделу I

I. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций $2A + B \rightleftharpoons 2C$ при увеличении давления газообразных реагентов и продукта в три раза?

2. В растворе, содержащем 1 моль реагента А и 2 моль реагента В, протекает реакция по уравнению $A + 2B \rightleftharpoons C + 2D$. Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции, после того как прореагирует 0,5 моль А?

3. Реакция между реагентами А и В протекает по уравнению $A + 2B = C$. Концентрация вещества А равна 1,5 моль/л, В - 3 моль/л. Константа скорости реакции равна $6,66 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Вычислить скорость химической реакции в начальный момент времени и по истечении времени, когда прореагирует 75% А.

4. Определить порядок реакции $2A \rightarrow B + C$, если в одном случае давление при неизменном объеме за 30 минут уменьшилось с $1,049 \cdot 10^5$ до $9,24 \cdot 10^4$ Па, а в другом за тот же промежуток времени с $7,14 \cdot 10^4$ до $6,24 \cdot 10^4$ Па.

5. Промежуток времени, за которое радий распадается на 90% составляет 608 с. Определить период полураспада и константу скорости распада вещества.

6. Через какое время активность актиния составит 40% от первоначальной, если период полураспада составляет 2166 с.

7. В реакции с участием реагентов А и В, взятых в концентрациях 0,1 м и за 1 час образовалось 20% вещества С. (При 100% будет иметь место полное преобразование реагентов А и В). Определить константу скорости реакции и время, необходимое для превращения 99% исходных реагентов.

8. Разложение перекиси водорода в водном растворе подчиняется закону мономолекулярной реакции. Константа скорости этой реакции $0,0508 \text{ мин}^{-1}$. Определить время, за которое перекись водорода распадется на 50 и 99,9%.

9. При протекании реакции $A + B \rightarrow C$ уменьшается электропроводность системы, ввиду уменьшения концентрации реагента А. Начальные концентрации реагентов А и В одинаковы и составляют 1 моль/л. Предполагая линейную зависимость между концентрацией реагента А и электропроводностью системы, и используя данные таблицы:

Время, с	0	2,5	40	90	990
Электропроводность, Ом ⁻¹	100	80	20	10	1

определить константу скорости химической реакции и период половины превращения.

10. В процессе эксплуатации конденсатора происходит деструкция (разложение) полимерного диэлектрика по мономолекулярному механизму. Предполагая линейную зависимость между концентрацией исходных реагентов (полимерного диэлектрика) и емкостью конденсатора, определить срок службы конденсатора, соответствующий относительному изменению емкости 10^{-2} , если константа скорости разложения равна $1,16 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$.

11. Типовой технологический процесс предполагает глубину химического превращения 99%. В целях повышения качества изделия решено повысить этот показатель до 99,9%. Во сколько раз возрастет стоимость технологической операции, если учесть, что химический процесс является мономолекулярным и период его половины превращения равен 500 с. (Принять, что стоимость операции пропорциональна ее длительности). Определить длительность процесса при улучшенной технологии.

12. В результате разгерметизации корпуса толстопленочной микросхемы парциальное давление кислорода возросло в $6,7 \cdot 10^3$ раз. Оценить ожидаемое увеличение инденсивности процессов окисления тонкопленочных элементов, при различных механизмах протекания химического процесса.

13. При изменении начальной концентрации реагента А в реакции $A \rightarrow B$ от 0,51 моль/л до 1,03 моль/л период полупревращения снизится от 150 до 75 с. Каковы порядок и константа скорости реакции.

14. Реагенты А и В участвуют в бимолекулярной реакции. Ниже приведены концентрации А в разные моменты времени

$10^4 \cdot A$, моль/л	10,00	7,94	6,31	5,01
Время, мин	0	10	20	30

Начальная концентрация $[B] = 2,5$ моль/л. Определить константу скорости реакции.

15. Для разложения исходного реагента на нагретой поверхности вольфрама получены данные:

Начальное давление, мм.рт.ст.	65	105	150	185
Время полупревращения, с	290	460	670	820

Определить порядок реакции.

2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

2.1. Температурный коэффициент скорости реакции

Скорость химического процесса, как правило, резко возрастает с увеличением температуры. У большинства гомогенных реакций при повышении температуры на 10°C скорость возрастает в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа). Из выражения (7) следует, что увеличение скорости реакции при повышении температуры связано с возрастанием константы скорости реакции, поскольку концентрации исходных реагентов при этом меняются незначительно.

В первом приближении, зависимость скорости реакции от температуры характеризуют величиной температурного коэффициента, определяемого соотношением

$$\gamma = v(T+10)/v(T) = K(T+10)/K(T) \quad (10)$$

где K - константы скорости при температурах $T+10$ и T .

На основании (10) можно записать, что для произвольно принятых значений температур T_1 и T_2 выполняется условие

$$K_{T_2}/K_{T_1} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (11)$$

Логарифмируя (11) получим:

$$\lg(K_{T_2}/K_{T_1}) = \frac{T_2-T_1}{10} \lg \gamma \quad (12)$$

Выражение (12) широко используется на практике при проведении оценочных расчетов параметров технологических процессов.

2.2. Энергия активации химического процесса

Более точная зависимость константы скорости (a , следовательно, и скорости реакции) от температуры может быть получена, учитывая активационный характер химического процесса. Согласно этому подходу, из всей совокупности взаимодействующих частиц только те из них способны реализовать химическое взаимодейст-

вие, энергия относительного движения которых превосходит определенное значение энергетического барьера E_a - энергию активации химического процесса. Количество таких частиц определяется методами статистической физики:

$$n_{E > E_a} \approx n_0 e^{-E_a/RT},$$

где $n_{E > E_a}$ - количество частиц, способных преодолеть энергетический барьер E_a ; n_0 - полное количество частиц; R - постоянная Больцмана.

С учетом вышеизложенного, температурная зависимость константы скорости выражается в виде:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (13)$$

где k_0 - параметр, не зависящий от температуры.

В соответствии с (7) и (13) для скорости химического процесса получаем (уравнение Аррениуса):

$$v = v_0 \exp(-E_a/RT), \quad (14)$$

где $v_0 = k_0 \prod C_{A_i}^{n_i}$.

Относительное увеличение скорости процесса удобно характеризовать величиной

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (15)$$

Параметр E_a в случае простых (одностадийных) процессов, показывает, какой минимальной энергией (в расчете на 1 моль) должны обладать частицы, вступившие в химическое взаимодействие. В случае сложных (многостадийных) реакций параметр E_a не имеет столь наглядного физического смысла и является совокупной характеристикой отдельных стадий процесса. В этом случае его называют эффективной энергией активации.

2.3. Определение энергии активации химического процесса на основании экспериментальных данных

Для нахождения энергии активации принято проводить измерение константы скорости химического процесса не менее чем при четырех

температурах. (В ходе реакции концентрации изменяются, а следовательно, изменяется и скорость реакции. Поэтому все значения скоростей нужно брать при одной и той же глубине превращения. К примеру, сопоставлять начальные скорости или скорости в момент 50% превращения). При этом, если справедливо выражение (13), то $\lg K$ является линейной функцией от T^{-1} . Поэтому график функции $\lg K = f(T^{-1})$ является прямой линией. Энергия активации определяется по наклону этой прямой:

$$E_a = 4,57 \beta | \text{tg } \alpha |, \quad (16)$$

где β - отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат. В этом же приближении (линейном) энергия активации может быть определена по двум значениям константы скорости реакции

$$E_a = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg(K_{T_2}/K_{T_1}). \quad (17)$$

В сложных реакциях, как отмечалось в разд.2.2, необходимо использовать эффективную энергию активации, которая может быть функцией температуры, (т.е. зависимости $\lg K = f(T^{-1})$ является нелинейной. Поэтому в этом случае $E_a(T)$ принято определять из выражения:

$$E_a(T) = 2,303RT^2(d \lg K / dT) \quad (18)$$

(Представляется очевидным, что если энергия активации не зависит от температуры, то выражения (18) и (13) являются эквивалентными).

2.4. Примеры решения задач по разделу 2

Пример I. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить, при какой температуре реакция закончится за 25 минут, если при 20°C на это требуется 120 минут. Принять $\gamma = 3$.

Решение. Между константами скоростей и временем завершения реакций (при фиксированных глубинах превращений) существует обратно пропорциональная зависимость

$$K_{T_2}/K_{T_1} = \tau_1/\tau_2$$

Учитывая выражение (12), получаем:

$$\lg(\tau_1/\tau_2) = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma,$$

или

$$T_2 = \frac{10 \lg(\tau_1/\tau_2)}{\lg \gamma} + T_1 = 307 \text{ К.}$$

Пример 2. Вычислить, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакций возросла в 80 раз? Принять $\gamma = 3$.

Решение. Используем выражение (12), из которого следует:

$$T_2 - T_1 = \frac{10}{\lg \gamma} \lg(K_{T_2}/K_{T_1}) = 40 \text{ К,}$$

где $K_{T_2}/K_{T_1} = 80$

Пример 3. Для одной из реакций определены константы скорости: $6,70 \cdot 10^{-3}$ (при 716 К) и $6,85 \cdot 10^{-2}$ (при 770 К). Определить константу скорости реакции при 781 К, предполагая линейный характер зависимости $\lg K = f(T^{-1})$.

Решение. Используя выражение (17), по двум известным значениям константы скорости определяем величину энергии активации

$$E_a = 197400 \text{ Дж/моль}$$

Рассчитаем константу скорости реакции при $T = 781$ К. Для этого воспользуемся выражением (17) и значением константы скорости при

$T = 770$ К:

$$2,303 \lg \frac{K_{T_3}}{K_{T_2}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right),$$

где: $T_3 = 781 \text{ К}; T_2 = 770 \text{ К}$.

После элементарных преобразований имеем:

$$\lg K_{T_3} = \frac{E_a}{2,303R} \frac{T_3 - T_2}{T_3 T_2} + \lg K_{T_2} = 1,0247,$$

или $K_{T_3} = 0,1059$:

Пример 4. Для некоторого химического процесса экспериментально обнаружено, что $\ln K = a - bT^{-2}$. Определить температурную зависимость энергии активации.

Решение. Воспользовавшись выражением (18), получим:

$$E_a = 2,303Rb$$

2.5. Задачи по разделу 2

1. Вычислить, на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 и 100 раз, если $\gamma = 3$.

2. Во сколько раз увеличится время, необходимое для завершения реакции, если понизить температуру на 45°C ? Принять $\gamma = 3$.

3. На основании приведенных табличных данных:

$t, ^{\circ}\text{C}$	25	40	50	55
$k \cdot 10^3$	9,67	73,4	268	491

вычислить температурный коэффициент скорости реакции в интервалах температур: 25-40; 40-50; 50-55 $^{\circ}\text{C}$.

4. Константа скорости химического процесса составляет: 2,37 (при $9,4^{\circ}\text{C}$); 3,204 (при $14,4^{\circ}\text{C}$). Определить температурный коэффициент скорости реакции и энергию активации процесса.

5. Воспользовавшись условиями задачи 2.4, определить, при какой температуре константа скорости будет равна 15.

6. Химический процесс протекает по молекулярному механизму. Период половины превращения при $378,5^{\circ}\text{C}$ составляет 363 минуты. Определить константу скорости реакции при 450°C , если энергия активации равна 217 кДж/моль.

7. При 150°C реакция заканчивается за 16 минут. Приняв $\gamma = 2,5$, вычислить, через какое время закончилась бы эта реакция при 180 и 130°C .

8. Константа скорости разложения органической кислоты в водном растворе составляет $7,92 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (при 20°C) и $9,60 \cdot 10^{-3}$ (при 40°C). Определить период половины превращения при 30°C , если реакция протекает по закону первого порядка.

9. Процесс разложения исходного реагента в воде является реакцией первого порядка. Константы скорости реакции при 24,7 и 30°C соответственно равны $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $2,17 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Вычислить константу скорости при 35°C и время, в течение которого распадется 99,9% исходного реагента.

10. Длительность полупроводникового прибора при эксплуатации в нормальных условиях (20°C) составляет $5 \cdot 10^9$ с. Определить срок службы прибора при температуре 175°C , если известно, что лимитирующим процессом является химическое взаимодействие первого порядка с энергией активации 250 кДж/моль.

11. Ввиду нестабильности технологического процесса изготовления

МДП транзистора энергия активации разложения диэлектрика (затвора) заключена в интервале значений 480-540 кДж/моль. Определить относительный разброс долговечности транзисторов $\Delta\tau/\tau_{mix}$, где τ_{mix} - долговечность при $E_a = 540$ кДж/моль, при температуре эксплуатации 150°C.

12. Температурная зависимость константы скорости химического процесса имеет вид: $\ln k = a - b/T^2$. Определить температурную зависимость энергии активации.

13. Уравнения Аррениуса для скоростей реакции двух процессов имеют вид:

$$K_1 = 10^{13,2} \exp\left(-\frac{195 \text{ кДж/моль}}{RT}\right);$$

$$K_2 = 10^{14,4} \exp\left(-\frac{180 \text{ кДж/моль}}{RT}\right).$$

Определить температуру при которой константы скорости равны.

14. В некоторой реакции константы скорости при 35°C вдвое больше, чем при 25°C. Вычислить энергию активации химического процесса.

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Константа химического равновесия

Строго говоря, все химические процессы являются обратимыми. Поэтому наряду с прямым процессом в системе протекает и обратный процесс, приводящий к образованию исходного реагента. Рассмотрим гомогенную реакцию, описываемую выражением (2).

Скорость прямой реакции по мере ее протекания будет уменьшаться, ввиду уменьшения концентрации исходных реагентов. Скорость обратной реакции будет возрастать ввиду возрастания концентрации продукта реакции. В конечном итоге наступит состояние, при котором скорости прямой реакции

$$v^+ = K^+ \prod C_{A_i}^{n_i},$$

станет равной скорости обратной реакции

$$v^- = K^- \prod C_{B_i}^{m_i}$$

Состояние, характеризуемое условием $v^+ = v^-$, называется химическим равновесием, и наблюдается при строго определенном соотношении концентраций реагентов и продуктов реакции

$$K = \frac{K^+}{K^-} = \frac{\prod \bar{c}_{A_i}^{n_i}}{\prod \bar{c}_{B_i}^{m_i}} \quad (19a)$$

(Черточка над концентрациями означает, что в данном случае речь идет о равновесных концентрациях). Величина K , определяемая выражением (19), называется константой равновесия.

В случае газофазных реакций вместо равновесных концентраций можно использовать парциальное давление газов в смеси. При этом константа равновесия представляется в виде

$$K_p = \frac{\prod p_{A_i}^{n_i}}{\prod p_{B_i}^{m_i}} \quad (19b)$$

Если же концентрации реагентов выражены в молярных долях (%), а газов - в объемных долях (%), то константа равновесия имеет вид

$$K_N = \frac{\prod N_{A_i}^{n_i}}{\prod N_{B_i}^{m_i}} \quad (19в)$$

Между различными формами представления константы равновесия имеется однозначная взаимосвязь

$$K_p = K(RT)^{\sum(m_i - n_i)}; \quad (20a)$$

$$K_p = K_N \left(\frac{RT}{V} \right)^{\sum(m_i - n_i)}, \quad (20б)$$

где суммирование проводится по всем стехиометрическим коэффициентам рассматриваемого процесса. Согласно выражениям (20) следует, что если при реакции изменение числа молей газов не происходит, т.е. $\sum(m_i - n_i) = 0$, то $K = K_p = K_N$.

Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ в выражения для констант равновесия вводятся только равновесные концентрации или парциальные давления газообразных веществ (парциальные давления или концентрации паров собственно жидких или твердых фаз не учитываются). Вычисленные таким образом константы равновесия обозначаются K , K_p , K_N .

3.1. Температурная зависимость константы равновесия

Поскольку энергии активации прямой и обратной реакций различны, то изменение температуры приводит к сдвигу химического равновесия. Направление сдвига можно определить на основании принципа Ле Шателье: если на равновесную систему воздействовать извне, то в системе усиливается тот процесс, который будет противодействовать внешнему возмущению.

В соответствии с этим принципом имеем:

увеличение концентрации исходного реагента усиливает прямой процесс и наоборот;

повышение температуры ускоряет реакции, идущие с поглощением тепла (эндотермические);

понижение температуры ускоряет реакции, идущие с выделением тепла (экзотермические);

повышение давления активизирует газовые реакции, сопровождаемые уменьшением числа молей газов.

Зависимость константы химического равновесия от температуры выражается уравнением изохоры

$$d \ln K / dT = -Q_v / RT^2, \quad (21a)$$

и изобары реакции

$$d \ln K_p / dT = -Q_p / RT^2, \quad (21б)$$

где K и K_p - константы равновесия, вычисленные соответственно по равновесным концентрациям и парциальным давлениям реагирующих веществ; Q_v и Q_p - изохорный и изобарный тепловые эффекты.

Пренебрегая температурной зависимостью тепловых эффектов (что допустимо при малых интервалах температур) после интегрирования выражений (21) получаем:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (22a)$$

$$\lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{Q_p}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (22б)$$

Расчеты по выражениям (22) тем точнее, чем уже температурный интервал $T_2 - T_1$.

3.3. Равновесие процессов диссоциации и ассоциации

Под диссоциацией понимается распад одной частицы на несколько частиц; ассоциацией называют обратный процесс объединения нескольких частиц в одну. В общем случае уравнения процессов ассоциации и диссоциации можно представить в виде: $AB \rightleftharpoons A + B$ (в частных случаях А и В могут совпадать). Число ассоциирующих частиц не обязательно равно двум, однако, в этом случае имеет многостадийный характер. Константа равновесия процесса

$$K_{дисс} = C_A C_B / C_{AB} \quad (23a)$$

называется константой диссоциации.

Обратная ей величина

$$K_{асс} = C_{AB} / C_A C_B \quad (23b)$$

называется константой ассоциации.

В ряде случаев процесс диссоциации характеризуют степенью диссоциации, т.е. долей распавшихся частиц. Если в систему вводились только частицы АВ или в одинаковых количества А и В, то $C_A = C_B$. В этом случае начальные концентрации АВ или А и В, обозначаемые C_0 равны:

$$C_0 = C_A + C_{AB} = C_B + C_{AB}$$

и степень диссоциации d выражается в виде:

$$d = \frac{C_A}{C_0} = \frac{C_B}{C_0} \quad (24)$$

Отсюда следует

$$C_A = C_B = C_0 d; \quad C_{AB} = C_0 (1-d)$$

Выражения константы диссоциации (23a) можно представить в виде:

$$K_{дисс} = C_0 d^2 / (1-d) \quad (25)$$

Решая квадратное уравнение (25) получим:

$$\alpha = -\frac{K_{\text{дисс}}}{2C_0} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{дисс}}}{2C_0}\right)^2 + \frac{K_{\text{дисс}}}{C_0}} \quad (26)$$

Величину $(1-\alpha)$ по аналогии называют степенью ассоциации.

Из (25) следует, что $\alpha \rightarrow 1$ при $K_{\text{дисс}}/C_0 \rightarrow \infty$, т.е. диссоциация происходит тем полнее, чем выше константа диссоциации и ниже концентрация.

3.4. Примеры решения задач по разделу 3

Пример 1. Равновесная смесь реагентов и продуктов реакции $A + B \rightleftharpoons 2C$ содержит 5,64 моль C, 0,12 моль B и 5,28 моль A. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации A и B, если реакция происходит в замкнутом объеме.

Решение. Согласно (19а) $K = C_{\text{AB}}^2 / C_{\text{A}} C_{\text{B}}$. Поскольку реакции протекают без изменения объема, то значение константы равновесия будет одинаково при всех способах выражения равновесных концентраций. Поэтому вместо концентраций можно использовать число молей вещества.

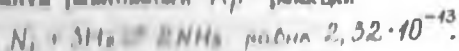
$$K = 5,64 / (0,12 \cdot 5,28) = 50,19$$

Определим исходные концентрации A и B. Для этого учтем, что для образования 2 молей AB требуется по 1 моль реагентов A и B. Следовательно прореагирует 5,64/2 моль A и B. Учитывая равновесные концентрации A и B получим:

$$C_{\text{A}} = 5,64/2 + 5,28 = 8,1 \text{ моль}$$

$$C_{\text{B}} = 5,64/2 + 0,12 = 2,94 \text{ моль}$$

Пример 2. Константа равновесия K_p реакции



Определить K .

Решение. Используем выражение (20а). Определим $\sum_i (n_i - n_i^0)$:

$$\sum_i (n_i - n_i^0) = 2 - 1 - 3 = -2$$

Отсюда имеем

$$K = K_p / (RT)^{-2} = 0,224$$

Пример 3. Константа равновесия K_p реакции $\text{Fe} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{FeH}_2$ при $t_1 = 577^\circ\text{C}$ равна $1,149 \cdot 10^3$, а при $t_2 = 777^\circ\text{C} = 2,413 \cdot 10^3$. Вычислить константу равновесия при $t_3 = 700^\circ\text{C}$.

Решение. Используя выражение (22б) по двум приведенным значениям K_p определим среднее значение теплового эффекта в интервале температур 677-777°C.

$$\bar{Q}_p = 2,303 R \frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = 154,6 \text{ кДж/моль}$$

Определим K_{p3} (при 727°C)

$$\lg K_{p3} = \frac{\bar{Q}_p}{2,303 R} \frac{T_1 - T_3}{T_1 T_3} + \lg K_{p1} = 2,4853$$

или $K_{p3} = 3,057 \cdot 10^2$

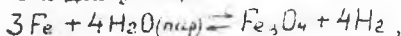
3.5. Задачи к разделу 3

1. Обратимая реакция выражается уравнением $A + B \rightleftharpoons C + D$.

Константа равновесия равна единице. Начальная концентрация А составляет 3 моль/л. Рассчитать количество (%) вещества А, которое подвергается превращению при начальной концентрации В равной 10 моль/л.

2. Константа равновесия K реакции $A + B \rightleftharpoons C$ равна 13,33. Определить значение K_p .

3. Определить константу равновесия K и состав (%) смеси в момент равновесия для реакции



если при 900 К парциальное давление водорода и паров воды соответственно равны 9571 Па и 6571,7 Па.

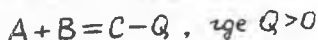
4. Определить состав смеси (%) в момент равновесия для реакции $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$, если при 1000°C имеем $\lg K_p = -0,3979$.

5. Для реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$ (газ) константа равновесия при 900 К равна $2,058 \cdot 10^{-2}$. Определить K для данной реакции при указанной температуре.

6. В каком направлении будет смещаться равновесие реакции $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ при уменьшении объема системы.

7. Можно ли на 100% разложить исходный реагент при его нагревании.

8. Изменением каких факторов можно осуществить сдвиг равновесия вправо у реакции:



9. В состоянии равновесия системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, концентрации реагентов составляет (моль/л):

$$[N_2] = 0,3; [H_2] = 0,9; [NH_3] = 0,4$$

Рассчитать, как изменяется скорость прямой и обратной реакции, при увеличении давления в системе в 5 раз.

Л и т е р а т у р а

1. Звери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций.- М.: Мир, 1978.
2. Бенсон С.В. Термохимическая кинетика.- М.: Мир, 1971.
3. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики.- М.: Высшая школа, 1976.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.- М.: Высшая школа, 1974.
5. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газо-фазных реакций.- М.: Наука, 1974.
6. Робинсон Л., Холбрук К. Мономолекулярные реакции.- М.: Мир, 1975.
7. Семенов Н.И. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958.
8. Мелвин-Хьюз Е. Равновесие и кинетика реакций в растворах.- М.: Химия, 1975.
9. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 1981.
10. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Краткий курс физической химии.- М.: Гостеллургия, 1979.
11. Николаев Л.А. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 1979.
12. Каралетьянец М.Х. Введение в теорию химического процесса.- М.: Высшая школа, 1981.
13. Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии ФЭА.- М.: Высшая школа, 1987.

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Раздел I

1. Упрям. увеличится в 27 раз; Уобр. - в 9 раз.
2. В 8 раз.
3. $\bar{v} = 9 \cdot 10^{-2}$; $\bar{v} = 1,41 \cdot 10^{-3}$.
4. Порядок реакции первый.
5. $\tau_{0,5} = 183$ с; $K = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.
6. $\tau = 2863$ с.
7. $K = 6,94 \cdot 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $\tau = 396$ час.
8. $\tau = 13,6$ мин (50%); $\tau = 135,9$ мин (99,9%).
9. $K = 10^{-1} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$; $\tau_{0,5} = 10$ с.
10. $\tau = 8,64 \cdot 10^6 \text{ с}$.
11. Стоимость возрастет в 1,5 раза.
12. Ожидаемое увеличение интенсивности: $6,7 \cdot 10^3 + 3 \cdot 10^9$ раза.
13. Порядок реакции: 2; $K = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.
14. $K = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.
15. Порядок реакции - нулевой.

Раздел 2

Раздел 3

- | | |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 35,6°C (50 раз); 42°C (100 раз). 2. В 140,3 раза. 3. $\gamma = 3,862$; 3,651; 3,357. 4. $\gamma = 1,84$; $\gamma = 40,66 \text{ кДж/моль}$. 5. $t = 43,1^\circ\text{C}$. 6. $K = 6,03 \text{ с}^{-1}$. 7. $\tau = 61,4$ с; 5998,8 с. 8. $\tau_{0,5} = 24120$ с. 9. $K = 2,505 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $K = 27582$ с. 10. $\tau = 1015$ с. 11. $\Delta\tau/\tau_{\text{max}} = 0,82$. 12. $E_a = 4,6$ 13. $T = 617$ К. 14. $E_a = 52,9 \text{ кДж/моль}$. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Количество А - 76,9%. 2. $K_p = 4,277 \cdot 10^{-6}$. 3. $K = 4,495$; состав:
 H_2 - 59,29%; $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$ - 40,71%. 4. Состав: CO_2 - 28,58%;
 CO - 71,42%. 5. $K = 56,30$. |
|---|--|