Контрольная №1. (2024) Предварительный вариант для подготовки.

Задача №1

Молекулы А могут испытывать два мономолекулярных превращения:

$$A \xrightarrow{k_1} B \;\; и \;\; A \xrightarrow{k_2} C$$

Среднее время жизни молекул в реакции (1) в 1.2 раза больше, чем время полупревращения в реакции (2).

Если реакции (1) и (2) проходят параллельно, какая из двух будет лимитирующей стадией? Объясните.

Решение.

$$\frac{1}{k_1} : \frac{\ln 2}{k_2} = 1,2; \qquad \frac{k_2}{\ln 2 \times k_1} = 1,2; \quad \frac{k_2}{k_1} = 0,83$$

Отношение констант k_2/k_1 =0,83. В параллельной реакции лимитирует более быстрая стадия. Следовательно, лимитирующая стадия – первая. Однако, отношение констант скорости близко к единице. Лимитирующей стадии здесь не будет!

Задача №2

Для необратимой реакции первого порядка время полупревращения составило 30 суток. Даны параметры уравнения Аррениуса, E_A = 104,6 кДж/моль и A = 5×10^{13} с. При какой температуре проводилась реакция?

Решение.

Сначала рассчитываем константу скорости, а затем, пользуясь интегральной формой уравнения Аррениуса определяем температуру:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 2,6\times10^{-7} сек^{-1} = A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} = 5\times10^{13} \times e^{-\frac{104600}{8,314\times T}} сек^{-1};$$

$$0,52\times10^{-20} = e^{-\frac{104600}{8,314\times T}}; -46,7 = -12581/T;$$ T=12581:46,7=269K

Задача №3

Реакция между водородом и хлором, $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, происходит по неразветвленному цепному механизму. Зарождение цепи – термическая реакция: $Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$.

В присутствии небольших количеств кислорода обрыв цепи происходит по реакции $Cl + O_2 + M \rightarrow ClO_2 + M$. Используя разумные приближения, выведите кинетическое уравнение для скорости образования хлороводорода. На участке развития цепи ограничьтесь одним звеном. Определите порядки по веществам. Выразите опытную энергию активации через энергии активации отдельных стадий.

<u>Решение</u>.

Механизм:

$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} Cl + Cl$$

$$Cl + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H$$

$$H + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl$$

$$Cl + O_2 + M \xrightarrow{k_4} ClO_2 + M$$

Реакции (2) и (3) – одно звено.

Используем условие квазистационарности для *H* и *Cl*:

$$\frac{d[H]}{dt} = r_2 - r_3 = k_2[Cl][H_2] - k_3[Cl_2][H] = 0; [H] = \frac{k_2[Cl][H_2]}{k_3[Cl_2]}$$

$$\frac{d[Cl]}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 = r_1 - r_4 = k_1[Cl_2] - k_4[Cl][O_2][M] = 0$$

$$[Cl] = \frac{k_1[Cl_2]}{k_4[O_2][M]}; \quad [H] = \frac{k_1 k_2[H_2][Cl_2]}{k_4 k_3[Cl_2][O_2][M]} = \frac{k_1 k_2[H_2]}{k_4 k_3[O_2][M]}$$

Скорость образования *HCl*:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \frac{k_1[Cl_2]}{k_4[O_2][M]}[H_2] + k_3 \frac{k_2 k_1[Cl_2][H_2]}{k_3 k_4[O_2][M]} = 2k_2 \frac{k_1[Cl_2]}{k_4[O_2][M]}[H_2]$$

Порядки реакции: 1 по H_2 и Cl_2, и -1 по O_2. Суммарный порядок – единица.

Эффективная энергия активации $E_{р-ции} = E_1 + E_2 - E_4$.

Задача №4

В заданных условиях в реакторе объёма $V = 1$ м^3 протекает необратимая реакция 1го порядка вида $A_{(ж)} \rightarrow$ продукты. Константа скорости в условиях проведения реакции равна 0,005 с$^{-1}$. В каком случае – в режиме идеального вытеснения (РИВ) или режиме идеального смешения (РИС) – потребуется меньшая скорость подачи жидкого сырья, чтобы степень превращения А на выходе из реактора составила 20%? Ответ подтвердите расчётами объёмов в обоих случаях.

<u>Решение</u>.

Для реакции 1го порядка в РИВ имеем:

$$[A]_L = [A]_0 \cdot e^{-k\tau} = [A]_0 \cdot e^{-k\frac{V}{v}}; \quad y = \frac{[A]_0 - [A]_L}{[A]_0} = 0{,}2 \Leftrightarrow [A]_L = [A]_0 \cdot (1-y) = 0{,}8 \cdot [A]_0$$

Тогда объёмную скорость подачи $v_{РИВ}$ определяем следующим образом:

$$k\frac{V}{v} = \ln\frac{[A]_0}{[A]_L} = \ln\frac{1}{0{,}8} \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{kV}{\ln 1{,}25} = \frac{0{,}005 \cdot 1}{\ln 1{,}25} \approx 0{,}022\ м^3/с.$$

Для реакции 1го порядка в РИС имеем:

$$[A]_{ст} = \frac{[A]_0}{1+k_1\tau_1} = \frac{[A]_0}{1+\frac{k_1 V}{v}}; \quad y = \frac{[A]_0 - [A]_{ст}}{[A]_0} = 0{,}2 \Leftrightarrow [A]_{ст} = [A]_0 \cdot (1-y) = 0{,}8 \cdot [A]_0 .$$

Тогда объёмную скорость подачи $v_{РИС}$ определяем следующим образом:

$$\frac{[A]_{ст}}{[A]_0} = 1 - y = \frac{1}{1+k_1\tau_1} \quad \Leftrightarrow \quad 1 + k_1\tau_1 = \frac{1}{1-y} \quad \Leftrightarrow \quad \tau_1 = \frac{y}{k_1(1-y)} = \frac{V}{v} \quad \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \quad v = \frac{k_1(1-y)}{y} \cdot V = \frac{0{,}005 \cdot (1-0{,}2)}{0{,}2} \cdot 1 = 0{,}02\ м^3/с.$$

Из-за постоянного объёма скорость подачи вещества и время его пребывания в реакторе обратно пропорциональны, т.е. чем выше скорость, тем меньше время и, как следствие, меньше глубина превращения вещества. Полагая известным, что реакция 1го порядка за один и тот же промежуток времени протекает более эффективно в режиме РИВ, чем в режиме РИС, то в режиме РИС объёмная скорость подачи должна быть ниже.

Задача №5

В закрытой системе происходит автокаталитическая реакция второго порядка

$A + B \rightarrow 2B$

В распоряжении исследователя есть фрагменты кинетической кривой для реагента В при различных температурах. Начальные концентрации [А] и [В] неизвестны, но они были одинаковыми при всех температурах. На всех фрагментах видна точка перегиба. Предложите метод определения энергии активации реакции из полученных данных. Объясните своё решение.

Решение.

Кинетическая кривая для автокаталитической реакции описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \{[A_0] - x\} \times \{[B_0] + x\}$$

и интегральным уравнением

$$\frac{1}{[A_0]+[B_0]} \left\{ \ln \frac{[B_0]+x}{[A_0]-x} - \ln \frac{[B_0]}{[A_0]} \right\} = kt \qquad (1)$$

На всех кривых есть точка перегиба.

$$\begin{gathered} \frac{d[B]}{dt} = k_1 \{[A_0] - x\} \times \{[B_0] + x\} = \\ k_1[A_0][B_0] - k_1 \{[A_0] - [B_0]\} x - k_1 x^2 + k_2[A_0] - k_2 x \\ \frac{d^2x}{dt^2} = \left\{ -k_1 \{[A_0] - [B_0]\} - 2k_1 x - k_2 \right\} \frac{dx}{dt} \\ x = \frac{k_1 \{[A_0] - [B_0]\}}{2k_1} = \frac{\{[A_0] - [B_0]\}}{2} \end{gathered} \qquad (2)$$

В точке перегиба

$$x = \frac{[A_0] - [B_0]}{2} \qquad (3)$$

Из соотношения (1) и (3) следует, что в точке перегиба

$$\frac{\ln \frac{[A_0]}{[B_0]}}{[A_0]+[B_0]} = kt_{перег.} \qquad (4)$$

Поскольку по условию задачи начальные концентрации при всех температурах одинаковы, можно записать

$$kt_{перег.} = const \text{ и } \frac{d \ln k}{dT} = -\frac{d \ln t_{перег.}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \qquad (5)$$

и

$$\ln t_{перег.} = -\frac{E_A}{RT} + const^* \qquad (6)$$

Таким образом, для определения энергии активации не нужно знать величины начальных концентраций. Достаточно знать, что они были одинаковыми во всех опытах и использовать линейную зависимость (6).