

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КУРСОВАЯ РАБОТА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ
«Определение кинетических и
термодинамических параметров
гомогенной реакции»**



Донецк – 2017

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КУРСОВАЯ РАБОТА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ
«Определение кинетических и термодинамических
параметров гомогенной реакции»**

(задания и методические указания)

Рассмотрено:
на заседании кафедры общей химии
протокол № 9 от 12 мая 2017 г.

Утверждено:
на заседании учебно-издательского
совета ДОННТУ
протокол № 4 от 19 мая 2017 г.

Донецк
ДОННТУ
2017

УДК 54 (071)

Курсовая работа по общей химии / Сост. : В. В. Приседский, Е. И. Волкова ; под ред. В. В. Приседского. – Донецк : ДОННТУ, 2017. – 49 с.

Рецензенты :

Бутузова Л. Ф. – д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химическая технология топлива» ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»;

Зубцова Т. И. – к.х.н., доцент кафедры физической и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет

Методические указания включают индивидуальные задания и пример выполнения курсовой работы по общей химии. Целью работы является закрепление знаний по общим закономерностям протекания химических реакций и развитие навыков их практического применения. По исходным экспериментальным данным необходимо рассчитать основные термодинамические и кинетические параметры гомогенной реакции. Формат курсовой работы моделирует инженерную деятельность на важной стадии научно-производственного цикла – разработке исходных данных для проектирования химических производств.

Составители: Приседский В.В., д.х.н., профессор
Волкова Е.И., доцент

УДК 54 (071)

© ГОУ ВПО «Донецкий национальный
технический университет», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные этапы выполнения курсовой работы	4
1. Задание на курсовую работу	4
2. Порядок выполнения работы	4
3. Дополнительные указания к выполнению курсовой работы	5
3.1. Расчет концентраций веществ в реакционной смеси	5
3.2. Расчет парциальных давлений газов в реакционной смеси	7
3.3. К определению порядка реакции	8
3.4. Расчеты термодинамических параметров реакции по температурной зависимости константы равновесия	8
4. Пример выполнения курсовой работы «Определение кинетических и термодинамических параметров гомогенной реакции»	10
4.1. Расчет концентраций продукта	11
4.2. Построение кинетических кривых	12
4.3. Определение порядка реакции	13
4.4. Расчет констант скорости и определение параметров уравнения Аррениуса	16
4.5. Расчет констант равновесия	18
4.6. Определение термодинамических параметров реакции	20
4.7. Выводы	22
5. Варианты исходных данных для курсовой работы	23
6. Основные термодинамические и кинетические параметры изучаемых реакций	48

Основные этапы выполнения курсовой работы

1. Задание на курсовую работу

Исходными данными для Вашей курсовой работы являются результаты экспериментального изучения изотермической кинетики и равновесий реакции, протекающей при постоянном давлении в газовой фазе (см. раздел 5). Необходимо провести обработку экспериментальных данных и рассчитать: неизвестные концентрации исходных веществ и продуктов в реакционной смеси; порядок реакции; энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; константы равновесия при указанных температурах; изменения энтальпии и энтропии в реакции (допуская, что можно пренебречь их зависимостью от температуры).

2. Порядок выполнения работы

1. Рассчитайте концентрации веществ в реакционной смеси в указанные моменты времени.

2. Постройте на графике кинетические кривые — зависимости концентраций реагентов и продуктов от времени.

3. Выбрав одну из температур, определите графически скорость реакции в начальный момент времени, а также не менее чем в четырех других моментах времени. Найдите порядок реакции из наклона экспериментальной зависимости скорости v от концентрации c в координатах $\lg v - \lg c$. Проанализируйте, относится ли найденное значение к общему порядку реакции или к порядку по одному из реагентов. Оцените погрешность определения.

4. Определите графически начальные скорости в опытах при других температурах (альтернативно, можно определить скорости при разных температурах и в другой момент времени, но в любом случае Вы должны определить концентрации реагентов в этот момент). Рассчитайте константы скорости k .

5. Нанесите полученные данные на аррениусовский график $\lg k - 10^3/T$, определите графически величину энергии активации и рассчитайте предэкспоненциальный множитель.

6. Рассчитайте величины констант равновесия при разных температурах. Что можно сказать о различии K_p и K_c в этом случае?

7. Постройте на графике температурную зависимость константы равновесия в координатах $\lg K_p - 10^3/T$ и определите термодинамические параметры реакции: изменение энтальпии ΔH и энтропии ΔS . Укажите, сопровождается данная реакция выделением или поглощением тепла, увеличением или снижением беспорядка. Сделайте выводы.

3. Дополнительные указания к выполнению курсовой работы

3.1. Расчет концентраций веществ в реакционной смеси

Расчеты соотношений между концентрациями участников реакции в газовой фазе не составляют затруднений, если в ходе реакции не изменяется число молей газа и, следовательно, при постоянном давлении не изменяется объем. К таким реакциям из рассматриваемых в данной работе относятся синтез и разложение йодоводорода:



В этом случае концентрации связаны такими же соотношениями, как и количества веществ (числа молей). Их легко найти из стехиометрии реакции. Например, соотношения между молярными концентрациями участников реакции (2) в текущий момент ее протекания выглядят следующим образом:



при $\tau = 0$ $c(0)$ — —

при $\tau > 0$ c $\frac{1}{2}[c(0) - c]$ $\frac{1}{2}[c(0) - c]$

Когда в ходе реакции изменяется число молей газообразных веществ, необходимо учитывать изменение не только количеств веществ, но и объема реакционной системы.

Вычисления можно расположить по такой схеме (α – степень превращения исходного вещества, $0 \leq \alpha \leq 1$):



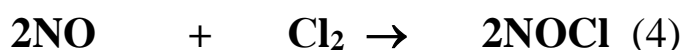
начальное число молей, моль	n_0	—	—
начальный объем, л	V_0		
число молей n в текущий момент реакции, моль	$(1 - \alpha)n_0$	αn_0	$\alpha n_0/2$
суммарное число молей, моль	$(1 - \alpha)n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0/2 = (1 + 1/2\alpha)n_0$		
текущий объем V , л (при $P = \text{const}$)	$V_0 \cdot (1 + 1/2\alpha)$		
начальная концентрация $c_0 = n_0/V_0$, моль/л	c_0	—	—
текущие концентрации $c = n/V$, моль/л	$\frac{(1 - \alpha)}{(1 + 1/2\alpha)} \cdot c_0$	$\frac{\alpha}{(1 + 1/2\alpha)} \cdot c_0$	$\frac{\alpha}{2(1 + 1/2\alpha)} \cdot c_0$
или:	c	$\frac{2}{3}(c_0 - c)$	$\frac{1}{3}(c_0 - c)$

Заметив, что

$$c_0 - c = c_0 - \frac{(1 - \alpha)}{(1 + 1/2\alpha)} \cdot c_0 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha}{(1 + 1/2\alpha)} \cdot c_0$$

нетрудно получить соотношения между текущими концентрациями участников реакции, приведенные в последней строке. Эти соотношения можно использовать для расчета неизвестных концентраций веществ в реакционной смеси по заданным.

Ниже приведены также расчеты соотношений между концентрациями в реакциях (4) и (5).



начальное число молей, моль	$2n_0$	n_0	—
начальный объем, л	V_0		
число молей n в текущий момент реакции, моль	$2n_0 \cdot (1 - \alpha)$	$n_0 \cdot (1 - \alpha)$	$2n_0 \cdot \alpha$
суммарное число молей, моль	$n_0 \cdot (3 - \alpha)$		
полный текущий объем V , л (при $P = \text{const}$)	$V_0 \cdot (3 - \alpha)/3$		
начальная концентрация $c_0 = n_0/V_0$, моль/л	$2c_0$	c_0	—
текущие концентрации $c = n/V$, моль/л	$\frac{6 \cdot (1 - \alpha)}{(3 - \alpha)} \cdot c_0$	$\frac{3 \cdot (1 - \alpha)}{(3 - \alpha)} \cdot c_0$	$\frac{6\alpha}{(3 - \alpha)} \cdot c_0$
или:	$2c$	c	$3(c_0 - c)$

Для реакции (5) получены такие же соотношения, как и для реакции(2), т.к. в этих реакциях одинаково молярное соотношение продуктов, а увеличение в два раза числа молей продуктов по сравнению с исходным веществом компенсируется при расчетах концентраций таким же увеличением общего объема.

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	\rightarrow	C_2H_4	$+$	HBr	(5)
начальное число молей, моль	n_0		–		–	
начальный объем, л	V_0					
число молей n в текущий момент реакции, моль	$(1 - \alpha)n_0$		αn_0		αn_0	
суммарное число молей, моль	$(1 - \alpha)n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha)n_0$					
текущий объем V , л (при $P = \text{const}$)	$V_0 \cdot (1 + \alpha)$					
начальная концентрация $c_0 = n_0/V_0$, моль/л	c_0		–		–	
текущие концентрации $c = n/V$, моль/л	$\frac{(1 - \alpha) \cdot c_0}{(1 + \alpha)}$		$\frac{\alpha \cdot c_0}{(1 + \alpha)}$		$\frac{\alpha \cdot c_0}{(1 + \alpha)}$	
или:	c		$\frac{1}{2}(c_0 - c)$		$\frac{1}{2}(c_0 - c)$	

3.2. Расчет парциальных давлений газов в реакционной смеси

Парциальные давления компонентов газовой смеси при общем давлении P удобно вычислить через их молярные доли или концентрации. Например, для реакции (3):

	2NO_2	\rightarrow	2NO	$+$	O_2	(3)
начальное число молей, моль	n_0		–		–	
число молей n в текущий момент времени, моль	$(1 - \alpha)n_0$		αn_0		$\alpha n_0/2$	
суммарное число молей, моль	$(1 + \frac{1}{2}\alpha)n_0$					
текущие концентрации $c = n/V$, моль/л	$\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)}$		$\frac{\alpha}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)}$		$\frac{\alpha}{2(1 + \frac{1}{2}\alpha)}$	
парциальные давления	$\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)} \cdot P$		$\frac{\alpha}{(1 + \frac{1}{2}\alpha)} \cdot P$		$\frac{\alpha}{2(1 + \frac{1}{2}\alpha)} \cdot P$	

3.3. К определению порядка реакции

По закону действующих масс скорость реакции между двумя веществами А и В: $mA + nB \rightarrow$ (продукты) определяется кинетическим уравнением:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

где a и b – частные порядки реакции по веществам А и В соответственно, которые в общем случае не совпадают с величинами коэффициентов m и n .

Обратите внимание, что изучаемые гомогенные реакции протекают при стехиометрическом соотношении реагентов. Это означает, что концентрации взаимодействующих веществ в каждый момент протекания реакции связаны соотношением: $c_B = (m/n) c_A$. Подставляя его в кинетическое уравнение, получим:

$$v = k \cdot (m/n)^b \cdot c_A^{(a+b)}$$

Таким образом, в указанных условиях показатель степени при концентрации реагента в экспериментально найденном выражении для скорости реакции равен не частному, а общему порядку реакции ($a + b$).

Для определения частного порядка реакции по данному веществу, кинетику необходимо изучать в условиях постоянства концентрации второго реагента. При $c_B = \text{const}$

$$v = k \cdot (\text{const})^b \cdot c_A^a$$

Чаще всего такие условия создают, либо используя подавляющий стехиометрический избыток второго реагента, либо измеряя начальные скорости в специально приготовленных реакционных смесях с постоянной концентрацией второго реагента и переменной концентрацией первого.

3.4. Расчеты термодинамических параметров реакции по температурной зависимости константы равновесия

Как известно, изменение энергии Гиббса в реакции связано с ее константой равновесия соотношением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K$$

Какую константу равновесия следует подставлять в это уравнение? Константы равновесия K_c и K_p , выраженные через концентрации и парциальные давления соответственно, в общем случае (когда суммы чисел молей исходных и конечных веществ в реакции различаются) являются размерными величинами и, следовательно, требует обсуждения сама возможность их подстановки под знак математической операции, такой как логарифм, экспонент или синус.

Строго говоря, в приведенное уравнение должна входить так называемая термодинамическая константа равновесия. Последняя выражается через термодинамические активности a веществ, участвующих в реакции, и является величиной безразмерной. Активность идеального газа может быть выражена через его парциальное давление p : $a = p/p^\circ$, где p° — стандартное давление, $p^\circ = 1$ атм. Следовательно, активность идеального газа численно равна его парциальному давлению, выраженному в несистемных единицах — атмосферах. Это означает, что в приближении идеального газа, которое мы считаем применимым к тем условиям, в которых протекают изучаемые реакции, в уравнение изобары можно подставлять значения константы равновесия K_p , выраженной через парциальные давления газообразных участников реакции в атмосферах:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_p$$

Подставляя в это уравнение выражение для энергии Гиббса $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ$ и решая относительно $\ln K_p$, получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$$

Энтальпия ΔH_T° и энтропия ΔS_T° реакции слабо зависят от температуры. Пренебрегая этой зависимостью, получаем, что в системе координат $\ln K - 1/T$ зависимость константы равновесия от температуры отображается прямой линией, параметры которой: угловой коэффициент и «отрезок на оси y » позволяют найти термодинамические характеристики реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H^\circ}{R}, \quad \text{«отрезок»} = \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

4. Пример выполнения курсовой работы «Определение кинетических и термодинамических параметров гомогенной реакции»

Задание на курсовую работу:

В таблице 1 представлены исходные экспериментальные данные, полученные при изучении изотермической кинетики и равновесий реакции в газовой фазе $\text{H}_2 + \text{I}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}$. Начальные условия: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,00800$ моль/л при $\tau = 0$.

Проведите обработку приведенных результатов и рассчитайте:

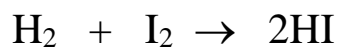
- неизвестные концентрации исходных веществ и продуктов реакции;
- порядок реакции;
- энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;
- константы равновесия при указанных температурах;
- изменения энтальпии и энтропии в реакции (допуская, что можно пренебречь их зависимостью от температуры).

Таблица 1

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	400	420	440	460	480	500
0	0,00800	0,00800	0,00800	0,00800	0,00800	0,00800
1	0,00791	0,00780	0,00757	0,00713	0,00640	0,00535
2	0,00783	0,00761	0,00719	0,00643	0,00533	0,00402
3	0,00775	0,00743	0,00684	0,00586	0,00457	0,00322
5	0,00759	0,00710	0,00623	0,00497	0,00355	0,00230
7	0,00744	0,00679	0,00573	0,00432	0,00290	
8	0,00736	0,00665	0,00551	0,00405	0,00266	
10	0,00722	0,00638	0,00511	0,00360	0,00228	
12	0,00708	0,00613	0,00476	0,00325		
15	0,00688	0,00579	0,00433	0,00283		
20	0,00658	0,00531	0,00375	0,00233		
После установления равновесия	0,00144	0,00147	0,00150	0,00153	0,00155	0,00158

4.1. Расчет концентраций продукта

По стехиометрии реакции рассчитаем концентрации продукта в смеси в разные моменты времени:



$$\text{при } \tau = 0 \quad c(0) \quad c(0) \quad -$$

$$\text{при } \tau > 0 \quad c \quad c \quad 2[c(0) - c]$$

Т.к. в ходе реакции объем не изменяется, соотношения между концентрациями такие же, как и для чисел молей веществ. Концентрации c приведены как исходные экспериментальные данные. Рассчитанные величины $2[c(0) - c]$ – текущей концентрации йодоводорода – приведены в табл.2.

Таблица 2

Концентрации продукта реакции, йодоводорода HI, в реакционной смеси

Время, мин	Содержание йодоводорода $c(\text{HI})$, моль/л, в указанный момент времени					
	400	420	440	460	480	500
0	0	0	0	0	0	0
1	0,00018	0,00040	0,00086	0,00174	0,00320	0,00530
2	0,00034	0,00078	0,00162	0,00314	0,00534	0,00796
3	0,00050	0,00114	0,00232	0,00428	0,00686	0,00956
5	0,00082	0,00180	0,00354	0,00606	0,00890	0,01140
7	0,00112	0,00242	0,00454	0,00736	0,01020	
8	0,00128	0,00270	0,00498	0,00790	0,01068	
10	0,00156	0,00324	0,00578	0,00880	0,01144	
12	0,00184	0,00374	0,00648	0,00950		
15	0,00224	0,00442	0,00734	0,01034		
20	0,00284	0,00538	0,00850	0,01134		
После установления равновесия	0,01312	0,01306	0,01300	0,01294	0,01290	0,01284

4.2. Построение кинетических кривых

На графике строим кинетические кривые – изотермические зависимости концентраций реагентов (рис.1) и продукта реакции (рис.2) от времени взаимодействия.

График строим на миллиметровой бумаге, выбрав масштаб так, чтобы экспериментальные точки распределялись по возможности на все поле графика, сверху вниз и слева направо.

Можно использовать компьютер для обработки результатов и построения графиков, если вы умеете пользоваться соответствующими программами. Для этой цели рекомендуется применять программу Origin.

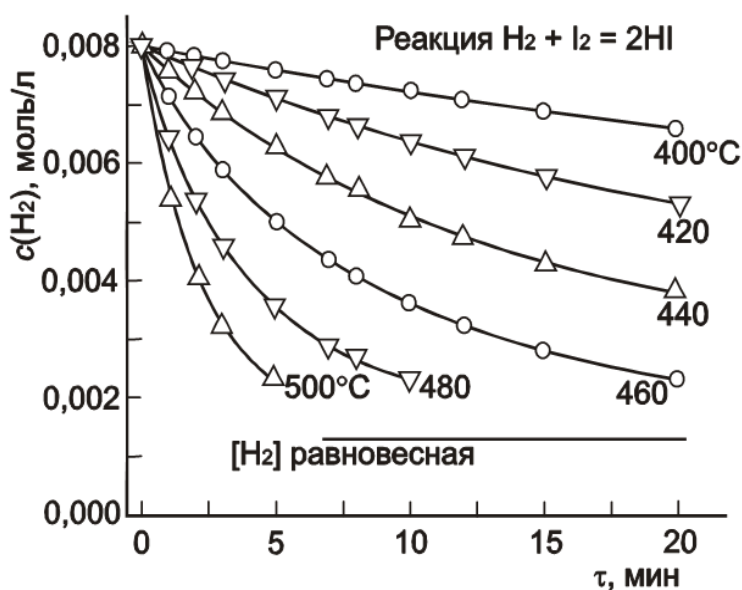


Рис.1. Изотермические зависимости концентрации реагента (водорода или газообразного йода) от времени реакции при разных температурах. Указана также равновесная концентрация реагентов

Горизонтальными линиями на рисунках указаны равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции. Как видно из таблиц, они слабо зависят от температуры в изучаемом интервале, поэтому показан один уровень равновесной концентрации. При изучении кинетики прямой реакции следует брать экспериментальные точки, расположенные не слишком близко к равновесию. Именно поэтому в исходных данных не приведены результаты для $\tau > 10$ мин при 480°C и $\tau > 5$ мин при 500°C.

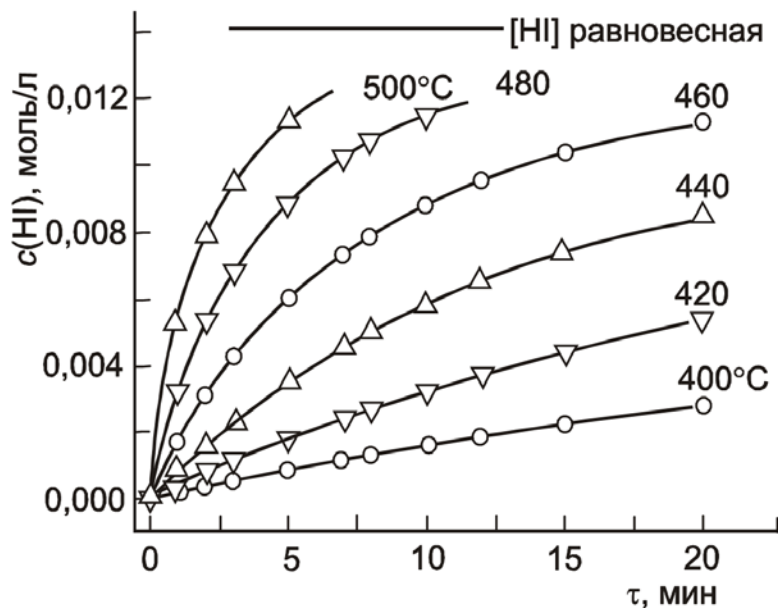


Рис.2. Изотермические зависимости концентрации продукта, йодоводорода, от времени реакции при разных температурах. Указана также равновесная концентрация продукта.

4.3. Определение порядка реакции

Выберем для дальнейшего изучения кинетическую кривую для реагента при 460°C. Проведем на графике (рис.3) касательные к кривой в начальной точке (1), а также еще в четырех точках, отвечающих концентрациям реагента: $c = 0,0070$ (2), $0,0060$ (3), $0,0050$ (4), $0,0040$ моль/л (5).

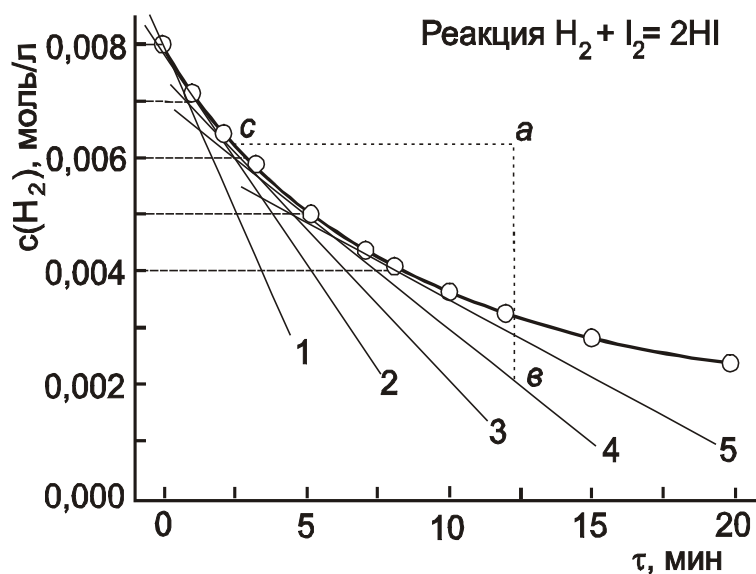


Рис.3. Графическое определение скорости реакции в пять разных моментов времени.

Скорости в указанные пять различных моментов времени находим как тангенсы углов наклона проведенных касательных. В этих вычислениях длины отрезков следует брать в единицах тех осей координат, которым они параллельны. Например, в момент 4

$$\begin{aligned} \text{скорость } v_4 &= \operatorname{tg} \alpha = \text{отрезок } (ab) / \text{отрезок } (ac) = \\ &= (0,0062 - 0,0020) / (14,0 - 2,5) = 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин}) = \\ &= 3,65 \cdot 10^{-4} / 60 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}) = 6,09 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

Вычисляем скорости как тангенсы наклонов касательных в других точках и сводим данные в табл.3. Записываем в таблицу также значения логарифмов скорости и текущей концентрации реагентов.

Таблица 3

Скорости реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ в разные моменты времени при 460°C

№	$c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2)$, моль/л	Вертикальный отрезок ab , моль/л	Горизонтальный отрезок bc , мин	Скорость v , моль/(л·мин) ($\operatorname{tg}\alpha$)	$\lg v$	$\lg c$
1	0,0080	$9,76 \cdot 10^{-4}$	-3,011	-2,097
2	0,0070	$7,47 \cdot 10^{-4}$	-3,127	-2,155
3	0,0060	$5,48 \cdot 10^{-4}$	-3,261	-2,222
4	0,0050	0,0042	11,5	$3,65 \cdot 10^{-4}$	-3,438	-2,301
5	0,0040	$2,44 \cdot 10^{-4}$	-3,613	-2,398

По данным, подготовленным в табл.3, строим график зависимости скорости от концентрации реагентов в логарифмической системе координат (рис.4). Поскольку закон действующих масс выражается уравнением, содержащим степенную функцию:

$$v = k \cdot c^n$$

где n – порядок реакции, то в логарифмических координатах график указанной зависимости

$$\lg v = \lg k + n \lg c$$

представляет собой прямую линию с наклоном $\operatorname{tg} \alpha = n$.

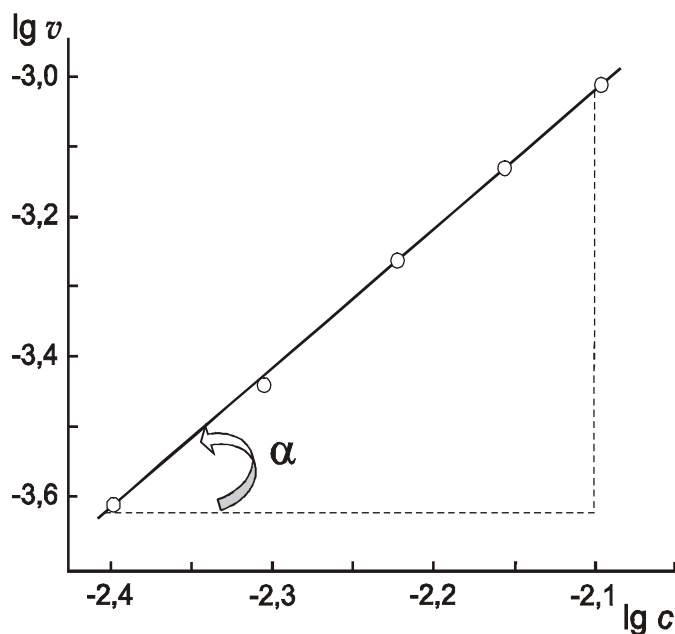


Рис.4. Зависимость скорости реакции от концентрации в логарифмической системе координат

Наносим на график экспериментальные точки и проводим через них прямую таким образом, чтобы сумма отклонений (точнее, квадратов отклонений) точек по разные стороны от прямой была одинакова и минимальна. Вычисляем тангенс угла наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = [(-3,02) - (-3,63)] / [(-2,10) - (-2,40)] = 0,61 / 0,30 = 2,03.$$

С учетом погрешности определения можно заключить, что порядок изучаемой реакции равен двум. По условию проведения эксперимента концентрации водорода и газообразного йода были одинаковы в начальный и, следовательно, во все последующие моменты времени: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = c$. Эта взаимосвязь переменных концентраций согласуется с тем, что мы нашли суммарный порядок реакции по реагентам:

$$v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2) = k \cdot c^2$$

Можно допустить, что по каждому из реагентов реакция имеет первый порядок, хотя, строго говоря, это утверждение требует специального подтверждения. Для определения порядка реакции по водороду, кинетические серии следовало бы провести в условиях постоянства концентрации второго реагента, т.е. либо при подавляющем стехиометрическом избытке йода, либо измеряя начальные скорости в специально приготовленных смесях с постоянной концентрацией одного реагента и переменной концентрацией другого.

4.4. Расчет констант скорости и определение параметров уравнения Аррениуса

Параметры уравнения Аррениуса – энергия активации E_A и предэкспоненциальный множитель A – определяют вид зависимости скорости химической реакции от температуры:

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT).$$

Найдем сначала скорости реакции в начальный момент времени при разных температурах. Для этого, также как и на рис.3, проводим касательные к кинетическим кривым в начальный момент времени (когда $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,0080$ моль/л) и определяем тангенсы углов их наклонов (приведите в курсовой работе такой график). Рассчитанные величины заносим в табл.4.

Таблица 4

Данные для построения аррениусовского графика

№	$t, ^\circ\text{C}$	v (при $\tau = 0$), моль/(л·мин)	v (при $\tau = 0$), моль/(л·с)	k л/(моль·с)	T, K	$10^3/T,$ K^{-1}	$\ln k$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	400	$7,87 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	0,0205	673	1,486	-3,887
2	420	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$	0,0528	693	1,443	-2,941
3	440	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	0,125	713	1,402	-2,079
4	460	$9,76 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,255	733	1,364	-1,366
5	480	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-5}$	0,512	753	1,328	-0,669
6	500	$4,15 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$	1,081	773	1,294	0,078

В колонке 4 приводим значения начальной скорости, пересчитанные в единицах моль/(л·с). Для этого делим значения, приведенные в колонке 3 на 60. Далее рассчитываем константы скорости при разных температурах (колонка 5).

Так как $v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$

то:
$$k = \frac{v}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{v}{0,0080^2}$$

Рассчитываем также численные значения абсолютной температуры T в кельвинах, обратной температуры $10^3/T$ и натурального логарифма константы скорости $\ln k$.

Линеаризованную форму уравнения Аррениуса получают логарифмированием исходного уравнения:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Таким образом, в аррениусовской системе координат $\ln k - 1/T$ температурная зависимость константы скорости изображается прямой линией. Параметры уравнения Аррениуса определяются из углового коэффициента $\operatorname{tg} \alpha = -E_A/R$ и «отрезка на оси y » $\ln A$ этой прямолинейной зависимости.

Используя рассчитанные данные (табл.4), строим график температурной зависимости константы скорости в аррениусовских координатах $\ln k - 10^3/T$ (рис.5).

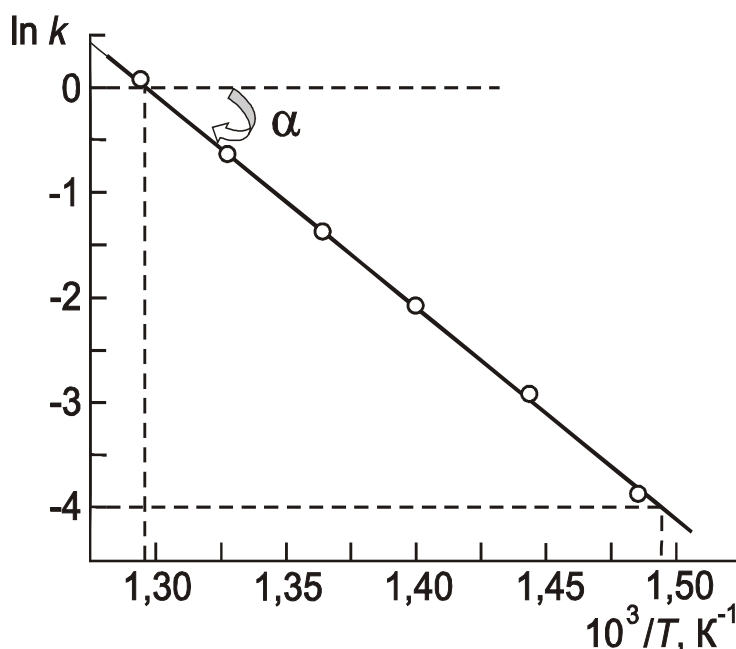


Рис.5 Температурная зависимость константы скорости реакции в аррениусовских координатах

Через расчетные точки при шести температурах проводим прямую так, чтобы отклонения точек от нее в разные стороны (вверх и вниз) были одинаковы и минимальны.

Рассчитываем тангенс угла наклона прямолинейного графика:

$$\operatorname{tg} \alpha = [(-4,000) - 0,000] / (1,494 - 1,296) = -20,2 \text{ К.}$$

По тангенсу угла наклона аррениусовского графика рассчитываем энергию активации реакции E_A (поскольку по оси абсцисс мы откладывали обратную температуру, умноженную на 10^3 (т.е. $10^3/T$), значения E_A получаем сразу в кДж):

$$\operatorname{tg}\alpha = -E_A/R,$$

$$E_A = -(\operatorname{tg}\alpha) \cdot R = -(-20,2) \cdot 8,31 = 168 \text{ кДж/моль.}$$

Для расчета предэкспоненциального множителя A используем найденное значение энергии активации и уже найденное значение константы скорости при одной из температур. При 480°C $k = 0,512$ л/(моль·с) (табл.3). Следовательно:

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT), \quad 0,512 = A \cdot \exp[-168000/(8,31 \cdot 753)] = \\ = A \cdot 2,19 \cdot 10^{-12}.$$

$$A = 0,512 / (2,19 \cdot 10^{-12}) = 0,234 \cdot 10^{12} = 2,34 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль·с).}$$

Итак, энергия активации реакции образования йодоводорода в газовой фазе равна 168 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель – $2,34 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с).

Температурная зависимость константы скорости реакции, в л/(моль·с), выражается уравнением:

$$k = 2,34 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-168000/8,31 \cdot T) = 2,34 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-20220/T).$$

Сравним рассчитанные величины параметров уравнения Аррениуса с табличными и рассчитаем погрешности наших определений.

По литературным данным (см. раздел 6): $E_A = 165,5$ кДж/моль; $A = 1,6 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с). Рассчитаем относительные погрешности наших определений:

$$\Delta E_A / E_A = (168 - 165,5) / 168 = 0,0149 \text{ или } 1,49\%$$

$$\Delta A / A = (2,34 - 1,60) / 2,34 = 0,319 \text{ или } 31,9\%.$$

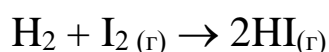
Последняя ошибка кажется недопустимо большой, однако нужно учесть, что при сравнении коэффициентов экспоненциальных функций правильнее сравнивать не сами коэффициенты, а их логарифмы.

$$\Delta(\ln A) / \ln A = [\ln(2,34 \cdot 10^{11}) - \ln(1,60 \cdot 10^{11})] / \ln(2,34 \cdot 10^{11}) = \\ = (0,85 - 0,47) / 26,18 = 0,0145 \text{ или } 1,45\%,$$

что вполне приемлемо.

4.5. Расчет констант равновесия

Запишем выражения для констант равновесия изучаемой реакции:



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}, \quad K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}}$$

Как видим, константы равновесия данной реакции, вычисленные по концентрациям и давлениям, безразмерные. Учитывая, что концентрации газа пропорциональны их парциальным давлениям (с одинаковым коэффициентом пропорциональности в приближении идеальных газов), приходим к выводу, что $K_c = K_p = K$.

Равновесные концентрации водорода при разных температурах приведены в исходных данных. Равновесная концентрация йода будет такой же, а равновесные концентрации йодоводорода рассчитаны в табл.2.

Вычисляем константы равновесия.

Например, при 400°C

$$[H_2] = [I_2] = 0,00144 \text{ моль/л,}$$

$$[HI] = 0,01312 \text{ моль/л.}$$

Следовательно:

$$K = \frac{0,01312^2}{0,00144 \cdot 0,00144} = 83,01$$

Рассчитанные значения констант равновесия при этой и других температурах приведены в табл.5. Там же приведены значения обратной температуры и натурального логарифма константы равновесия.

Таблица 5

Константы равновесия реакции образования йодоводорода при различных температурах

№	$t, ^\circ\text{C}$	K	T, K	$10^3/T$	$\ln K$
1	400	83,0	673	1,486	4,420
2	420	78,9	693	1,443	4,368
3	440	75,1	713	1,402	4,319
4	460	71,5	733	1,364	4,270
5	480	69,3	753	1,328	4,238
6	500	66,0	773	1,294	4,190

4.6. Определение термодинамических параметров реакции

Параметры, определяющие температурную зависимость констант скорости, позволяют найти термодинамические величины – энтальпию и энтропию реакции. Согласно уравнению изобары химической реакции

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_p$$

Подставляя сюда выражение для энергии Гиббса

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ$$

и решая относительно $\ln K_p$, получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$$

Энтальпия ΔH_T° и энтропия ΔS_T° реакции слабо зависят от температуры. Пренебрегая этой зависимостью, получаем, что в системе координат $\ln K - 1/T$ зависимость константы равновесия от температуры отображается прямой линией, параметры которой: угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha$ и «отрезок на оси y » позволяют найти термодинамические характеристики реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H^\circ}{R}, \quad \text{«отрезок»} = \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Через экспериментальные точки на графике $\ln K - 10^3/T$ (рис.6) проводим прямую так, чтобы отклонения точек от прямой лежали по обе стороны от нее и были минимальны.

Рассчитываем тангенс угла наклона прямолинейного графика:

$$\operatorname{tg} \alpha = (4,400 - 4,200) / (1,465 - 1,305) = 1,250 \text{ К}$$

По тангенсу угла наклона рассчитываем энтальпию реакции ΔH (поскольку по оси абсцисс мы откладывали обратную температуру, умноженную на 10^3 , значения ΔH получаем сразу в кДж):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\Delta H^\circ / R, \quad \Delta H^\circ = -(\operatorname{tg} \alpha) \cdot R = -1,250 \cdot 8,31 = -10,39 \text{ кДж}$$

Для расчета ΔS° используем найденное значение константы равновесия при одной из температур. Для большей точности следует выбрать температуру, при которой экспериментальное значение наименее отклоняется от проведенной на графике прямой. Так, при 420°C ($10^3/T = 1,443 \text{ К}^{-1}$) $\ln K = 4,368$ (табл.5). Подставляя в уравнение для $\ln K$ найденное значение энтальпии реакции, получаем:

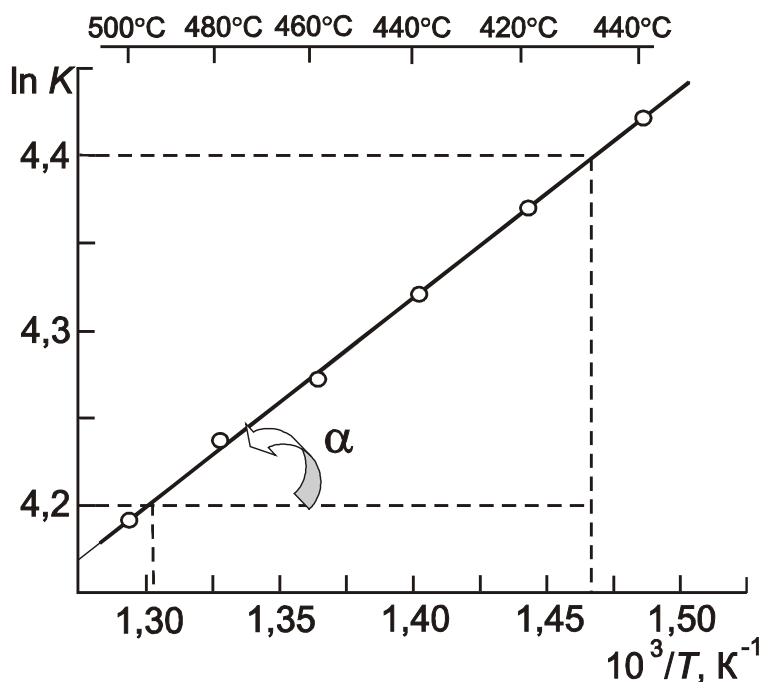


Рис.6. Температурная зависимость константы равновесия

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}, \quad 4,368 = -\frac{-10,39}{8,31} \cdot 1,443 + \frac{\Delta S^\circ}{8,31}$$

откуда

$$\Delta S^\circ = 8,31 \left(4,368 - \frac{10,39 \cdot 1,443}{8,31} \right) = 21,30 \text{ Дж/К}$$

Таким образом, из температурной зависимости константы равновесия мы нашли следующие значения энтальпии и энтропии реакции (табл.6)

Таблица 6

Термодинамические параметры изучаемой реакции

Реакция	Энтальпия ΔH° , кДж	Энтропия ΔS° , Дж/К
$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$	-10,4	21,3

Сравним полученные результаты с табличными справочными данными (раздел 6): $\Delta H^\circ_{298} = -10,36$ кДж; $\Delta S^\circ_{298} = 21,4$ Дж/К. Относительные погрешности наших определений составляют:

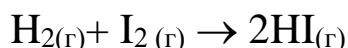
$$\Delta(\Delta H^\circ)/\Delta H^\circ = [(-10,36) - (-10,39)] / |-10,39| = 0,0029 = 0,29\%.$$

$$\Delta(\Delta S^\circ)/\Delta S^\circ = |(21,3 - 21,4)| / 21,4 = 0,0047 = 0,47\%.$$

4.7. Выводы

Проведена обработка исходных экспериментальных данных: рассчитаны концентрации продукта; построены кинетические кривые; графически определены начальные скорости, а для одной из температур – скорости в различные моменты времени протекания реакции; построена зависимость начальной скорости от концентрации в логарифмической системе координат $\lg v - \lg c$; рассчитаны константы скорости и построен аррениусовский график для температурной зависимости скорости реакции; рассчитаны константы равновесия и построен график их температурной зависимости.

Определено, что изучаемая реакция



есть реакция суммарно второго порядка. Найдены параметры уравнения Аррениуса для константы скорости реакции: энергия активации

$$E_A = 168 \text{ кДж/моль}$$

предэкспоненциальный множитель

$$A = 2,34 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

В качестве математической модели для температурной зависимости константы скорости предложено уравнение:

$$k = 2,34 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-20220/T), \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

Из температурной зависимости констант равновесия определены термодинамические параметры реакции: стандартное изменение энтальпии

$$\Delta H^\circ = -10,39 \text{ кДж}$$

стандартное изменение энтропии

$$\Delta S^\circ = 21,3 \text{ Дж/К}$$

Изучаемая реакция является экзотермической (хотя и не с очень большой величиной теплового эффекта) и сопровождается увеличением беспорядка в расположении и движении частиц.

Оценены погрешности найденных термодинамических и кинетических параметров по сравнению со справочными табличными данными.

5. Варианты исходных данных для курсовой работы

Вариант 1.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2(\text{г})$.

Начальные условия: $c(\text{HI}) = 0,0180$ моль/л при $\tau = 0$.

Время мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	400	410	420	430	440	450
0	0	0	0	0	0	0
5	0,000015	0,000024	0,000039	0,000061	0,000096	0,000148
10	0,000030	0,000048	0,000078	0,000123	0,000190	0,000291
15	0,000045	0,000073	0,000116	0,000183	0,000282	0,000429
20	0,000059	0,000096	0,000154	0,000242	0,000373	0,000563
30	0,000089	0,000144	0,000229	0,000358	0,000548	0,000819
40	0,000118	0,000191	0,000303	0,000472	0,000716	0,001060
60	0,000176	0,000284	0,000447	0,000689	0,001033	
80	0,000233	0,000374	0,000587	0,000896	0,001326	
100	0,000290	0,000463	0,000722	0,001093		
120	0,000346	0,000550	0,000852	0,001281		
После устано- вления равно- весия	0,00161	0,00163	0,00165	0,00167	0,00168	0,00170

Вариант 2.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}$.

Начальные условия: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,0120$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	400	410	420	430	440	450
0	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120
1	0,0118	0,0117	0,0116	0,0113	0,0111	0,0107
2	0,0116	0,0114	0,0112	0,0108	0,0102	0,0096
3	0,0114	0,0112	0,0108	0,0102	0,0096	0,0087
5	0,0111	0,0107	0,0101	0,0093	0,0084	0,0074
7	0,0108	0,0102	0,0095	0,0086	0,0075	0,0064
10	0,0103	0,0096	0,0087	0,0076	0,0065	0,0053
20	0,0091	0,0080	0,0068	0,0056	0,0044	0,0034
30	0,0081	0,0068	0,0056	0,0044	0,0034	
45	0,0069	0,0056	0,0044	0,0034		
60	0,0061	0,0048	0,0036	0,0027		
После установле ния равнове- сия	0,00215	0,00218	0,00220	0,00222	0,00225	0,00227

Вариант 3.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$.

Начальные условия: $c(\text{NO}_2) = 0,0200$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, с	Содержание кислорода $c(\text{O}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	300°С 0,940 атм	320°С 0,973 атм	340°С 1,006 атм	360°С 1,038 атм	380°С 1,071 атм	400°С 1,104 атм
0	0	0	0	0	0	0
0,10	0,000007	0,000015	0,000031	0,000063	0,000120	0,000219
0,20	0,000013	0,000030	0,000062	0,000124	0,000235	0,000424
0,40	0,000027	0,000059	0,000124	0,000244	0,000455	0,000798
0,60	0,000040	0,000088	0,000184	0,000360	0,000660	0,001130
1,00	0,000067	0,000146	0,000300	0,000578	0,001031	0,001691
1,50	0,000099	0,000217	0,000441	0,000832	0,001436	0,002252
2,00	0,000132	0,000286	0,000575	0,001064	0,001786	0,002698
3,00	0,000196	0,000420	0,000827	0,001479	0,002363	
4,00	0,000259	0,000548	0,001059	0,001836		
5,00	0,000320	0,000671	0,001273			
После установ ления равнове сия	0,00138	0,00171	0,00206	0,00250	0,00282	0,00320

Вариант 4.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$.

Начальные условия: $c(C_2H_5Br) = 0,0160$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание бромоводорода $c(HBr)$, моль/л в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	400°С 0,884 атм	410°С 0,897 атм	420°С 0,910 атм	430°С 0,923 атм	440°С 0,936 атм	450°С 0,949 атм
0	0	0	0	0	0	0
2	0,000081	0,000143	0,000247	0,000419	0,000694	0,001122
5	0,000201	0,000352	0,000602	0,001006	0,001623	0,002518
10	0,000397	0,000688	0,001160	0,001886	0,002917	0,004244
15	0,000589	0,001010	0,001675	0,002654	0,003947	0,005426
20	0,000774	0,001318	0,002151	0,003327	0,004771	0,006236
25	0,000956	0,001612	0,002592	0,003914	0,005426	0,006791
30	0,001132	0,001893	0,002999	0,004428	0,005948	
40	0,001473	0,002418	0,003724	0,005270	0,006696	
50	0,001797	0,002899	0,004344	0,005914		
60	0,002105	0,003338	0,004874	0,006405		
После установ ления равнове сия	0,00769	0,00774	0,00778	0,00782	0,00784	0,00787

Вариант 5.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$

Начальные условия: $c(\text{NO}) = 0,0200$ моль/л и $c(\text{Cl}_2) = 0,0100$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, с	Содержание хлора $c(\text{Cl}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	100°С 0,918 атм	120°С 0,966 атм	140°С 1,017 атм	160°С 1,066 атм	180°С 1,115 атм	200°С 1,164 атм
0	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
5	0,00943	0,00928	0,00912	0,00895	0,00877	0,00858
10	0,00895	0,00870	0,00844	0,00817	0,00791	0,00764
15	0,00854	0,00822	0,00790	0,00757	0,00726	0,00695
20	0,00818	0,00781	0,00744	0,00709	0,00674	0,00642
30	0,00757	0,00714	0,00673	0,00634	0,00597	0,00564
40	0,00708	0,00662	0,00619	0,00579	0,00542	0,00509
60	0,00634	0,00585	0,00541	0,00502	0,00466	0,00435
90	0,00556	0,00507	0,00465	0,00428	0,00396	0,00367
120	0,00502	0,00454	0,00414	0,00380	0,00349	
180	0,00428	0,00385	0,00348	0,00317	0,00291	
После устано вления равно весия	0,000607	0,000885	0,001231	0,001647	0,002125	0,002654

Вариант 6.

Экспериментальные результаты изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2(\text{r})$.

Начальные условия: $c(\text{HI}) = 0,0180$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	450	460	470	480	490	500
0	0	0	0	0	0	0
1	0,000030	0,000046	0,000069	0,000102	0,000150	0,000218
2	0,000060	0,000091	0,000136	0,000202	0,000295	0,000426
3	0,000089	0,000136	0,000203	0,000299	0,000436	0,000524
5	0,000148	0,000223	0,000333	0,000487	0,000703	0,000994
7	0,000205	0,000310	0,000460	0,000668	0,000955	0,001333
10	0,000291	0,000436	0,000643	0,000924	0,001305	
12	0,000346	0,000519	0,000760	0,001087		
15	0,000429	0,000639	0,000931	0,001319		
18	0,000510	0,000756	0,001094			
20	0,000563	0,000833	0,001200			
После устано вления равно весия	0,00170	0,00172	0,00173	0,00175	0,00176	0,00178

Вариант 7.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г})$.

Начальные условия: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,00600$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	400	420	440	460	480	500
0	0,00600	0,00600	0,00600	0,00600	0,00600	0,00600
1	0,00595	0,00589	0,00576	0,00550	0,00505	0,00438
2	0,00590	0,00578	0,00553	0,00507	0,00436	0,00344
3	0,00586	0,00568	0,00532	0,00471	0,00384	0,00284
5	0,00577	0,00548	0,00495	0,00412	0,00309	0,00210
7	0,00568	0,00529	0,00462	0,00366	0,00259	0,00167
8	0,00563	0,00521	0,00448	0,00346	0,00239	0,00151
10	0,00555	0,00504	0,00421	0,00313	0,00208	
12	0,00547	0,00488	0,00397	0,00286	0,00184	
15	0,00535	0,00467	0,00366	0,00252	0,00157	
20	0,00516	0,00434	0,00324	0,00212		
После установ ления равнове сия	0,001076	0,001100	0,001123	0,001145	0,001166	0,001186

Вариант 8.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$.

Начальные условия: $c(\text{NO}_2) = 0,0250$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, с	Содержание кислорода $c(\text{O}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	300°С 1,175 атм	320°С 1,216 атм	340°С 1,257 атм	360°С 1,298 атм	380°С 1,339 атм	400°С 1,380 атм
0	0	0	0	0	0	0
0,10	0,000010	0,000023	0,000048	0,000097	0,000186	0,000340
0,20	0,000021	0,000046	0,000097	0,000193	0,000364	0,000653
0,40	0,000042	0,000092	0,000192	0,000378	0,000698	0,001211
0,60	0,000063	0,000138	0,000285	0,000554	0,001006	0,001693
1,00	0,000104	0,000227	0,000464	0,000884	0,001551	0,002485
1,50	0,000155	0,000336	0,000677	0,001260	0,002129	
2,00	0,000205	0,000442	0,000880	0,001599	0,002616	
3,00	0,000304	0,000646	0,001253	0,002189		
4,00	0,000401	0,000839	0,001591			
5,00	0,000495	0,001023	0,001898			
После устано вления равно весия	0,00162	0,00201	0,00243	0,00288	0,00335	0,00382

Вариант 9.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$.

Начальные условия: $c(C_2H_5Br) = 0,0160$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание бромоводорода $c(HBr)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	450°С 0,949 атм	460°С 0,962 атм	470°С 0,975 атм	480°С 0,988 атм	490°С 1,002 атм	500°С 1,015 атм
0	0	0	0	0	0	0
1	0,000582	0,000930	0,001453	0,002190	0,003173	0,004355
2	0,001122	0,001752	0,002642	0,003780	0,005087	0,006339
3	0,001623	0,002478	0,003615	0,004935	0,006242	0,007243
4	0,002088	0,003120	0,004411	0,005774	0,006940	
5	0,002518	0,003688	0,005063	0,006383		
6	0,002917	0,004189	0,005596	0,006828		
8	0,003630	0,005024	0,006390			
10	0,004244	0,005676	0,006922			
12	0,004771	0,006185				
15	0,005426	0,006747				
После установ ления равнове сия	0,0787	0,00789	0,00790	0,00792	0,00793	0,00794

Вариант 10.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$

Начальные условия: $c(\text{NO}) = 0,0200$ моль/л и $c(\text{Cl}_2) = 0,0100$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание хлора $c(\text{Cl}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	80°С 0,869 атм	90°С 0,894 атм	100°С 0,918 атм	110°С 0,943 атм	120°С 0,968 атм	130°С 0,992 атм
0	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000
0,5	0,00801	0,00779	0,00757	0,00736	0,00714	0,00694
1	0,00687	0,00660	0,00634	0,00609	0,00585	0,00563
2	0,00556	0,00528	0,00502	0,00477	0,00454	0,00434
4	0,00427	0,00402	0,00379	0,00359	0,00339	0,00322
8	0,00317	0,00297	0,00278	0,00262	0,00247	0,00234
15	0,00237	0,00221	0,00207	0,00194	0,00183	0,00173
30	0,00170	0,00158	0,00148	0,00139	0,00131	0,00123
45	0,00140	0,00130	0,00121	0,00114		
60	0,00121	0,00113	0,00105	0,00099		
90	0,00099	0,00092	0,00086			
После установ ления равнове сия	0,000397	0,000494	0,000607	0,000737	0,000885	0,001049

Вариант 11.

Экспериментальные результаты изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ (г).

Начальные условия: $c(\text{HI}) = 0,0160$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	420	425	430	435	440	445
0	0	0	0	0	0	0
30	0,000182	0,000228	0,000284	0,000352	0,000436	0,000535
35	0,000211	0,000265	0,00033	0,000408	0,000504	0,000618
40	0,000241	0,000302	0,000375	0,000463	0,000571	0,000698
45	0,000270	0,000338	0,000419	0,000517	0,000636	0,000777
50	0,000299	0,000373	0,000463	0,000571	0,000701	0,000854
60	0,000356	0,000444	0,000549	0,000675	0,000826	0,001003
80	0,000467	0,000581	0,000716	0,000875	0,001065	0,001284
100	0,000576	0,000713	0,000875	0,001065	0,001289	
150	0,000834	0,001025	0,001245			
200	0,001074	0,00131				
После установ ления равнове сия	0,001467	0,001474	0,00148	0,00149	0,00150	0,00151

Вариант 12.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г})$.

Начальные условия: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,0100$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	400	420	440	460	480	500
0	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
1	0,00987	0,00969	0,00934	0,00868	0,00762	0,00618
2	0,00973	0,00940	0,00876	0,00766	0,00615	0,00447
3	0,00961	0,00913	0,00825	0,00686	0,00516	0,00350
5	0,00937	0,00863	0,00738	0,00567	0,00390	0,00244
7	0,00914	0,00818	0,00669	0,00484	0,00313	
8	0,00902	0,00798	0,00638	0,00451	0,00285	
10	0,00881	0,00759	0,00585	0,00396	0,00242	
12	0,00860	0,00724	0,00541	0,00354		
15	0,00832	0,00677	0,00485	0,00304		
20	0,00787	0,00612	0,00414	0,00247		
После установ ления равнове сия	0,001794	0,001833	0,001871	0,001909	0,001943	0,001977

Вариант 13.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$.

Начальные условия: $c(\text{NO}_2) = 0,0180$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, с	Содержание кислорода $c(\text{O}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	300°С 0,846 атм	320°С 0,876 атм	340°С 0,905 атм	360°С 0,935 атм	380°С 0,964 атм	400°С 0,994 атм
0	0	0	0	0	0	0
0,20	0,000011	0,000024	0,000050	0,000101	0,000191	0,000346
0,60	0,000032	0,000072	0,000149	0,000293	0,000540	0,000931
0,80	0,000043	0,000095	0,000197	0,000384	0,000698	0,001180
1,00	0,000054	0,000118	0,000244	0,000472	0,000848	0,001406
1,25	0,000067	0,000147	0,000302	0,000579	0,001024	0,001660
1,50	0,000081	0,000176	0,000359	0,000682	0,001189	0,001888
2,00	0,000107	0,000232	0,000470	0,000876	0,001487	0,002278
3,00	0,000159	0,000342	0,000678	0,001225	0,001984	
4,00	0,000210	0,000448	0,000871	0,001529		
5,00	0,000261	0,000549	0,001051	0,001797		
После установ ления равнове сия	0,00128	0,00158	0,00191	0,00225	0,00260	0,00294

Вариант 14.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$.

Начальные условия: $c(C_2H_5Br) = 0,0180$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание бромоводорода $c(HBr)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	390°С 0,980 атм	400°С 0,994 атм	410°С 1,009 атм	420°С 1,023 атм	430°С 1,038 атм	440°С 1,053 атм
0	0	0	0	0	0	0
10	0,000251	0,000446	0,000775	0,001305	0,002121	0,003282
15	0,000374	0,000661	0,001137	0,001884	0,002986	0,004442
20	0,000495	0,000871	0,001483	0,00242	0,003743	0,005367
30	0,000732	0,001274	0,00213	0,003374	0,004982	0,006692
50	0,001186	0,002022	0,003261	0,004887	0,006653	
80	0,001821	0,003009	0,004619	0,006429	0,007952	
120	0,002588	0,004113	0,005944	0,007626		
160	0,003274	0,005013	0,006868	0,008265		
200	0,003886	0,005747	0,007512			
250	0,004560	0,006478	0,008051			
После установ ления равнове сия	0,008535	0,008611	0,00867	0,00873	0,00877	0,00880

Вариант 15.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$

Начальные условия: $c(\text{NO}) = 0,0200$ моль/л и $c(\text{Cl}_2) = 0,0100$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание хлора $c(\text{Cl}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	140°С 1,017 атм	150°С 1,041 атм	160°С 1,066 атм	170°С 1,091 атм	180°С 1,115 атм	190°С 1,140 атм
0	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000
0,5	0,00673	0,006535	0,006343	0,00616	0,00598	0,00581
1	0,00541	0,005211	0,005018	0,00484	0,00466	0,00450
2	0,00465	0,004461	0,004281	0,00411	0,00396	0,00381
4	0,00414	0,003963	0,003795	0,00364	0,00349	0,00336
8	0,00348	0,003324	0,003176	0,00304	0,00291	0,00280
15	0,00306	0,002919	0,002786	0,00266	0,00255	
30	0,00265	0,002519	0,002401	0,00229		
45	0,00236	0,002248	0,002142	0,00204		
60	0,00216	0,002049	0,001952			
90	0,00199	0,001896	0,001804			
После установ ления равнове сия	0,001232	0,001431	0,001647	0,001879	0,002125	0,002384

Вариант 16.

Экспериментальные результаты изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2(\text{r})$.

Начальные условия: $c(\text{HI}) = 0,0160$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	420	430	440	450	460	470
0	0	0	0	0	0	0
10	0,000062	0,000097	0,000151	0,00023	0,000347	0,000512
15	0,000092	0,000145	0,000224	0,000341	0,000509	0,000744
20	0,000122	0,000192	0,000296	0,000448	0,000665	0,000962
25	0,000152	0,000238	0,000366	0,000552	0,000814	0,001168
30	0,000182	0,000284	0,000436	0,000654	0,000957	0,001361
40	0,000240	0,000375	0,000571	0,000849	0,001228	
60	0,000355	0,000549	0,000826	0,001209		
80	0,000467	0,000716	0,001065			
100	0,000575	0,000875	0,001289			
120	0,000680	0,001028				
После устано вления равно веса	0,00147	0,00148	0,00150	0,00151	0,00153	0,00154

Вариант 17.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г})$.

Начальные условия: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,00800$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	440	460	480	500	520	540
0	0,00800	0,00800	0,00800	0,00800	0,00800	0,00800
0,5	0,00778	0,00754	0,00711	0,00641	0,00542	0,00425
1	0,00757	0,00713	0,00640	0,00535	0,00410	0,00289
1,5	0,00737	0,00676	0,00581	0,00459	0,00330	0,00219
2	0,00719	0,00643	0,00533	0,00402	0,00276	
3	0,00684	0,00586	0,00457	0,00322		
4	0,00652	0,00538	0,00400	0,00269		
5	0,00623	0,00497	0,00355	0,00230		
6	0,00597	0,00462	0,00320			
8	0,00550	0,00405	0,00266			
10	0,00511	0,00360				
После установ ления равнове сия	0,00150	0,00153	0,00155	0,00158	0,00161	0,00163

Вариант 18.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$.

Начальные условия: $c(\text{NO}_2) = 0,0180$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, с	Содержание кислорода $c(\text{O}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	310°С 0,861 атм	330°С 0,890 атм	350°С 0,920 атм	370°С 0,949 атм	390°С 0,979 атм	410°С 1,008 атм
0	0	0	0	0	0	0
0,10	0,000008	0,000018	0,000036	0,000071	0,000132	0,000236
0,20	0,000016	0,000035	0,000072	0,000140	0,000258	0,000455
0,40	0,000032	0,000070	0,000142	0,000273	0,000495	0,000846
0,60	0,000049	0,000104	0,000211	0,000401	0,000714	0,001186
1,00	0,000081	0,000172	0,000343	0,000640	0,001102	0,001746
1,50	0,000120	0,000254	0,000500	0,000911	0,001862	0,002286
2,00	0,000159	0,000334	0,000649	0,001156		
3,00	0,000236	0,000488	0,000924	0,001581		
4,00	0,000310	0,000634	0,001172	0,001939		
5,00	0,000383	0,000772	0,001396			
После установ ления равнове сия	0,00143	0,00174	0,00208	0,00242	0,00277	0,00311

Вариант 19.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$.

Начальные условия: $c(C_2H_5Br) = 0,0170$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание бромоводорода $c(HBr)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	415°С 0,960 атм	430°С 0,980 атм	445°С 1,001 атм	460°С 1,022 атм	475°С 1,043 атм	490°С 1,064 атм
0	0	0	0	0	0	0
1	0,000100	0,000225	0,000483	0,000988	0,001905	0,003371
2	0,000200	0,000445	0,000939	0,001862	0,003384	0,005405
3	0,000298	0,000659	0,001369	0,002633	0,00453	0,006633
4	0,000394	0,000867	0,001775	0,003316	0,00542	0,007373
6	0,000585	0,001266	0,002518	0,004451	0,006646	
8	0,000771	0,001645	0,003179	0,005338	0,007384	
10	0,000952	0,002003	0,003767	0,006030	0,007828	
12	0,001129	0,002344	0,004290	0,006571		
16	0,001471	0,002971	0,005170	0,007324		
20	0,001798	0,003535	0,005865	0,007782		
После установ ления равнове сия	0,00823	0,00829	0,00834	0,00837	0,00840	0,00842

Вариант 20.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$

Начальные условия: $c(\text{NO}) = 0,0200$ моль/л и $c(\text{Cl}_2) = 0,0100$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание хлора $c(\text{Cl}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	110°С 0,943 атм	115°С 0,955 атм	120°С 0,968 атм	125°С 0,980 атм	130°С 0,992 атм	135°С 1,004 атм
0	0,01000	0,00100	0,01000	0,00100	0,01000	0,00100
0,5	0,00736	0,00725	0,00714	0,00704	0,00694	0,00683
1	0,00609	0,00597	0,00585	0,00574	0,00563	0,00552
2	0,00477	0,00466	0,00454	0,00444	0,00434	0,00424
4	0,00359	0,00349	0,00339	0,00331	0,00322	0,00314
8	0,00262	0,00254	0,00247	0,00240	0,00234	0,00227
15	0,00194	0,00189	0,00183	0,00178	0,00173	0,00168
30	0,00139	0,00135	0,00131	0,00127	0,00123	
45	0,00114	0,00110	0,00107			
60	0,00099	0,00096				
80	0,00086					
После установ ления равнове сия	0,000737	0,000809	0,000885	0,000965	0,001049	0,001138

Вариант 21.

Экспериментальные результаты изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ (г).

Начальные условия: $c(\text{HI}) = 0,0200$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	435	445	455	465	475	485
0	0	0	0	0	0	0
5	0,000095	0,000147	0,000224	0,000337	0,000497	0,000718
7	0,000133	0,000205	0,000311	0,000465	0,000682	0,000978
9	0,000170	0,000262	0,000396	0,000590	0,000861	0,001223
11	0,000207	0,000318	0,000480	0,000712	0,001032	0,001455
13	0,000244	0,000374	0,000562	0,000831	0,001197	0,001675
15	0,000280	0,000429	0,000643	0,000947	0,001357	
30	0,000545	0,000823	0,001209	0,001730		
40	0,000713	0,001068	0,001549			
50	0,000876	0,001300				
60	0,001033	0,001520				
После установ ления равно весия	0,00186	0,00188	0,00190	0,00192	0,00193	0,00195

Вариант 22.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г})$.

Начальные условия: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,00600$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание водорода $c(\text{H}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	440	460	480	500	520	540
0	0,00600	0,00600	0,00600	0,00600	0,00600	0,00600
0,5	0,00588	0,00574	0,00548	0,00506	0,00442	0,00361
1	0,00576	0,00550	0,00505	0,00438	0,00350	0,00258
1,5	0,00564	0,00528	0,00468	0,00386	0,00290	0,00201
2	0,00553	0,00507	0,00436	0,00344	0,00247	
3	0,00532	0,00471	0,00383	0,00284	0,00191	
4	0,00513	0,00439	0,00342	0,00241		
5	0,00495	0,00412	0,00309	0,00210		
6	0,00478	0,00387	0,00282	0,00186		
8	0,00447	0,00346	0,00240			
10	0,00421	0,00313	0,00208			
После установ ления равнове сия	0,00112	0,00114	0,00117	0,00119	0,00120	0,00122

Вариант 23.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$.

Начальные условия: $c(\text{NO}_2) = 0,0220$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, с	Содержание кислорода $c(\text{O}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	310°С 1,052 атм	330°С 1,088 атм	350°С 1,124 атм	370°С 1,160 атм	390°С 1,196 атм	410°С 1,233 атм
0	0	0	0	0	0	0
0,10	0,000012	0,000026	0,000054	0,000105	0,000196	0,000350
0,20	0,000024	0,000052	0,000107	0,000208	0,000382	0,000669
0,40	0,000048	0,000104	0,000211	0,000404	0,000727	0,001225
0,60	0,000072	0,000155	0,000312	0,000590	0,001039	0,001696
1,00	0,000120	0,000255	0,000506	0,000933	0,001582	0,002450
1,50	0,000179	0,000376	0,000734	0,001316	0,002142	
2,00	0,000236	0,000494	0,000947	0,001656	0,002602	
3,00	0,000349	0,000716	0,001334	0,002232		
4,00	0,000458	0,000925	0,001677	0,002702		
5,00	0,000564	0,001121	0,001983			
После установ ления равнове сия	0,00165	0,00202	0,00242	0,00283	0,00324	0,00366

Вариант 24.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$.

Начальные условия: $c(C_2H_5Br) = 0,0170$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, мин	Содержание бромоводорода $c(HBr)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	390°С 0,925 атм	400°С 0,939 атм	410°С 0,953 атм	420°С 0,967 атм	430°С 0,981 атм	440°С 0,994 атм
0	0	0	0	0	0	0
10	0,000236	0,000422	0,000732	0,001228	0,002011	0,003113
20	0,000466	0,000822	0,001400	0,002278	0,003547	0,005085
30	0,000690	0,001203	0,002011	0,003177	0,004719	0,006336
40	0,000907	0,001565	0,002570	0,003946	0,005613	0,007128
60	0,001323	0,002236	0,003547	0,005166	0,006818	0,007949
80	0,001717	0,002842	0,004363	0,006060	0,007520	
100	0,002089	0,003390	0,005044	0,006714		
140	0,002773	0,004331	0,006089	0,007543		
180	0,003384	0,005098	0,006818			
220	0,003929	0,005725	0,007326			
После установ ления равнове сия	0,00808	0,00815	0,00821	0,00826	0,00829	0,00834

Вариант 25.

Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$

Начальные условия: $c(\text{NO}) = 0,0200$ моль/л и $c(\text{Cl}_2) = 0,0100$ моль/л при $\tau = 0$.

Время, с	Содержание хлора $c(\text{Cl}_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	140°С 1,017 атм	145°С 1,029 атм	150°С 1,041 атм	155°С 1,054 атм	160°С 1,066 атм	165°С 1,078 атм
0	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000
10	0,00844	0,00838	0,00831	0,00824	0,00817	0,00811
20	0,00744	0,00735	0,00726	0,00718	0,00709	0,00700
40	0,00619	0,00609	0,00599	0,00589	0,00579	0,00570
70	0,00511	0,00502	0,00492	0,00482	0,00473	0,00464
120	0,00414	0,00405	0,00396	0,00388	0,00380	0,00371
180	0,00348	0,00340	0,00332	0,00325	0,00318	0,00272
240	0,00306	0,00299	0,00291	0,00285	0,00278	0,00225
360	0,00254	0,00248	0,00241	0,00235	0,00230	
600	0,00199	0,00194	0,00190	0,00185		
900	0,00164	0,00160				
После установ ления равнове сия	0,00123	0,00133	0,00143	0,00154	0,00165	0,00176

6. Основные термодинамические и кинетические параметры изучаемых реакций

№	Реакция	Порядок	Параметры уравнения Аррениуса		Термодинамические свойства	
			A	E_A , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔS_{298}^0 , Дж/К
1	$2\text{HI}_{(г)} \rightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$	2	$9,2 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с)	186,4	10,36	-21,4
2	$\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightarrow 2\text{HI}_{(г)}$	2	$1,6 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с)	165,5	-10,36	21,4
3	$2\text{NO}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$	2	$9,4 \cdot 10^9$ л/(моль·с)	112,6	112,96	145,2
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_{(г)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4_{(г)} + \text{HBr}_{(г)}$	1	$7,2 \cdot 10^{13}$ с ⁻¹	218	78,6	130,6
5	$2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NOCl}_{(г)}$	3	$4,6 \cdot 10^3$ л ² /(моль ² ·с)	15,5	-75,56	-116

Использованная литература

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия :учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – Москва : Высш. шк., 1998. – 743 с.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева ; под. ред. Р.А. Лидина. – Москва : Химия, 1996. – 480 с.
3. Зайцев, О.С. Исследовательский практикум по общей химии : учеб. пособие / О.С. Зайцев. – Москва : Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
4. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии : учеб. пособ. для вузов / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадьгина.– Москва : Высш. шк., 1999. – 368 с.

Учебное издание

КУРСОВАЯ РАБОТА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ
«Определение кинетических и термодинамических
параметров гомогенной реакции»
(задания и методические указания)

Составители:

Приседский Вадим Викторович, д.х.н., профессор

Волкова Елена Ивановна, к.х.н., доцент