

Приседский В. В., Волкова Е. И., Мнускина И. В. (ДонНТУ)

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В КУРСОВОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ

В данной работе изложена методика выполнения курсовой работы по общей химии для студентов химических специальностей. Обсуждены особенности расчета кинетических и термодинамических параметров гомогенной реакции.

Для студентов первого курса химических специальностей, как правило, планируется выполнение курсовой работы по общей химии, предполагающей выполнение определенного объема экспериментальной работы. Такой вид учебной деятельности способствует закреплению знаний по изучаемому курсу, знакомит студентов с основными приемами обработки полученной информации.

Поскольку в настоящее время химические лаборатории не оснащаются необходимыми приборами и достаточным количеством необходимых реактивов, экспериментальная часть работы может быть представлена готовыми данными, приведенными в качестве задания на курсовую работу. Подобный подход к выполнению студенческих работ достаточно распространен, так как не исключает сложную и трудоемкую часть работы по обработке большого массива экспериментальных данных и помогает обеспечить формирование целостного представления об основных разделах курса общей химии.

При формировании массива исходных данных для определения кинетических и термодинамических параметров были выбраны гомогенные реакции первого, второго и третьего порядков: $2\text{HI}_{(r)} \rightarrow \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$; $\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \rightarrow 2\text{HI}_{(r)}$; $2\text{NO}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$; $2\text{NO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NOCl}_{(r)}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_{(r)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{HBr}_{(r)}$

Выбор именно этих реакций обусловлен наличием надежных кинетических и термодинамических характеристик (табл. 1), а также тем, что в достаточно широком диапазоне температур скорость их протекания изменяется в достаточно широком интервале. Это позволяет построить кинетические кривые и для каждой из изученных реакций определить графически порядок реакции, величину энергии активации и рассчитать предэкспоненциальный множитель.

Таблица 1. Основные термодинамические и кинетические параметры изучаемых реакций

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

Порядок выполнения курсовой работы

В данной курсовой работе студентам предлагается выполнить следующий объем работы.

1. Рассчитать концентрации веществ в реакционной смеси в разные моменты времени.
2. Построить на графике кинетические кривые — зависимости концентраций реагентов и продуктов от времени.
3. Выбрав одну из температур, определить графически скорость реакции в начальный момент времени, а также не менее чем в четырех других моментах времени. Найти порядок реакции из наклона экспериментальной зависимости скорости v от концентрации c в координатах $\lg v - \lg c$. Проанализировать, относится ли найденное значение к суммарному порядку или к порядку по одному из реагентов. Оценить погрешность определения.
4. Определить графически начальные скорости в опытах при других температурах. Рассчитать константы скорости k . Нанеся полученные данные на аррениусовский график $\lg k - 10^3/T$, определить графически величину энергии активации и рассчитать предэкспоненциальный множитель.
5. Рассчитать величины констант равновесия при разных температурах.
6. Построить на графике температурную зависимость константы равновесия в координатах $\lg K_p - 10^3/T$ и определить термодинамические параметры реакции: изменение энтальпии ΔH и энтропии ΔS .

Исходные данные

Экспериментальные результаты изучения кинетики и равновесий реакции $H_2 + I_2 (г) \rightarrow 2HI$ даны в таблице 1.

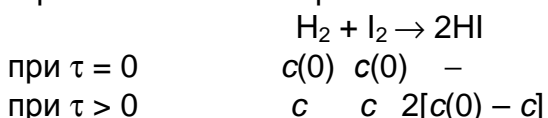
Таблица 1. Экспериментальные результаты по кинетике и равновесиям реакции $H_2 + I_2 (г) \rightarrow 2HI$. Начальные условия: при $\tau = 0$ $c(H_2) = c(I_2) = 0,00800$ моль/л

Время, мин	Содержание водорода $c(H_2)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °C					
	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

Выполнение курсовой работы

1. Расчет концентраций продукта

По стехиометрии реакции можно рассчитать концентрации продукта в смеси в разные моменты времени:



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

Таблица 2. Концентрации продукта реакции HI в реакционной смеси

Время, мин	Содержание $c(\text{HI})$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С					
	400	420	440	460	480	500
0	0	0	0	0	0	0
1	0,000171	0,000396	0,000858	0,00174	0,00321	0,00529
2	0,000338	0,000773	0,001628	0,00314	0,00534	0,00796
3	0,000502	0,001133	0,002324	0,00428	0,00687	0,00956
5	0,000820	0,001803	0,003531	0,00606	0,00890	0,01139
7	0,001125	0,002415	0,004543	0,00737	0,01019	0,01241
8	0,001272	0,002701	0,004989	0,00790	0,01068	
10	0,001560	0,003240	0,005785	0,00879	0,01144	
12	0,001836	0,003737	0,006774	0,00950		
15	0,002231	0,004413	0,007349	0,01034		
20	0,002842	0,005389	0,008498	0,01135		
После установления равновесия	0,01313	0,01307	0,01301	0,01295	0,01289	0,01284

2. Построение кинетических кривых

Построенные кинетические кривые — изотермические зависимости концентраций реагентов и продукта реакции от времени взаимодействия приведены на рис. 1 и 2.

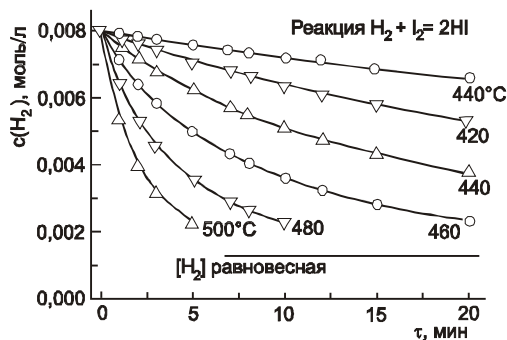


Рис.1. Изотермические зависимости концентрации реагента (водорода или газообразного йода) от времени реакции при разных температурах. Указана также равновесная концентрация реагентов

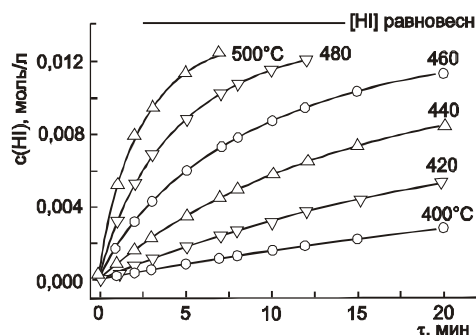


Рис.2. Изотермические зависимости концентрации продукта, йодоводорода от времени реакции при разных температурах. Указана также равновесная концентрация продукта

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.

3. Определение порядка реакции

Для дальнейшего изучения выберем 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).

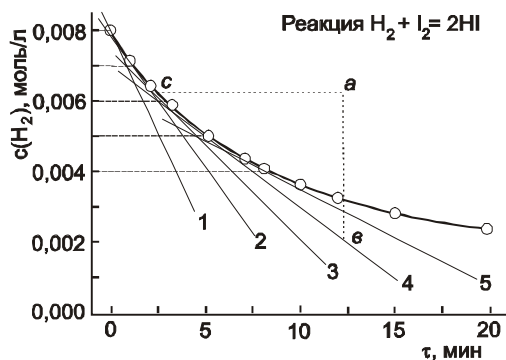


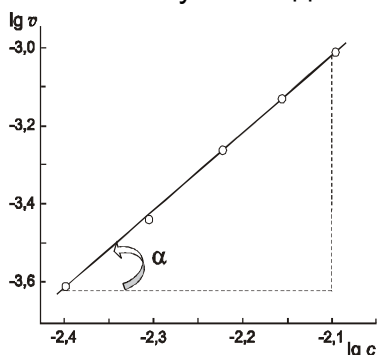
Рис.3. Графическое определение скорости реакции в пять разных моментов времени

Скорости в указанные пять различных моментов времени найдем как тангенсы углов наклона проведенных касательных. В этих вычислениях длины отрезков следует брать в единицах тех осей координат, которым они параллельны. По данным, подготовленным в табл.3, построим график зависимости скорости от концентрации реагентов в логарифмической системе координат (рис.4).

Таблица 2. Скорости реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ в разные моменты времени при $460^\circ C$

№	$c(H_2)=c(I_2)$ моль/л	Отрезок ab , моль/л	Отрезок bc , мин	Скорость v , моль/(л·мин) ($tg\alpha$)	$lg v$	$lg c$
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

Поскольку закон действующих масс выражается уравнением:



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

где $n \approx 3/4$ порядок реакции, в логарифмических координатах график указанной зависимости

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

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

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

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

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

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: $c(H_2) = c(I_2) = c$. Эта взаимосвязь переменных концентраций согласуется с тем, что мы нашли суммарный порядок реакции по реагентам:

$$v = k \cdot c(H_2) \cdot c(I_2) = k \cdot c^2$$

4. Расчет констант скорости и определение параметров уравнения Аррениуса

Параметры уравнения Аррениуса — предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E_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 на рис. 3, проведем касательные к кинетическим кривым в начальный момент времени (когда $c(H_2) = c(I_2) = 0,0080$ моль/л) и определим тангенсы углов их наклонов. Рассчитанные величины занесем в табл. 4.

Таблица 4. Данные для построения аррениусовского графика

№	$t, ^\circ\text{C}$	$v(\tau = 0),$ моль/(л·мин)	$v(\tau = 0),$ моль/(л·с)	k л/(моль·с)	T, K	$10^3/T, \text{K}^{-1}$	$\ln k$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	400	$7,87 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	0,0205	673	1,443	-3,887
2	420	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$	0,0529	693	1,402	-2,939
3	440	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	0,125	713	1,364	-2,079
4	460	$9,76 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,254	733	1,328	-1,370
5	480	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-5}$	0,512	753	1,294	-0,669
6	500	$4,15 \cdot 10^{-3}$	$6,62 \cdot 10^{-5}$	1,080	773	1,261	0,0769

В колонке 4 приведены значения начальной скорости, пересчитанные в единицах моль/(л·с). Далее рассчитаем константы скорости при разных температурах (колонка 5).

Т.к. $v = k \cdot c(H_2) \cdot c(I_2)$, получаем: $k = v/[c(H_2) \cdot c(I_2)] = v/(0,0080)^2$.

Рассчитаем 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 $\ln k - 1/T$

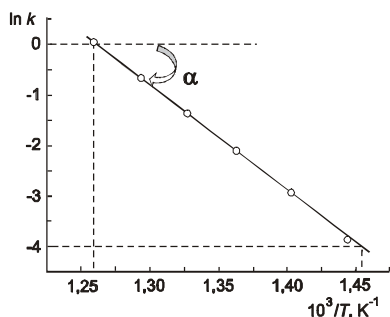


Рис.5. Температурная зависимость константы скорости реакции в аррениусовских координатах

температурная зависимость константы скорости изображается прямой линией. Параметры уравнения Аррениуса определяются из углового коэффициента $\text{tg } \alpha = -E_A/R$ и «отрезка на оси y » $\ln A$ этой прямолинейной зависимости.

Используя рассчитанные данные (табл. 3), построим график температурной зависимости константы скорости в аррениусовских координатах $\ln k - 10^3/T$ (рис. 5). Через расчетные точки при пяти температурах проведем прямую так, чтобы отклонения точек от нее в разные стороны

(вверх и вниз) были одинаковы и минимальны.

Рассчитаем тангенс угла наклона прямолинейного графика:

$$\text{tg } \alpha = [(-4,000) - 0,000] / (1,455 - 1,259) = - 20,4 \text{ K}$$

По тангенсу угла наклона аррениусовского графика рассчитаем 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 получим сразу в кДж):

$$\operatorname{tg}\alpha = -E_A/R, E_A = -(\operatorname{tg}\alpha) \cdot R = -(-20,4) \cdot 8,31 = 169 \text{ кДж/моль.}$$

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

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT) \quad 0,512 = A \cdot \exp\{-169000/(8,31 \cdot 753)\} = A \cdot 1,86 \cdot 10^{-12},$$

$$A = 0,512/(1,86 \cdot 10^{-12}) = 0,275 \cdot 10^{12} = 2,75 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}.$$

Итак, энергия активации реакции образования йодоводорода в газовой фазе равна 169 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель — $2,75 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$. Температурная зависимость константы скорости этой реакции выражается уравнением:

$$k = 2,75 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-169000/8,31 \cdot T) = 2,75 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-20340/T), \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}.$$

Сравним рассчитанные величины параметров уравнения Аррениуса с табличными и рассчитаем погрешности наших определений. По таблицам: $E_A = 165,5 \text{ кДж/моль}$; $A = 1,60 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$. Относительные погрешности определения:

$$\Delta E_A/E_A = (169 - 165,5)/169 = 0,0207 \text{ или } 2,07\%,$$

$$\Delta A/A = (2,75 - 1,60)/2,75 = 0,418 \text{ или } 41,8\%.$$

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

$$\Delta(\ln A)/\ln A = [\ln(2,75 \cdot 10^{11}) - \ln(1,60 \cdot 10^{11})]/\ln(2,75 \cdot 10^{11}) = (1,012 - 0,470)/26,34 = 0,0206 \text{ или } 2,06\%, \text{ что вполне приемлемо.}$$

5. Расчет констант равновесия

Запишем выражения для констант равновесия изучаемой реакции $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$

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

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. 1.

Вычислим константы равновесия. Так, при 400°C $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,00144 \text{ моль/л}$, а $[\text{HI}] = 0,01313 \text{ моль/л}$. Следовательно:

$$K = \frac{0,01313^2}{0,00144 \cdot 0,00144} = 83,14.$$

Рассчитанные значения констант равновесия при этой и других температурах приведены в табл.4. Там же приведены значения обратной температуры и натурального логарифма константы равновесия.

Таблица 4. Константы равновесия реакции образования йодоводорода при различных температурах

№	t, °C	K	T, K	10 ³ /T	ln K
1	400	83,1	673	1,443	4,420
2	420	79,0	693	1,402	4,369
3	440	75,2	713	1,364	4,320
4	460	71,6	733	1,328	4,271
5	480	69,1	753	1,293	4,236
6	500	66,0	773	1,261	4,190

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, получим, 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 у» позволяют найти термодинамические характеристики реакции: $\operatorname{tg} \alpha = -\Delta H^{\circ}/R$, «отрезок» = $\Delta S^{\circ}/R$.

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

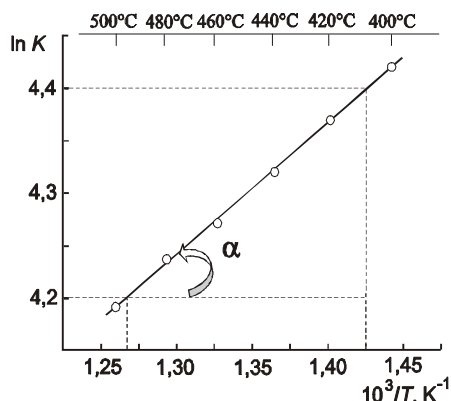


Рис.6. Температурная зависимость константы равновесия

Рассчитаем тангенс угла наклона прямолинейного графика:

$$\operatorname{tg} \alpha = (4,400 - 4,200)/(1,425 - 1,266) = 1,257K.$$

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

$$\operatorname{tg} \alpha = -\Delta H^{\circ}/R, \quad \Delta H^{\circ} = -(\operatorname{tg} \alpha) \cdot R = -1,257 \cdot 8,31 = -10,44 \text{ кДж/моль}.$$

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 ($10^3/T = 1,402 \text{ K}^{-1}$) $\ln K = 4,369$ (табл. 5).

Подставляя в уравнение для $\ln K$ найденное значение энтальпии реакции, получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}, 4,369 = -\frac{-10,44}{8,31} \cdot 1,402 + \frac{\Delta S^\circ}{8,31}$$

откуда $\Delta S^\circ = 8,31 \left(4,369 - \frac{10,44 \cdot 1,402}{8,31} \right) = 21,67 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

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/моль	Энтропия ΔS° , Дж/(К·моль)
$\text{H}_2 + \text{I}_2 (\text{r}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{r})$	-10,4	21,7

Сравним полученные результаты с табличными справочными данными: $\Delta H_{298}^\circ = -10,36$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 21,4$ Дж/(К·моль). Относительные погрешности наших определений составляют:

$$\Delta(\Delta H^\circ)/\Delta H^\circ = [(-10,36) - (-10,44)]/|-10,44| = 0,0077 = 0,77\%,$$

$$\Delta(\Delta S^\circ)/\Delta S^\circ = (21,7 - 21,4)/21,4 = 0,014 = 1,4\%.$$

Таким образом, проведенная обработка исходных экспериментальных данных позволяет рассчитать концентрации продукта; построить кинетические кривые; графически определить начальные скорости, а для одной из температур — скорости в различные моменты времени протекания реакции; построить зависимость начальной скорости от концентрации в логарифмической системе координат $\lg v - \lg c$; рассчитать константы скорости и построить аррениусовский график для температурной зависимости скорости реакции; рассчитать константы равновесия и построить график их температурной зависимости.

Проведенные расчеты позволяют сделать вывод о том, что изучаемая реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 (\text{r}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{r})$ есть реакция суммарно второго порядка, параметры уравнения Аррениуса равны: предэкспоненциальный множитель $A = 2,75 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с) и энергия активации $E_A = 169$ кДж/моль; термодинамические параметры реакции: стандартное изменение энтальпии $\Delta H^\circ = -10,44$ кДж/моль; стандартное изменение энтропии $\Delta S^\circ = 21,7$ Дж/(К·моль). В качестве математической модели для температурной зависимости константы скорости можно предложить уравнение: $k = 2,75 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-20340/T)$, л/(моль·с).

Литература

1. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Изд-во «Химия», 1978. — 392 с.
2. Краткий справочник по химии / Под ред. О.Д.Куриленко. — Киев: «Наукова думка», 1974. — 991 с.

О Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В., 2008