Кинетика химических реакций

Преподаватель:
Ямалов Шамиль

Теоретические вопросы

- Скорость химической реакции, факторы, влияющие на нее.
- Уравнение скорости для простых и сложных реакций (закон действия масс для кинетики).
- Порядок и молекулярность реакций.

- Скорость хим. реакции:

изменение количества вещества в единицу времени: $V = -dC/dt$

- Факторы, влияющие на скорость:

(1) концентрация, (2) температура, (3) присутствие катализатора, (4) природа реагирующих частиц (молекулы, атомы, ионы, активные частицы - радикалы), (5) форма и размер частиц.

- Уравнение скорости: $v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$

(1) Простая реакция (в одну стадию): $V = k*C_A^{(v_A)}*C_B^{(v_B)}$

(2) Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной элементарной стадии

- Порядок(n):

сумма порядков реакции по реагентам(n_i): $n = \Sigma n_i$; i=A,B.

- Молекулярность:

число частиц реагентов, взаимодействующих друг с другом одной элементарной реакции: $v = v_A+v_B$. Для простых реакций: $v = n$.

Теоретические вопросы

- Уравнение скорости для реакций первого порядка.
- Период полупревращения (полураспада).
- Мономолекулярные реакции. Примеры мономолекулярных реакций.

- Кинетическое уравнение реакции 1-ого порядка:

$V = -dC/dt = k*C_A$, т.е. $A \rightarrow ...$, A - единственный реагент.

- Время полупревращения:

$V = -dC/dt = k*C_A$, т.е. $\int dC/C = -\int kdt$, $\ln(C/C_0) = -kt$, $C=0.5C_0$ => $T_{1/2} = (\ln 2)/k$.

- Мономолекулярные реакции:

Элементанрые химические реакции, в которых изменяется состав только одной молекулы, например реакции разложения: $C_2H_5CI \rightarrow C_2H_4 + HCl$

- Катализ:

инициирование или увеличение скорости реакции под действием катализатора.

- Катализаторы:

изменяют скорость реакции, но в результате процесса остаются неизменными и в том же количестве. Катализатор создает новый путь протекания реакции, образуя с реагентом промежуточное неустойчивое соединение (интермедиат). Катализатор снижает энергию активации (E_a), т.к. стадия образования и разложения интермедиата характеризуются меньшей E_a.

- Гомогенный катализ:

катализатор и реакционная система находятся в одной фазе

- Гетерогенный катализ

катализатор твердый, а реагирующие вещества газообразные или в виде раствора (т.е. жидкие). Реагенты адсорбируются на поверхности катализатора, затем идет реакция между адсорбированными реагентами, затем пробукты десорбируются и отводятся от катализатора.

- Ферментативный катализ:

катализ с участием ферментов - крупных молекул белковой структуры ($M_r = 10^{-5} - 10^{-7}$). В молекулах ферментов имеются трехмерные полости, на поверхности которых есть активные центры. Действие фермента заключается в образовании соединений фермент-субстрат. Затем этот комплекс распадается с образованием продукта. Скорость таких реакций увеличивается в сотни/тысячи раз. Ферменты разрушаются при температурах 30-60^{0}С.

Задача 1

Газовая реакция $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_20$ подчиняется кинетическому уравнению $V=k*C^2(NO)*C(H_2)$. Каковы общий и частные порядки по реагирующим веществам? Почему экспериментальный порядок не согласуется со стехиометрическими коэффициентами? Как изменится скорость реакции при сжатии системы в 3 раза?

РЕШЕНИЕ:

- Частные порядки: $n(NO) = 2$, $n(H_2) = 1$
- Общий порядок: $n = n(NO) + n(H_2) = 2+1 = 3$
- Экспериментальный порядок не согласуется со стехиометрическими коэффициентами, т.к. реакция является сложной (четырехмолекулярной).
- До сжатия: $V' = k*C^2(NO)*C(H_2)$. Присжатии системы в 3 раза концентрация веществ увеличится в 3 раза, а значит $V' = k*(3C(NO))^2*(3C(H_2)) = 27kC^2(NO)*C(H_2) = 27V$, т.е. скорость реакции увеличится в 27 раз.

Задача 2

Какая из приведённых ниже реакций протекает при обычных условиях быстрее? Укажите примерную величину энергии активации. Какая из реакций требует инициирования?

Реакции:

1) $OH^-_{(р\text{-}р)} + H^+_{(р\text{-}р)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$

2) $2H_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightarrow H_2O_{(г)}$

3) $Ba(OH)_{2\,(р\text{-}р)} + 2HCl \rightarrow H_2O_{(ж)} + BaCl_2$

РЕШЕНИЕ:

1) Взаимодействие ионов разных знаков: $E_a \approx 0$

2) Взаимодействие между электронейтральыми молекулами: E_a = 80 - 240 кДж/моль

3) Приведем сокращенное ионное уравнение:

$OH^-_{(р\text{-}р)} + H^+_{(р\text{-}р)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$, откуда $E_a \approx 0$ (как и в первом случае)

В итоге: быстрее протекают реакции 1 и 3, реакция 2 требует инициации.

Задача 3

Приведены энергии активации прямой реакции разложения йодистого водорода ($HI \leftrightarrow 0{,}5\ H_2 + 0{,}5\ I_2$) при 1000К в отсутствии (184 кДж/моль) и в присутствии (108 кДж/моль) катализатора. Укажите, во сколько раз изменится скорость реакции в присутствии катализатора.

РЕШЕНИЕ:

- В отсутствие катализатора: $V_0 = k*C_0 = C_0*A*\exp[-E_0/RT]$

A - предэкспоненциальный множитель (фактор частоты), C_0 - начальная концентрация HI, R - газовая постоянная, T - абослютная температура, E_0 - энергия активации в отсутствии катализатора.

- В присутствии катализатора: $V = C_0*A*\exp[-E_{kat}/RT]$,

E_{kat} - энергия активации с катализатором.

- $V/V_0 = \exp[-(E_{kat} - E_0)/RT] \approx 9373$, т.е. скорость увеличится в 9373 раза.

Задача 4

Запишите процесс b-распада 1 моль трития. Рассчитайте объем газа (н.у.), который образовался за 2 года b-распада. Период полураспада трития 12,26 лет.

РЕШЕНИЕ:

- Уравнение распада: $^{3}_{1}H \rightarrow ^{3}_{2}He + e^{-} + v$, $T_{1/2} = 12,26$ лет
- За 12,26 лет распадется 0,5 моль $^{3}_{1}H$ и образуется 0,5 моль $^{3}_{2}He$, тогда за 2 года распадется X моль $^{3}_{1}H$ и образуется X моль $^{3}_{2}He$:

X = (2/12,26)*0,5 = 0,08 моль.

- Объем X моль $^{3}_{2}He$ вычислим как $V = V_m*X$ = 22.4 моль/л * 0,08 моль = 1,8 л

Задача 5

Установлено, что разложение некоторого вещества протекает по уравнению первого порядка. Определите значение константы скорости реакции и время, необходимое для уменьшения концентрации в 4 раза. Период полураспада вещества равен 0,7 ч.

РЕШЕНИЕ:

- Кинетическое уравнение реакции 1-ого порядка: $V = -dC/dt = k*C$, или $T_{1/2} = (\ln 2)/k$. Откуда: $k = (\ln 2)/T_{1/2} = 2.78*10^{-4}\ c^{-1}$
- $\ln(C/C_0) = -kt$, $C=0.25C_0$, или $T_{3/4} = 2(\ln 2)/k = 2T_{1/2} = 1{,}4$ ч

Успехов на экзамене!

Литература для самостоятельного изучения:

- http://bookash.pro/ru/s/Химическая+кинетика/
- http://www.ph4s.ru/book_him_kinetika.html
- http://spisok-literaturi.ru/istoriya-sozdannyh-spiskov-literatury/spisok-literaturyi-soderzhaschiy-slova-himicheskaya-kinetika-157530.html