

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): $V = k \cdot C_A^{(v_A)} \cdot C_B^{(v_B)}$

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

- **Порядок(n):**

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


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

- Время полупревращения:
 $V = -dC/dt = k \cdot C_A$, т.е. $\int dC/C = -\int k dt$, $\ln(C/C_0) = -kt$, $C = 0.5C_0$
 $\Rightarrow T_{1/2} = (\ln 2)/k$.

- Мономолекулярные реакции:
Элементарные химические реакции, в которых изменяется состав только одной молекулы, например реакции разложения: $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$

- 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 продукты 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°C.

Задача 1

Газовая реакция $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ подчиняется кинетическому уравнению $V = k \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{H}_2)$. 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?

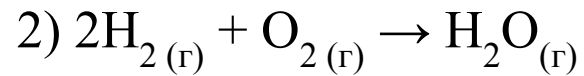
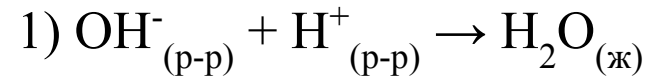
РЕШЕНИЕ:

- Частные порядки: $n(\text{NO}) = 2$, $n(\text{H}_2) = 1$
- Общий порядок: $n = n(\text{NO}) + n(\text{H}_2) = 2 + 1 = 3$
- Экспериментальный порядок не согласуется со стехиометрическими коэффициентами, т.к. реакция является сложной (четырёхмолекулярной).
- До сжатия: $V' = k \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{H}_2)$. При сжатии системы в 3 раза концентрация веществ увеличится в 3 раза, а значит $V' = k \cdot (3C(\text{NO}))^2 \cdot (3C(\text{H}_2)) = 27kC^2(\text{NO}) \cdot C(\text{H}_2) = 27V$, 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:



РЕШЕНИЕ:

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

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

3) Приведем сокращенное ионное уравнение:



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

Задача 3

Приведены энергии активации прямой реакции разложения йодистого водорода ($\text{HI} \leftrightarrow 0,5 \text{H}_2 + 0,5 \text{I}_2$) 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: $V_0 = k \cdot C_0 = C_0 \cdot A \cdot \exp[-E_0/RT]$

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

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

E_{kat} - энергия активации с катализатором.

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

Задача 4

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

РЕШЕНИЕ:

- Уравнение распада: ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + e^- + \nu$, $T_{1/2} = 12,26$ лет
- За 12,26 лет распадется 0,5 моль ${}^3_1\text{H}$ и образуется 0,5 моль ${}^3_2\text{He}$, тогда за 2 года распадется X моль ${}^3_1\text{H}$ и образуется X моль ${}^3_2\text{He}$:

$$X = (2/12,26) * 0,5 = 0,08 \text{ моль.}$$

- Объем X моль ${}^3_2\text{He}$ вычислим как $V = V_m * X = 22,4 \text{ моль/л} * 0,08 \text{ моль} = 1,8 \text{ л}$




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: $V = -dC/dt = k \cdot C$, или $T_{1/2} = (\ln 2)/k$. Откуда: $k = (\ln 2)/T_{1/2} = 2.78 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
- $\ln(C/C_0) = -kt$, $C=0.25C_0$, или $T_{3/4} = 2(\ln 2)/k = 2T_{1/2} = 1,4 \text{ ч}$





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-literatury-i-soderzhaschiy-slova-himicheskaya-kinetika-157530.html>