Практическое занятие № 6

*Основы химической кинетики*

Цель работы: изучить основные понятия, освоить методику решения задач.

Теоретическое введение

Химическая кинетика изучает зависимость скорости реакций от различных факторов, а также закономерности протекания химических процессов во времени и механизм химических реакций. Химическая кинетика является теоретической базой биохимических и технологических процессов. Кинетические исследования позволяют понять механизмы регулирования скорости биохимических процессов, действия ферментов и ингибиторов, протекания фотохимических и цепных реакций. С помощью методов химической кинетики можно установить основные параметры, определяющие скорость различных процессов, и таким образом влиять на ход процесса.

 Химическая кинетика, в которой скорость химических реакций рассматриваются только в зависимости от изменения концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции, называется формальной кинетикой. Формальная кинетика позволяет:

1) классифицировать химические реакции;

2) определять их кинетические параметры (константу скорости, период полупревращения, изменение концентрации реагирующих веществ, порядок реакции);

3) распространять полученные закономерности на сложные многостадийные биохимические, фотохимичские или ферментативные реакции различных технологичных и биотехнологичных процессов.

Рассмотрим основные понятия, используемые в химической кинетике.

*Элементарный акт* – разовое единичное взаимодействие молекул в химической системе. Элементарная стадия состоит из суммы актов химического превращения одной или нескольких частиц.

 *Механизм химической реакции* – совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращении исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты).

 *Простая реакция* – одностадийный, односторонний химический процесс. Простая реакция состоит из одних и тех же элементарных актов.

 *Промежуточные частицы* – частицы, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходующиеся в других. Промежуточными частицами могут быть устойчивые молекулы и ионы, неустойчивые свободные радикалы и ион-радикалы.

 Реакция называется *сложной*, если продукты получаются в результате двух или более простых реакций (элементарных актов) с образованием промежуточных продуктов.

В зависимости от фазового состояния исходных веществ и продуктов реакции различают гомогенные и гетерогенные реакции. *Гомогенная реакция* протекает в одной фазе, например, в смеси газов, в жидком растворе. *Гетерогенная химическая реакция* протекает на границе раздела фаз.

 Сложные химические реакции, в которых одни стадии являются гомогенными, а другие – гетерогенными, называю *гомогенно-гетерогенными*.

*Молекулярность реакции* – число частиц, принимающих участие в элементарном акте химической реакции.

*Мономолекулярная реакция* – простая реакция, в элементарном акте которой участвует только одна частица (реакции изомеризации и распада). Например,

СН3Br  СН3+ Br

В *бимолекулярных* *реакциях* происходит столкновение двух частиц, при этом одни связи разрываются, а другие образуются, например:

Н +Сl2 → HCl + Cl

В *тримолекулярных реакциях* одновременно сталкиваются три молекулы, например:

2 NO + O2 → 2 NO2

Под *скоростью реакции* понимается изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени в единице объема:

, (1)

где *v* – скорость реакции, *V* – объем, *n* – количество вещества, *t* – время.

Различают среднюю () и истинную () скорости химической реакции, которые определяются соответственно выражениями (2) и (3).

 (2)

  ( 3)

где *с* – концентрация реагирующего вещества, *t*– время. Знак этих выражений зависит от того, измеряется ли скорость по убыли одного из исходных веществ или по возрастанию концентрации одного из продуктов реакции. Скорость является всегда положительной величиной. Скорость реакции имеет размерность [*c*∙*t*]-1, т.е. [моль∙л-1∙с-1], [моль∙см-3∙с-1].

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции описывается основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс: *скорость элементарной реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.*

В соответствии с основным постулатом кинетики для элементарной реакции

nAA + nВВ → продукты

можно записать

, (4)

где – концентрации веществ А и В соответственно.

Уравнение (4) называют кинетическим уравнением. Коэффициент пропорциональности *k* для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется константой скорости реакции и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Размерность константы скорости [*k*] = [*c*]1-n[*t*]-1.

Если реакция протекает в несколько стадий, то соотношение (4) выполняется для каждой стадии.

 *Порядок химической реакции* равен сумме показателей степени концентрации реагентов в кинетическом уравнении реакции. Порядок по данному веществу (частный порядок) определяется как показатель степени концентрации этого вещества. Таким образом, если скорость реакции выражена уравнением (4), то общий порядок этой реакции равен (). Порядок по веществу А равен , а по веществу В – . Порядок реакции может быть положительным, отрицательным, целым или дробным.

 Молекулярность и порядок реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну элементарную стадию без участия посторонних молекул. Молекулярность и порядок реакции не совпадают в трех случаях: для сложных реакций, для гетерогенных реакций и реакций с избытком одного из реагирующих веществ.

Скорость реакции сильно зависит от температуры. Для реакций, протекающих при обычных температурах (273−373 К), увеличение температуры на 10 К вызывает, как правило, увеличение скорости реакции в 2–4 раза (правило Вант−Гоффа).

Для большинства реакций зависимость скорости реакции и константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

, (39)

где *А* – предэкспоненциальный множитель, *Е*А – энергия активации, *R* – газовая постоянная (табл. П.1).

*Энергия активации* – это энергия, которую необходимо сообщить реагирующим молекулам, чтобы их столкновение привело к химическому взаимодействию.

 Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Из уравнения (39) следует:

. (40)

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого уравнение Аррениуса (39) записывают в логарифмической форме:

. (41)

Примеры решения задач

**Пример 1.** При авариях на АЭС появляется радиоактивный изотоп йода 131I. Рассчитайте время, за которое этот изотоп распадется на 99 %, если период полупревращения составляет 8 суток.

 Решение. Реакция радиоактивного распада йода относится к реакциям первого порядка. Константа скорости этой реакции определяется по формуле (10):

= 8,6 10-2 сут-1.

Время распада йода можно найти из кинетического уравнения с учетом того, что *с* = 0,01*с*0  (распадается 99 % изотопа):

 суток.

Ответ: изотоп 131I распадается на 99 % через 53,5 суток.

**Пример 2.** Для изучения реакции разложения щавелевой кислоты через определенные промежутки времени *t* отбирали пробы реакционной смеси. Затем реакционную смесь объемом 10 мл оттитровывали раствором перманганата калия. Результаты титрования следующие:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *t*, мин | 0 | 120 | 240 | 420 | 600 | 900 | 1440 |
| *с*, моль/л | 11,45 | 9,63 | 8,11 | 6,22 | 4,79 | 2,97 | 1,44 |

Рассчитайте порядок реакции и константу скорости.

Решение. Пусть реакция разложения щавелевой кислоты относится к реакциям первого порядка. Рассчитаем константу скорости по преобразованной формуле (9):

;

 = 1,44∙10-3 мин -1;

 = 1,44∙10-3 мин -1;

 = 1,45∙10-3 мин -1;

 = 1,45∙10-3 мин -1;

 = 1,50∙10-3 мин -1;

 = 1,40∙10-3 мин -1;

Среднее значение константы скорости равно 1,45∙10-3 мин -1.

Ответ: константа скорости реакции разложения щавелевой кислоты в концентрированной серной кислоте равна 1,45∙10-3 мин -1.

**Пример 3.** Константа скорости распада пенициллина при 36 °С равна 6∙10-6 с-1, а при 41 °С – 1,2∙10-5 с-1. Вычислить температурный коэффициент ракции.

Решение. Температурный коэффициент реакции рассчитывается по правилу Вант–Гоффа:

,

отсюда

; γ0,5= 2; γ = 4.

Ответ: температурный коэффициент реакции равен 4.

**Пример 4.** Вычислите энергию активации, если константа скорости разложения оксида азота (V) при 308 К равна 8,76∙ 10-3 мин-1, а при 318 К – 2,99∙ 10-2 мин-1.

 Решение. Энергию активации можно вычислить по уравнению Аррениуса (25):

= 99,8 кДж/моль.

 Ответ: энергия активации в указанном интервале температур равна 99,8 кДж/моль.

 **Вопросы для самопроверки**

1. Сформулируйте основной постулат химической кинетики.

2. Что понимают под термином «скорость химической реакции»?

3. Почему введены два термина «скорость химической реакции» и «скорость химической реакции по данному веществу»?

4. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?

5. Объясните следующие термины: «порядок реакции», «полупериод реакции».

6. Что называется константой скорости реакции, и от каких факторов она зависит?

7. Что называется порядком по веществу и общим кинетическим порядком реакции?

8. Может ли порядок быть нулевым, дробным, отрицательным?

9. Что такое молекулярность? Почему молекулярность не превышает трех?

10. В чем различие понятий «молекулярность» и «порядок» химической реакции?

11. В каком случае реакция является кинетически обратимой?

12. Как влияет температура на скорость химических реакций? Изменение каких величин надо рассматривать при этом?

13. Как формулируется правило Вант−Гоффа? Дайте определение температурного коэффициента скорости реакции.

14. Какая форма уравнения Аррениуса (интегральная или дифференциальная) носит более общий характер? Ответ обоснуйте.

15. Что называют энергией активации?

Задачи для самостоятельного решения

**1.** Определите порядок реакции 2СО = СО2 + С при Т = 583 К, если давление за 30 мин уменьшилось с 1,049∙105 до 0,924∙105 Па, а затем за тот же промежуток времени с 0,714∙105 до 0,624∙105 Па. *V =* const.

**2.** Восстановление оксида азота (II) водородом протекает при *Т* = 298 К по стехиометрическому уравнению

2NO+2H2=N2+2H2О

Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при 0,454∙105 Па, то их давление уменьшилось вдвое по истечению 140 с. Определите порядок реакции (V = const), пользуясь зависимостью между временем расхода половины исходного вещества и начальной концентрацией.

**3.** В реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшается от 51 до 26 с. Вычислите порядок реакции и константу скорости.

**4.** Константа распада радиоактивного вещества составляет 0,00507. Определить время, в течении которого вещество разложится на 90%.

**5.** При *Т* = 583 К AsH3(г) разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода. Во время реакции давление изменялось следующим образом (давление паров мышьяка во внимание не принимается)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *t*, ч | 0 | 5,5 | 6,5 | 8 |
| *P*∙10-5, Па | 0,978 | 1,074 | 1,091 | 1,114 |

Определите порядок реакции разложения AsH3 (г) и вычислите константу скорости.

**6.** Определите порядок и константу скорости реакции каталитического распада аммиака на простые вещества при *Т* = 1373 К. Время, необходимое для разложения половины всего количества аммиака (причем вначале азот и водород отсутствуют), зависит от начального давления аммиака следующим образом:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *P*0, мм рт.ст. | 265 | 130 | 58 |
| *t*1/2, мин | 7,6 | 3,7 | 1,7 |

**7.** Щелочное омыление этилового эфира уксусной кислоты характеризуется следующими константами скоростей при различных температурах:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *T*, K | 273 | 293 | 298 |
| *k*, мин-1∙л∙моль-1 | 1,17 | 5,08 | 6,56 |

Вычислите энергию активации и время протекания половины реакции при *Т* = 298 К, если взаимодействует 0,025 моль/л раствора эфира и щелочи.

**8.** Период полупревращения вещества в реакции первого порядка при *Т* = 323 К составляет 100 мин, а при *Т*= 353 К – 15 мин. Вычислите температурный коэффициент константы скорости этой реакции.

**9.** Константа скорости омыления уксусно-этилового эфира едким натром при *Т*= 282 К равна 2,37, а при *Т*= 287 *К*= 3,204. При какой температуре константа скорости будет равна 4?

**10.** Энергия активации для реакции разложения ацетона

СН3СОСН3 = С2Н4 + СО +Н2 равна 286,6 кДж/моль. Приняв диаметр молекулы ацетона равным 5,0∙10-8 см, вычислите константу скорости этой реакции при *Т* = 835 К и давлении 760 мм рт. ст. Вычисленное значение сравните с опытной величиной *k* = 1,5·10-3 с-1.

**Пример теста «Химическая кинетика»**

|  |
| --- |
| 1. Размерность константы скорости для реакции первого порядка: |
| А) с−1   | Б) Безразмерная величина | В)  | Г)  |
| 2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом: |
| А) Вант-Гоффа | Б) действующих масс | В) кратных отношений | Г) постоянства состава |
| 3. Температурный коэффициент равен 3. Увеличение температуры на 30 градусов приводит к возрастанию скорости в ... |
| А) 30 раз | Б) 3 раза | В) 9 раз | Г) 27 раз |
| 4. ДополнитеПериод полупревращения (τ 1/2) – время в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в …раза |
| 5. Математическое выражение закона действующих масс: |
| А) V = k ⋅ C⋅ C | Б)Vт2 =VT1⋅ γ | В) V =  | Г) V =  |
| 6. Дробные значения могут быть характерны для:  |
| А) порядка реакции | Б) скорости реакции | В) молекулярности реакции | Г) константы скорости |
| 7. Сумма показателей степени (*а* + *в*) в уравнении: V= R ⋅ C⋅ С для реакции*а*А + *в*В = dD: |
| А) общий порядок  | Б) порядок по веществу А и В соответственно | В) молекулярность реакции | Г) число молей участвующих в реакции веществ |
| 8. Константа скорости элементарных реакций зависит от : |
| А) концентрации | Б) температуры | В) давления | Г) объема реакционной смеси |
| 9. Энергия активации не зависит от: |
| А) давления | Б) природы веществ | В) объема реакционного сосуда | Г) температуры |
| 10. Медленная реакция-… |
| А) образование алмаза в кимберлитовой трубке | Б) горение серы | В) взрыв смеси водорода и кислорода | Г) ржавление железа |