

Практическое занятие по физической химии 07 февраля 2022 года

**Химическая кинетика.
Вычисление константы скорости реакции**

07.02.2020 в 12-00 online
<http://disrm4.zabgu.ru/b/pwt-nc4-gaz>

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость.

Скорость хим. реакции определяют как производную от концентрации реагирующих веществ по времени: при постоянном объеме.

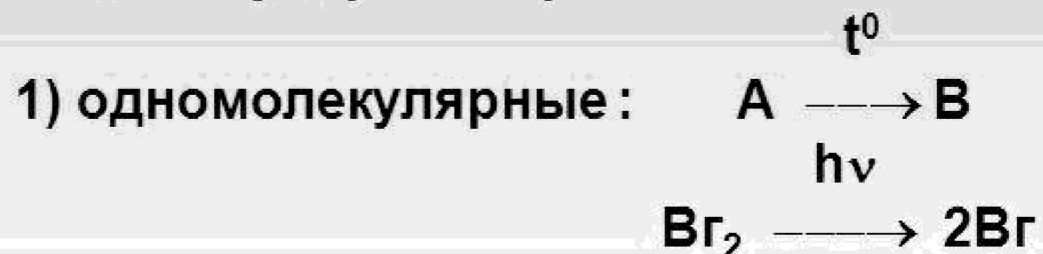
Главные факторы, определяющие скорость реакций это природа реагентов, наличие катализаторов, концентрация реагентов, температура, давление.

$$V = \pm \frac{dC}{dt} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

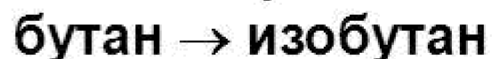
Т.к. V - величина положительная, то знак «-» указывает на то, что со временем концентрация реагентов уменьшается

Молекулярность и порядок реакции

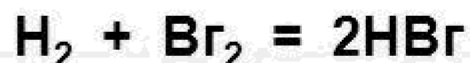
По молекулярности различают:



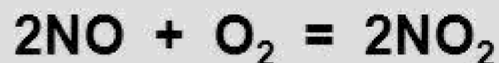
а) мономолекулярные: $A \rightarrow B + C$ - реакции изомеризации, рацемизации, термическое разложение:



2) бимолекулярные: $A + B \rightarrow C$ – самый распространенный тип реакций, $2A \rightarrow B$:



3) тримолекулярные: $A + 2B \rightarrow C$, $3A \rightarrow B$ – встречаются очень редко, так как вероятность столкновения 3-х частиц мала!



Реакции нулевого порядка

Реакция называется реакцией нулевого порядка, если ее скорость не зависит от концентрации исходных веществ.

Рассмотрим реакцию: $A \rightarrow \text{продукт}$

$$V = - \frac{dC_A}{dt} = k_0$$

После мат. преобразований получают кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка:

$$\frac{\text{моль}}{[\text{-----}] \text{ л} \cdot \text{с}} \quad k_0 = \frac{1}{t} (C_0 - C)$$

Где: C_0 – начальная концентрация А
 C – конечная концентрация А.

Реакции первого порядка

Рассмотрим ту же реакцию: $A \rightarrow \text{продукт}$.

Скорость реакции 1 порядка равна:

$$V = - \frac{dC}{dt} = k_1 C \quad [1/\text{сек}]$$

После преобразований получим кинетическое уравнение для реакции первого порядка:

$$\left[\frac{1}{\text{сек}} \right] \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Где C_0 – начальная концентрация А

C – конечная концентрация А через время t .

Как видно из уравнения, время полупревращения не зависит от начальной концентрации реагента.

К реакциям первого порядка относятся многие реакции радиоактивного распада.



Реакции второго порядка

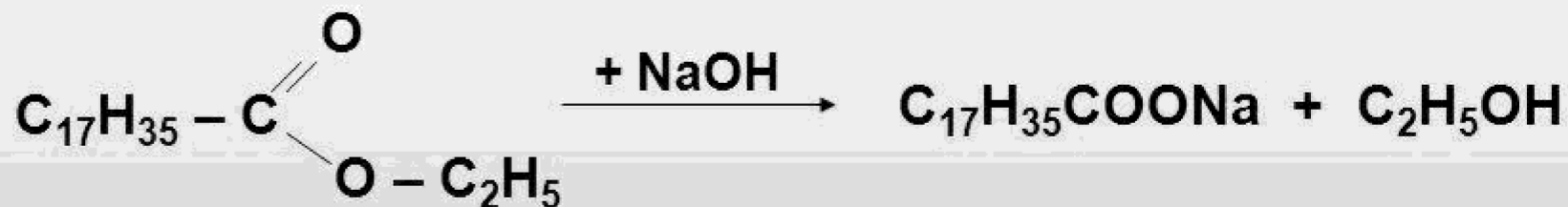
Скорость реакции определяется уравнением

$$V = - \frac{dC}{dt} = k_2 C^2$$

После преобразований кинетическое уравнение второго порядка выглядит следующим образом:

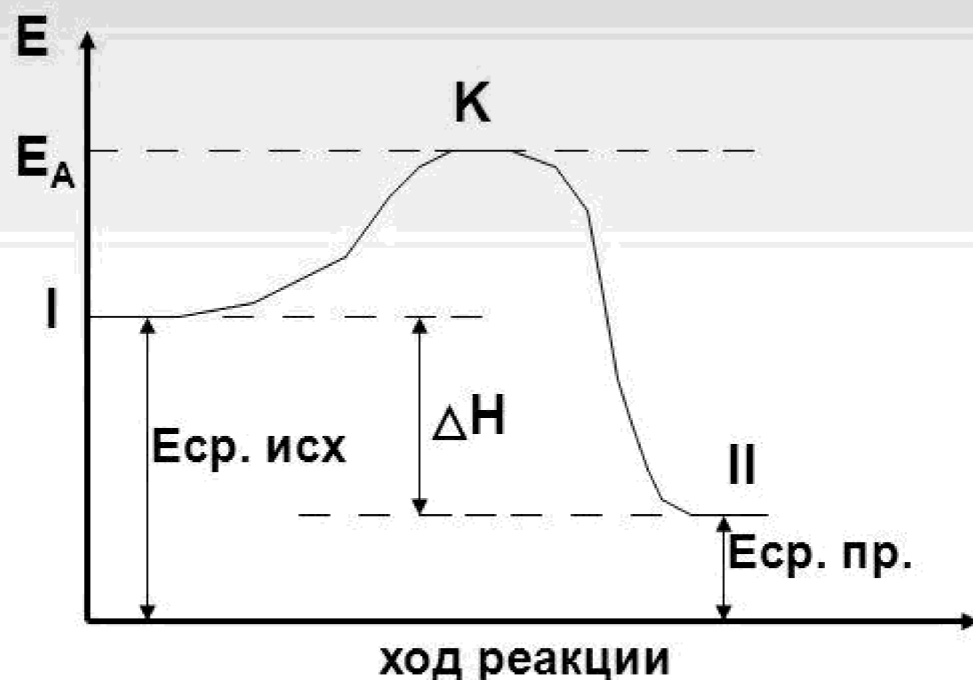
$$\left[\frac{\text{л}}{\text{сек.} \cdot \text{моль}} \right] k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}$$

Реакция омыления сложного эфира в щелочной среде:



Порядок реакции	Выражение для константы скорости	Значение периода полураспада	Уравнение кинетической прямой
Нулевой	$k = (c_0 - c)/t$	$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$	$c = c_0 - kt$
Первый	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$	$\ln c = \ln c_0 - kt$
Второй ($c_A = c_B = c$)	$k = \frac{1}{t} \frac{(c_0 - c)}{c_0 c}$	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$
Второй ($c_A \neq c_B$)	$k = \frac{\ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}}{t(c_{A,0} - c_{B,0})}$	—	$\ln \frac{(c_A - x)}{(c_B - x)} = \ln \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} + k_2(c_{A,0} - c_{B,0})t$
Третий ($c_A = c_B = c_C$)	$k = \frac{1}{t} \frac{(c_0^2 - c^2)}{2c_0^2 c^2}$	$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt$
n -й (кроме первого)	$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right)$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_0^{n-1}}$	$k = \frac{c^{1-n} - c_0^{1-n}}{t(n-1)}$

Изменение энергии в ходе экзотермической реакции



I уровень – средняя энергия
исходных веществ
II уровень – средняя энергия
продуктов реакции
 ΔH - энтальпия

Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

k – const скорости

E_A – энергия активации

R – универсальная газовая постоянная

T – абсолютная температура

ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ С РЕШЕНИЕМ

Задача 1. За ходом химической реакции взаимодействия 3 CaCO (т) с разбавленной соляной кислотой:
$$\text{CaCO}_3 (\text{т}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) = \text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$$

свели по изменению объема выделенного газа CO_2 за равные промежутки времени. Были получены следующие данные:

t, с	0	15	30	45	50	100	∞
V CO ₂ , см ³	0	27	47	57	69	75	80

Рассчитайте константу скорости данной реакции, считая ее реакцией первого порядка по HCl и нулевого порядка по $\text{CaCO}_3 (\text{т})$.

Решение. Рассмотрим как изменяются во времени концентрация соляной кислоты и количество выделенного CO₂ :



если $t = 0$,	n_0	0
если $t > 0$,	$n_0 - 2x$	x

Согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, количество молей выделенного CO₂ вдвое меньше количества молей соляной кислоты, вступившей в реакцию. То есть по условию задачи нам известно значение x в различные промежутки времени в объемах выделенного газа. От объема газа легко перейти к числу молей, используя уравнение Менделеева–Клайперона. Однако, если это реакция первого порядка, то такой пересчет делать не надо, так как отношение концентраций равно отношению объемов. Максимальное количество CO₂ для времени $t = \infty$ пропорционально количеству молей HCl, взятых для реакции (n_0, HCl).

Константу скорости для реакции первого порядка рассчитаем по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - 2x} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty, \text{CO}_2}}{V_{\infty, \text{CO}_2} - V_{\text{CO}_2}}.$$

Например, для времени $t = 15$ с константа скорости

$$k_1 = \frac{1}{15} \ln \frac{80}{80 - 27} = 2,74 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Значения констант, рассчитанные для различных промежутков времени, приведены в таблице:

t, с	15	30	45	50	100	Среднее значение
$k \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$	2,74	2,95	2,77	2,77	2,77	2,80

Среднее значение константы скорости равно $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Задача 2. Исследование α -радиоактивного изотопа полония показало, что за 14 дней его активность уменьшилась на 6,85 %. Определить период полураспада и рассчитать, в течение какого времени он разлагается на 90 %.

По условию задачи известно: $c_0 = 100$ %; $x = 6,85$ %; $t = 14$ дней.

Решение. Эта реакция относится к реакциям первого порядка.

1. Константу скорости можно рассчитать по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{14} \ln \frac{100}{100 - 6,85} = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ дней}^{-1}.$$

2. Период полураспада рассчитаем по уравнению

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{5,07 \cdot 10^{-3}} = 137 \text{ дней}.$$

3. Рассчитаем промежуток времени, за который изотоп разложится на 90 %:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{5,07 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{100}{100 - 90} = 454 \text{ дня}.$$

Пример 3. Раствор уксусноэтилового эфира при $c_{01} = 0,01$ М и $T = 293$ К омыляется $0,002$ М (c_{02}) раствором едкого натра за время $t_1 = 23$ мин на 10% . За какое время (t_2) тот же раствор эфира прореагирует на 10% при взаимодействии с раствором щелочи $c_{03} = 0,004$ М?

Решение. Реакция омыления уксусного эфира щелочью является реакцией второго порядка, когда начальные концентрации исходных веществ не равны.

1. Константу скорости реакции рассчитаем по уравнению

$$k_{\text{II}} = \frac{1}{t(c_{01} - c_{02})} \ln \frac{c_{02}(c_{01} - x)}{c_{01}(c_{02} - x)};$$

$$k_{\text{II}} = \frac{1}{23 \cdot (0,01 - 0,002)} \ln \frac{(0,01 - 0,1 \cdot 0,01) \cdot 0,002}{(0,002 - 0,1 \cdot 0,01) \cdot 0,001} = 3,19 \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1}.$$

2. Время t_2 взаимодействия эфира и щелочи при другой концентрации щелочи рассчитаем по этому же уравнению:

$$t_2 = \frac{1}{3,19 \cdot (0,01 - 0,004)} \ln \frac{(0,01 - 0,01 \cdot 0,1) \cdot 0,004}{(0,004 - 0,01 \cdot 0,1) \cdot 0,01} = 95 \text{ мин.}$$

ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Выписать в тетрадь для лабораторных и практических работ основные формулы из главы XXI «Формальная кинетика» и XXIII «Зависимость скорости реакции от температуры».
2. Разобрать примеры задач с решениями на страницах 350-360 и 389-390 Сборника примеров и задач по физической химии И.В. Кудряшова, Г.С. Каретникова. Записать в тетрадь по два примера из каждой главы.
3. Решить многовариантную задачу со стр. 394 (свой вариант) и одну задачу из главы XXI стр. 360-362 (Анциферова Лера № 1, Дёмин Даниил № 2 и т.д.).