Модуль №3 «Кинетика химических реакций»

Вопросы для самоподготовки

1. Предмет химической кинетики.
2. Скорость химических реакций: средняя, истинная.
3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
4. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Физический смысл константы скорости.
5. Выражение закона действующих масс для гомогенных и гетерогенных систем. Примеры.
6. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры. Температурный коэффициент скорости реакций.
7. Понятие о молекулярности реакции: моно – ди- и тримолекулярные реакции.
8. Порядок химической реакции. Уравнения кинетики необратимых реакций: нулевого, первого, второго порядка.
9. Методы определения порядка реакции.
10. Ускоренные методы определения сроков годности лекарственных препаратов.
11. Теория активных бинарных соударений. Элементы теории переходного состояния (активированного комплекса).
12. Классификация химических реакций: простые и сложные (обратимые, конкурирующие, последовательные, сопряженные)
13. Превращение лекарственного вещества в организме как совокупность последовательных процессов. Константа всасывания и константа элиминации.
14. Цепные реакции: неразветвленные и разветвленные реакции. Отдельные стадии цепной реакции.
15. Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход реакции.
16. Понятие о катализе. Положительный и отрицательный катализ. Гомогенный катализ.
17. Механизм действия катализатора. Энергия активации каталитических реакций.
18. Кислотно - основной катализ. Металлокомплексный катализ.
19. Представление о ферментативном катализе.
20. Торможение химических реакций. Механизм действия ингибиторов.

**Варианты заданий**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Вопросы для самоконтроля | | Задачи | |
|  | 22 | 23 | 1 | 49 |
|  | 21 | 51 | 2 | 28 |
|  | 20 | 24 | 3 | 31 |
|  | 19 | 50 | 4 | 41 |
|  | 18 | 25 | 5 | 44 |
|  | 17 | 31 | 6 | 34 |
|  | 16 | 26 | 7 | 37 |
|  | 15 | 32 | 8 | 40 |
|  | 14 | 35 | 9 | 43 |
|  | 13 | 27 | 10 | 29 |
|  | 12 | 34 | 11 | 39 |
|  | 11 | 37 | 12 | 32 |
|  | 10 | 28 | 13 | 30 |
|  | 9 | 36 | 14 | 38 |
|  | 8 | 39 | 15 | 33 |
|  | 7 | 33 | 16 | 35 |
|  | 6 | 29 | 17 | 45 |
|  | 5 | 38 | 18 | 42 |
|  | 4 | 40 | 19 | 36 |
|  | 3 | 30 | 20 | 47 |
|  | 2 | 42 | 21 | 46 |
|  | 1 | 44 | 22 | 48 |
|  | 22 | 46 | 23 | 49 |
|  | 21 | 43 | 24 | 28 |
|  | 20 | 41 | 25 | 31 |
|  | 19 | 47 | 26 | 41 |
|  | 18 | 45 | 27 | 44 |
|  | 17 | 49 | 1 | 34 |
|  | 16 | 48 | 2 | 37 |
|  | 15 | 50 | 3 | 40 |
|  | 14 | 23 | 4 | 43 |
|  | 13 | 51 | 5 | 29 |
|  | 12 | 24 | 6 | 39 |
|  | 11 | 50 | 7 | 32 |
|  | 10 | 25 | 8 | 30 |
|  | 9 | 31 | 9 | 38 |
|  | 8 | 26 | 10 | 33 |
|  | 7 | 32 | 11 | 35 |
|  | 6 | 35 | 12 | 45 |
|  | 5 | 27 | 13 | 42 |
|  | 4 | 34 | 14 | 36 |
|  | 3 | 37 | 15 | 47 |
|  | 2 | 28 | 16 | 46 |
|  | 1 | 36 | 17 | 48 |
|  | 22 | 39 | 18 | 49 |
|  | 21 | 33 | 19 | 28 |
|  | 20 | 29 | 20 | 31 |
|  | 19 | 38 | 21 | 41 |
|  | 18 | 40 | 22 | 44 |
|  | 17 | 30 | 23 | 34 |
|  | 16 | 42 | 24 | 37 |
|  | 15 | 44 | 25 | 40 |
|  | 14 | 46 | 26 | 43 |
|  | 13 | 43 | 27 | 29 |
|  | 12 | 41 | 1 | 39 |
|  | 11 | 47 | 2 | 32 |
|  | 10 | 45 | 3 | 30 |
|  | 9 | 49 | 4 | 38 |
|  | 8 | 48 | 5 | 33 |
|  | 7 | 50 | 6 | 35 |
|  | 6 | 36 | 7 | 45 |
|  | 5 | 39 | 8 | 42 |
|  | 4 | 33 | 9 | 36 |
|  | 3 | 29 | 10 | 47 |
|  | 2 | 38 | 11 | 46 |
|  | 1 | 40 | 12 | 48 |
|  | 22 | 30 | 13 | 32 |
|  | 21 | 42 | 14 | 30 |
|  | 20 | 44 | 15 | 38 |
|  | 19 | 46 | 16 | 33 |
|  | 18 | 43 | 17 | 35 |
|  | 17 | 41 | 18 | 45 |
|  | 16 | 50 | 19 | 42 |
|  | 15 | 49 | 20 | 36 |
|  | 14 | 47 | 21 | 44 |

**Вопросы для самоконтроля**

* 1. **Дайте определение понятию скорость химической реакции. Опишите количественно (где это можно), как влияют на скорость реакции внешние условия (концентрация, тем­пература, давление). Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции Н2+С12** **= 2НС1 при увеличении давления в 2 раза**
  2. Оцените порядок данной реакции по каждому веществу и общий порядок реакции: 2NO +Cl2→ 2NOCl. Запишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями по отдельным веществам.
  3. Каков физический смысл константы скорости реакции? Какую размерность она имеет?
  4. Какие из следующих факторов влияют на скорость химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация исходных веществ, концентрация продуктов реакции, растворитель, температура? Какие из этих факторов влияют на константу скорости?
  5. Почему введены два термина – «скорость химической реакции» и «скорость химической реакции по данному веществу»?
  6. В каких единицах выражается скорость реакции? Можно ли сравнивать скорости разных реакций? Можно ли сравнивать константы скоростей разных реакций? Аргументируйте ответ.
  7. Дайте определение молекулярности реакции. В чем различие понятий «молекулярность» и «порядок» реакции?
  8. От каких факторов зависит порядок данной реакции? Может ли он измениться в ходе процесса? Можно ли на основании порядка реакции судить о ее сложности?
  9. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?
  10. Какая из односторонних реакций заканчивается быстрее при одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости: реакция первого, второго или третьего порядка?
  11. Выведите выражение для расчета периода полупревращения исходных веществ по реакции третьего порядка при условии равенства их исходных концентраций.
  12. Какие реакции называют псевдомолекулярными?
  13. Как графически определить скорость реакции в момент времени?
  14. Можно ли на основании уравнения химической реакции установить порядки реакции по веществам? Поясните ответ.
  15. Скорость химических реакций: средняя, истинная.
  16. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Физический смысл константы скорости.

* 1. Выражение закона действующих масс для гомогенных и гетерогенных систем. Примеры.
  2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры. Температурный коэффициент скорости реакций.
  3. Понятие о молекулярности реакции: моно – ди- и тримолекулярные реакции.
  4. Порядок химической реакции. Уравнения кинетики необратимых реакций: нулевого, первого, второго порядка.
  5. Методы определения порядка реакции.
  6. Ускоренные методы определения сроков годности лекарственных препаратов.
  7. Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Дайте определение температурного коэффициента реакции.
  8. Запишите уравнения Аррениуса в дифференциальной и интегральной формах. Какая форма является более общей?
  9. Дайте определение энергии активации. Как рассчитать энергию активации?
  10. Как графически определить постоянные в уравнении Аррениуса?
  11. Для каких реакций не выполняется правило Вант-Гоффа?
  12. Какую величину имеет энергия активации реакции, протекающей при комнатной температуре, для которой справедливо правило Вант-Гоффа?
  13. Какие основные положения лежат в основе теории бинарных соударений Аррениуса?
  14. В чем заключается отличие упругого соударения от неупругого?
  15. Перечислите как можно больше источников активации частиц.
  16. Назовите основные достоинства и недостатки теории активных соударений.
  17. Какие положения лежат в основе теории активированного комплекса?
  18. Что понимают под переходным состоянием в ходе химического превращения?
  19. В чем заключается отличие активированного комплекса от промежуточной частицы?
  20. Какой физический смысл имеет истинная энергия активации?
  21. Есть ли принципиальное различие между терминами «активированный комплекс» и «переходное состояние»?
  22. Выведите выражение для константы скорости бимолекулярной реакции.
  23. Запишите уравнение, связывающее константу скорости и термодинамические функции.
  24. Чем вызвано ускоряющее действие катализатора?
  25. На какие группы делят каталитические реакции по агрегатному состоянию участников реакции и катализатора?
  26. Объясните механизм общего кислотно-основного катализа на примере реакции йодирования ацетона.
  27. От чего зависит активность гетерогенного катализатора?
  28. Перечислите и кратко охарактеризуйте основные теории катализа.
  29. Механизм действия катализатора. Энергия активации каталитических реакций.
  30. Кислотно - основной катализ. Металлокомплексный катализ.
  31. Представление о ферментативном катализе.
  32. Торможение химических реакций. Механизм действия ингибиторов.
  33. Превращение лекарственного вещества в организме как совокупность последовательных процессов. Константа всасывания и константа элиминации.
  34. Цепные реакции: неразветвленные и разветвленные реакции. Отдельные стадии цепной реакции.
  35. Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход реакции.

**Решите следующие задачи**

1. Определите изменение скорости прямых элементарных газовых реакций: 1) H2 + OH = H2O + H и 2) 2NO + Cl2 = 2NOCl при увеличении давления в 2 раза.
2. При постоянной температуре в сосудах образовалось 12 г H2S, 18 г Н2О, 18 г Н2, 15 г СO2. Сравните скорости реакций образования перечисленных веществ.
3. Определите порядок реакции, протекающей в газовой фазе, 2Н2 + 2NO = N2 + 2H2O, если ее скорость описывается уравнением ν= kC2NO CH2. Как влияет изменение концентраций реагентов на скорость реакции? Определите размерность константы скорости, если концентрации выражены в моль/дм3 .
4. Предскажите, как изменится скорость газовых реакций при увеличении давления в системе в 2 раза: 1) 2N2O5 = 4NO2 + O2 ν = kCN2O5,

2) 2N2O = 2N2 + O2 ν = k С2 NO .

5. Реакция проходит в газовой фазе: A + 2B + С = Р. При увеличении концентрации компонента А в 2 раза скорость реакции возросла в 4 раза. При увеличении концентрации компонента В в 2 раза скорость не изменилась. При увеличении концентрации компонента С в 2 раза скорость возросла в 2 раза. Предложите уравнение, позволяющее предсказывать влияние изменения концентраций реагирующих веществ на скорость данной реакции. Определите порядок реакции. Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза?

6. Как следует изменить объем реакционной смеси системы:

8NH3(г)+ 3Br2(ж)→6NH4Br(к)+ N2(г),чтобы скорость реакции уменьшилась в 60 раз?

7. Как повлияет на выход хлора в системе:

4HCl(г)+O2(г)↔2Cl2(г)+ 2H2О(ж); ΔНо298=−202,4кДж

а) повышение температуры; b) уменьшение общего объема смеси; c) уменьшение концентрации кислорода; d) введение катализатора?

8. Азот окисляется по уравнению: 0,5N2 (г)+ O2 (г) →NO2 (г) . Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы уменьшится в 3 раза?

9. Окисление серы протекает по уравнению: S (к) + O2 (г) →SO2 (г) . Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если объем системы увеличится в два раза?

10. Окисление диоксида серы протекает по уравнению:

2SО2(г) + О2(г) ´ →2SO3(г). Как изменятся скорость прямой и обратной реакций, если концентрация диоксида серы увеличится в два раза, а концентрация SO3 уменьшится в три раза?

11. Аммиак образуется по реакции: N2(г) + ЗН2(г) →2NН3(г) . Как изменится скорость образования аммиака, если объем системы увеличить в 2 раза, а концентрацию азота увеличить в 3 раза?

12. Реакция протекает по следующей схеме: 2SO2(г) + О2(г) → 2SO3 (г) . Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO2 в 3 раза?

13. Реакция идет по уравнению N2(г)+О2(г)→2NО(г) . Концентрации исходных веществ до начала реакции были: [N2] = 0,025 моль/л; [O2] = 0,01 моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда [NО] стала равной 0,001 моль/л.

14. Реакция идет по уравнению N2(г) + 3Н2(г) →2NН3(г) . Концентрации участвующих в ней веществ были: [N2] = 0,9 моль/л; [Н2] = 2 моль/л; [NН3] = 0,15 моль/л. Вычислите концентрацию азота и аммиака, когда [Н2] стала равной 0,2 моль/л.

15. Реакция протекает по уравнению 2NO(г) + О2(г)→2NО2(г) (Концентрации исходных веществ были: [NO]0 = 0,01 моль/л, [О2]0 = 0,02 моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,20 моль/л и концентрацию NO до 0,08 моль/л.

16. Напишите выражение закона действующих масс для гетерогенной системы: СО2 (г)+ С(к) → 2СО(г) . Как изменится скорость прямой реакции – образования СО, если концентрацию СО2 уменьшить в четыре раза?

17. Запишите закон действующих масс для реакции: 2NaOH(ж) + H2SO4(ж) → Na2SO4(ж) + H2O(ж) , предполагая, что частные кинетические порядки реакции соответствуют стехиометрическим коэффициентам при веществах. Чему равны общие порядки прямой и обратной реакций?

18. Запишите закон действующих масс для реакции:

SO2(г)+0,5O2(г)→SO3(г), предполагая, что частные кинетические порядки реакции соответствуют стехиометрическим коэффициентам при веществах. Чему равны общие порядки прямой и обратной реакций?

19. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению PCl5(г) ↔ PCl3(г)+Cl2(г); ΔН = +92,59 кДж. Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрации реагирующих веществ, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl5?

20. На основании принципа Ле Шателье, определите в каком направлении сместится равновесие в системе COCl2(г) ↔ CO(г) + Cl2(г); Δ H° > 0 при повышении: а) давления (T = const); б) температуры.

21. На основании принципа Ле Шателье, определите в каком направлении сместится равновесие в системе H2(г) + Ι2(г) ↔ 2HΙ(г); Δ H° > 0 при повышении: а) давления (T = const); б) температуры.

22. На основании принципа Ле Шателье, определите в каком направлении сместится равновесие в системе 2CO (г)+ O2 (г) ↔ 2CO2 (г); Δ H° < 0 при повышении: а) давления (T = const); б) температуры.

23. На основании принципа Ле Шателье, определите в каком направлении сместится равновесие в системе N2(г) +O2(г) ↔ 2NO (г); Δ H° > 0 при повышении: а) давления (T = const); б) температуры.

24. На основании принципа Ле Шателье, определите в каком направлении сместится равновесие в системе 4HCl(г) + O2(г) ↔ 2H2O(г)+2Cl2 (г); ΔH°< 0 при повышении: а) давления (T = const); б) температуры.

25. Во сколько раз возрастет скорость разложения сульфацила натрия в глазных каплях при повышении температуры от 20 до 80оС? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

26. Рассчитайте время разрушения аэрозольного препарата «Камфомен» на 10%, считая константу скорости разложения основного действующего вещества (фурацилина) равной 1,2×10–5 час–1 при 20oС.

27. Константа скорости гидролиза сахарозы при 25°С равна 3,2•10-3 ч-1. Рассчитайте:

а) время, за которое гидролизу подвергнется 10% исходного количества сахарозы;

б) какая часть сахарозы подвергнется гидролизу через 5 сут;

в) период полупревращения реакции.

28. Константа скорости некоторой реакции при 293 К равна 0,055 мин -1, а при 313 К – 0,165 мин -1. Определить энергию активации этой химической реакции.

1. Реакция первого порядка протекает на 30 % при температуре 298 К за 30 мин, при 313 К – за 5 мин. Найти энергию активации реакции.
2. Определите энергию активации реакции окисления, для которой скорость реакции удваивается при повышении температуры от 300 до 310 К.
3. Энергия активации реакции окисления Ni3S2 равна 112,3 кДж/моль. Во сколько раз увеличится константа скорости этой реакции при повышении температуры от 973 до 1 173 К?
4. **При увеличении температуры с 30 до 45оС скорость гомогенной реакции повысилась в 20 раз. Чему равна энергия активации реакции?**
5. Константа скорости некоторой реакции при 297 К равна 0,067 мин -1, а при 321 К – 0,181 мин -1. Определить энергию активации этой химической реакции.
6. **При увеличении температуры с 37 до 59оС скорость гомогенной реакции повысилась в 25 раз. Чему равна энергия активации реакции?**
7. Экспериментально определены кинетические константы реакции при 80оС ( k =1), и при 120оС ( k =10). Определите энергию активации.
8. Экспериментально определены кинетические константы реакции при 100оС ( k = 2,5), и при 150оС ( k = 8,5). Определите энергию активации.
9. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 32,3•103 Дж/моль, а в присутствии катализатора она равна 20,9•103 Дж/моль. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции в присутствии катализатора при 25 °С?
10. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 30,0•103 Дж/моль, а в присутствии катализатора она равна 50,5•103 Дж/моль. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции в присутствии катализатора при 30 °С?
11. Определить энергию активации Еа реакции, для которой при повышении температуры от 22 до 32 °C константа скорости возрастает в 2 раза.
12. Энергия активации некоторой реакции при отсутствии катализатора равна 75 кДж/моль, а с катализатором 50 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25°C?
13. Приведенные ниже данные соответствуют температурной зависимости константы скорости реакции, имеющей первый порядок

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура T, К | 275 | 283 | 288 | 298 |
| Константа k, с-1 | 0,0017 | 0,0036 | 0,0055 | 0,0125 |

Определите энергию активации и значение предэкспоненциального множителя. Рассчитайте константу скорости при температуре T=303 K.

1. Реакция первого порядка при температуре 20оС осуществляется на 40% за 50 минут. При какой температуре реакция завершится полностью за это же время, если энергия активации составляет 36 кДж/моль.
2. Константа скорости диссоциации фосгена СОCl2 = CO + Cl2

при температуре 382оС равна 0,5×10–2 мин–1, а при температуре 482оС − 67,6×10–2 мин–1. Рассчитать: а) энергию активации реакции;

б) константу скорости реакции при температуре 425оС; в) количество фосгена, которое разложится при температуре 382оС за 100 минут после начала реакции, если начальное содержание его составляло 1 моль/л.

44. Разложение спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 75 кДж/моль. Период полупревращения при 20°С равен 103 ч. Рассчитайте время, за которое разложится 25% спазмолитина при 37°С.

45. Периоды полупревращения денатурации некоторого вируса равны: при 30°С 5 ч, при 37°С – 1,76 • 10-2 ч. Денатурация описывается кинетическим уравнением первого порядка. Вычислите энергию активации процесса.

46. Вычислить энергию активации гидролиза этилацетата в щелочном растворе (10°С -45°С); γ = 1,9.

47. Оцените, во сколько раз возрастет скорость реакции разложения угольной кислоты при 310 К, если в присутствии карбоангидразы Eа =49 кДж/моль, а без катализатора ***Еa***= 86 кДж/моль.

48. Период полупревращения реакции первого порядка равен 15,4 ч при 298 К. Как изменится период полупревращения при введении катализатора, снижающего энергию активации на 15000 Дж/моль?

49. Для прямой реакции *Еa* = 80 кДж/моль;Δr*Н°*= 25 кДж/моль. Чему равны энергия активации и стандартная энтальпия обратной реакции?