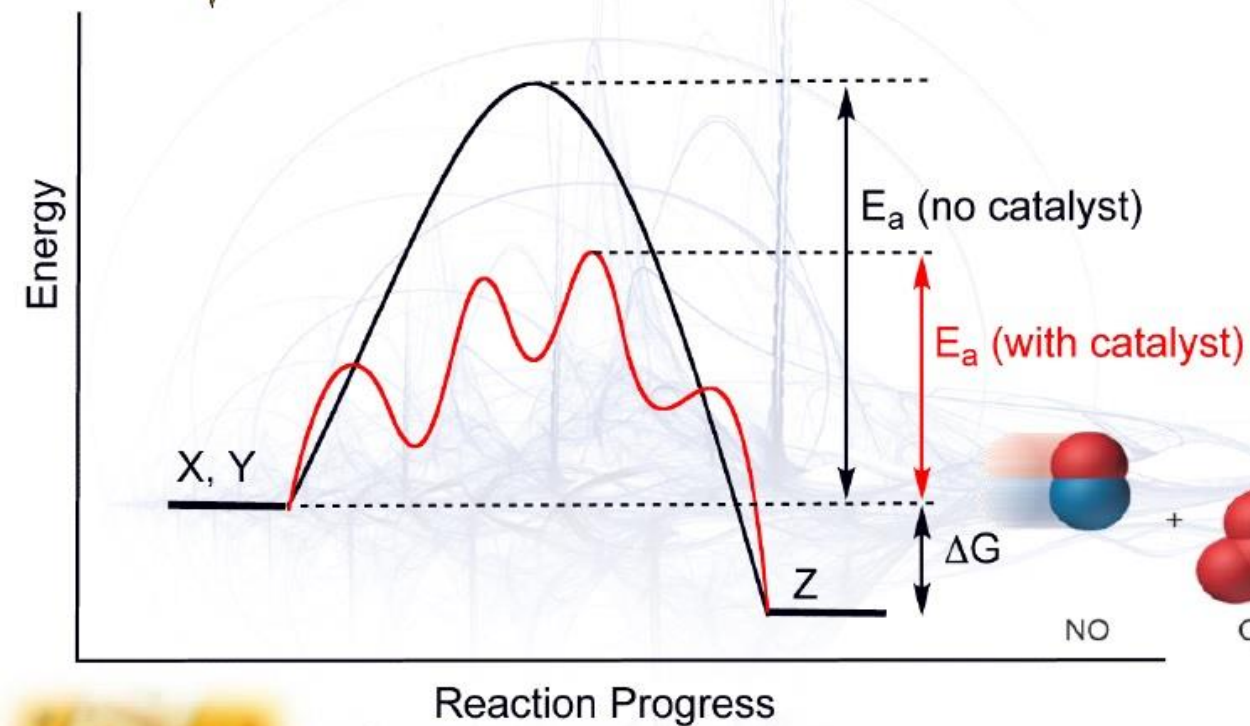




ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



Лямин Алексей Николаевич,

доцент, кандидат педагогических наук,

Почётный работник образования РФ

КОГОАУ ДПО «ИРО Кировской области», г. Киров



<http://lyaminchemistry.ucoz.ru/>





ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

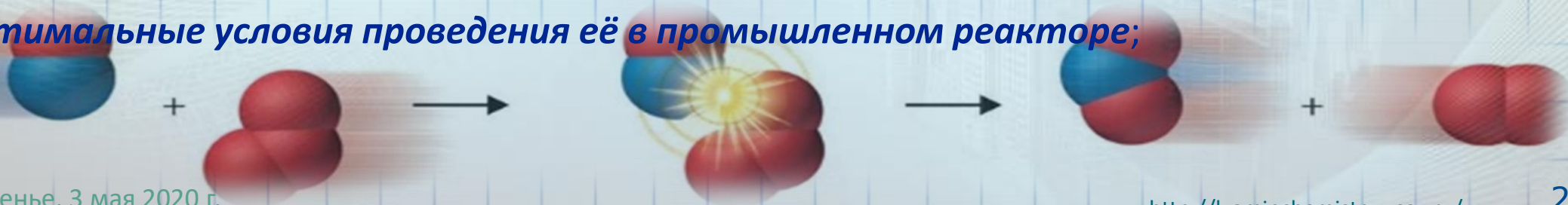
от древнегреческого *κίνητικός* – движущийся, подвижный

учение о механизме и скорости химической реакции, а также зависимости скорости химической реакции от различных факторов;

предмет изучения химической кинетики: закономерности протекания химической реакции во времени в зависимости от её механизма, условий проведения процесса, строения реагентов, энергетики процесса и физики активации частиц;

химическая термодинамика решает вопрос о возможности или невозможности химических процессов и об их направлении, а химическая кинетика решает вопрос с какой скоростью процесс достигнет состояния равновесия в заданных условиях;

кинетические закономерности, в отличие от термодинамических закономерностей, требуют анализа не только конечного и начального состояния системы, но и знания пути, по которому осуществляется процесс; получив эти закономерности в виде математической модели, можно рассчитать скорость изучаемой химической реакции и оптимальные условия проведения её в промышленном реакторе;





РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

при благоприятном термодинамическом прогнозе и достаточно большой константе равновесия ($\Delta G_T \ll 0$, $K_p \gg 1$), чтобы обеспечить приемлемый выход продукта реакции, необходимо ещё решить вопрос о времени, в течение которого установится равновесие; только, если скорость реакции окажется достаточной, можно считать систему «реакционноспособной»;

реакционная способность — относительная характеристика химической активности вещества, учитывающая как разнообразие реакций, возможных для данного вещества, так и их скорость; это понятие относительное, т.к. определяется по отношению к конкретному веществу — партнёру по реакции, при этом чем выше реакционная способность вещества, тем больше скорость процесса;

интересно заметить, что свободная энергия системы, стремление которой к минимуму — есть движущая сила химического процесса, не находится в прямой связи с его скоростью; реакция, очень выгодная термодинамически, может, тем не менее, идти весьма медленно, и наоборот, некоторые «не очень выгодные процессы» проходят весьма быстро;

кинетика по способу описания делится на две части: формальная кинетика и учение о механизме реакции как теория химической кинетики.



РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ

явление, когда при определённых условиях в химическом процессе один путь разрыва и образования химических связей преобладает над остальными возможными путями, т.е. предпочтительное прохождение химической реакции по одному из нескольких реакционных центров субстрата;

сложные реакции проходят в несколько элементарных последовательных реакций — стадий; общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной — лимитирующей стадии;

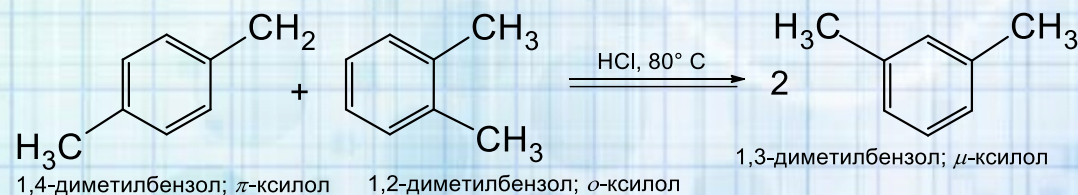
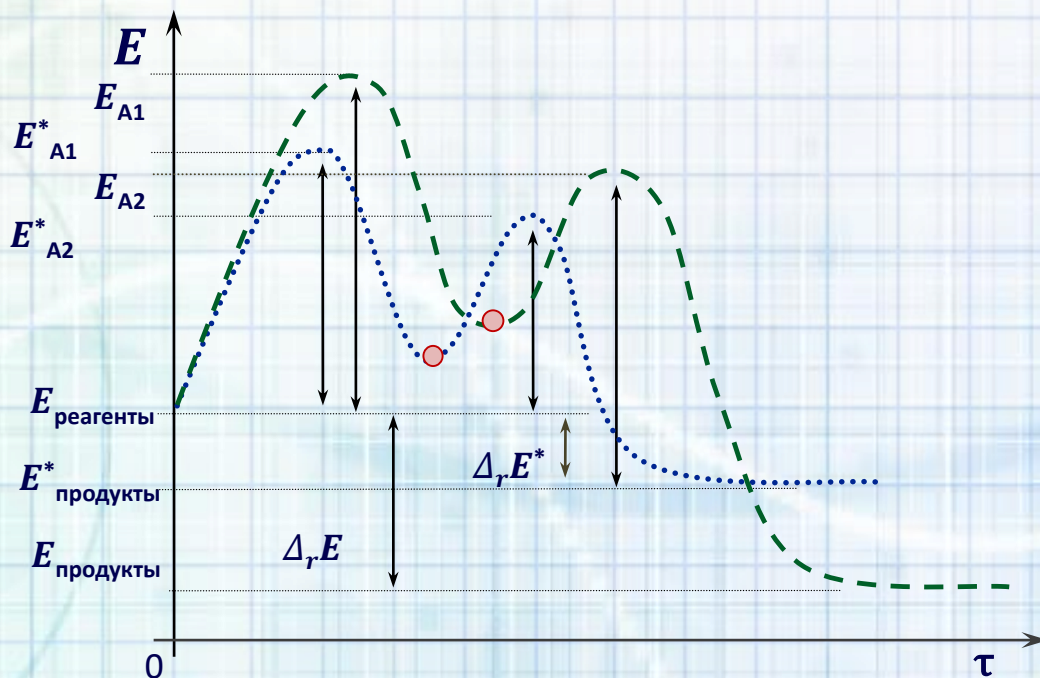
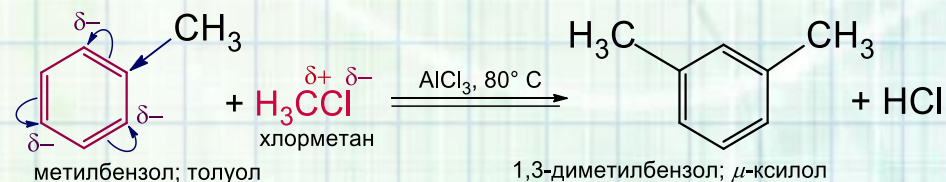
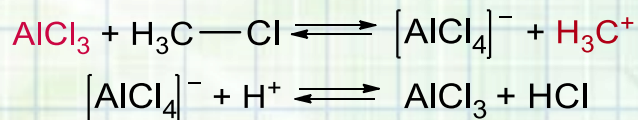
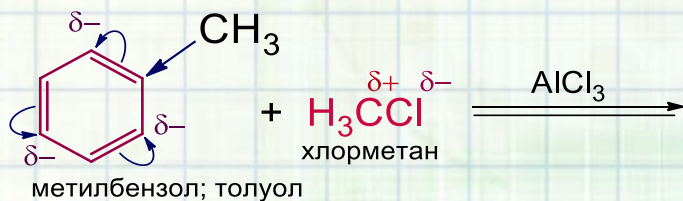
скорость лимитирующей стадии определяется её энергией активации: чем меньше энергия активации лимитирующей стадии, тем выше скорость процесса;

при проведении процесса в мягких условиях реагентом, в первую очередь, атакуется наиболее доступный активный центр субстрата — динамический фактор и практически полностью образуется продукт, скорость образования которого наибольшая; такой процесс называется кинетически контролируемым;
при проведении процесса в жёстких условиях реагент атакует энергетически выгодный центр субстрата — статический фактор и преимущественно образуется наиболее энергетически выгодный продукт, т.е. с меньшей внутренней энергией; такой процесс называется термодинамически контролируемым.



АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА

при прохождении реакции в условиях повышенной температуры преобладает наиболее устойчивый продукт, т.е. с наименьшей внутренней энергией — термодинамически контролируемый процесс; проведение реакции в условиях пониженной температуры обеспечивает атаку метил-катиона по электрон-избыточным центрам и, максимально образуются изомеры, скорость образования которых наибольшая — кинетически контролируемый процесс:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Ксилолы (диметилбензолы) — углеводороды, получаемые при нефтепереработке. Нагревание в присутствии катализаторов (кислот Льюиса: AlCl_3) приводит к смеси различных изомерных форм ксилолов. В равновесной смеси при 500 К, на каждые 3 моль ксилолов 0,5 моль имеют орто-расположение метильных групп, 0,6 – пара-расположение метильных групп, остальные — мета-расположение метильных групп.

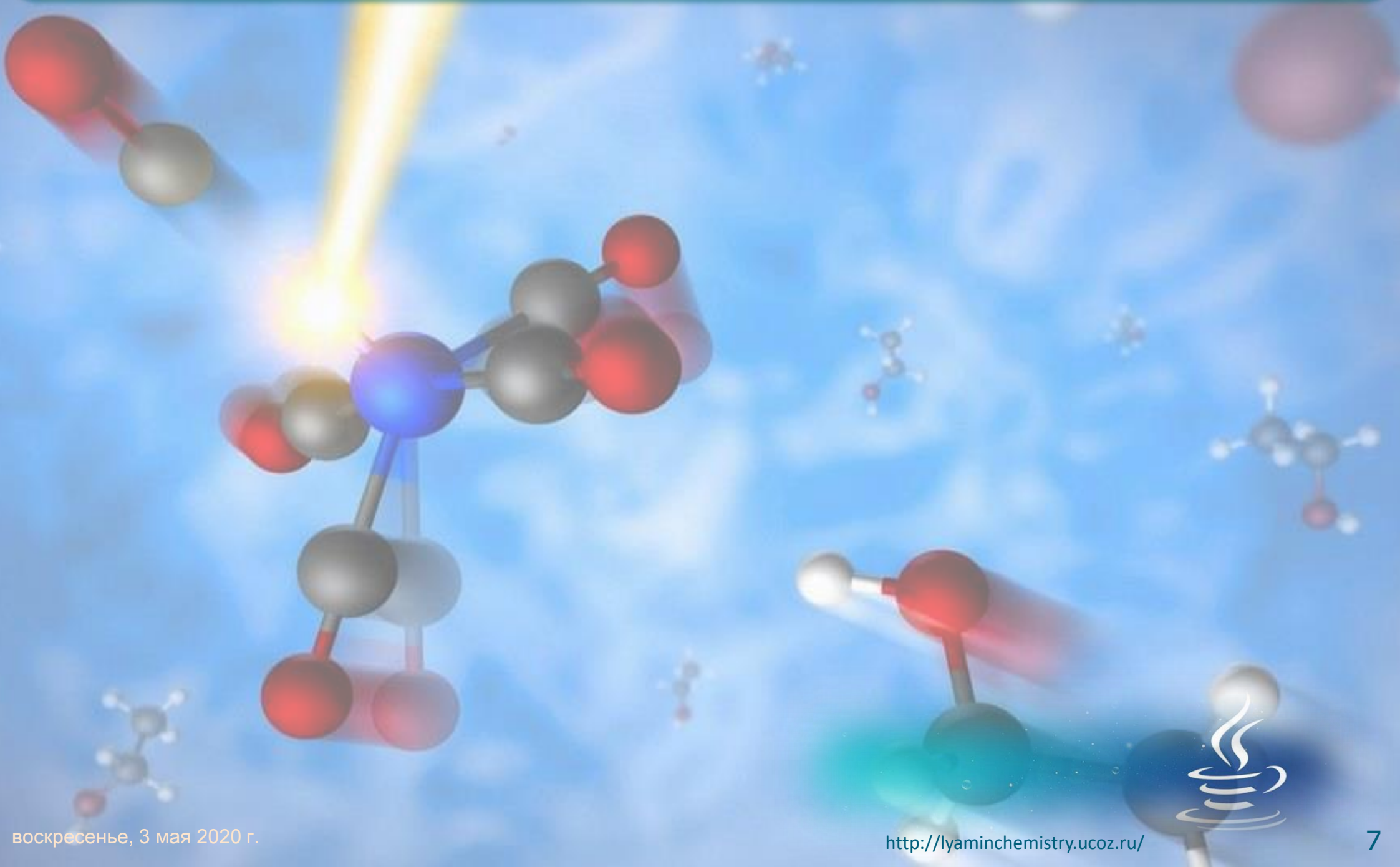
1. Рассчитайте константы равновесия реакций: K_c (1) орто-ксилол $\rightleftharpoons$ пара-ксилол и K_c (2) мета-ксилол $\rightleftharpoons$ пара-ксилол;
в таблице приведены теплоты образования газообразных ксилолов (при допущении, что они практически не зависят от температуры).

ксилол	орто-	пара-	мета-
$\Delta_f H^\circ$ кДж·моль ⁻¹	11,8	11,3	10,3

2. Какой из ксилолов обладает наибольшей, а какой — наименьшей энергией Гиббса?
3. Выразите мольную долю каждого изомера в смеси в общем виде через K_c (1) и K_c (2).
4. Рассчитайте процентное соотношение изомеров в равновесной смеси при 700 К.



ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА





СТЕХИОМЕТРИЯ РЕАКЦИИ

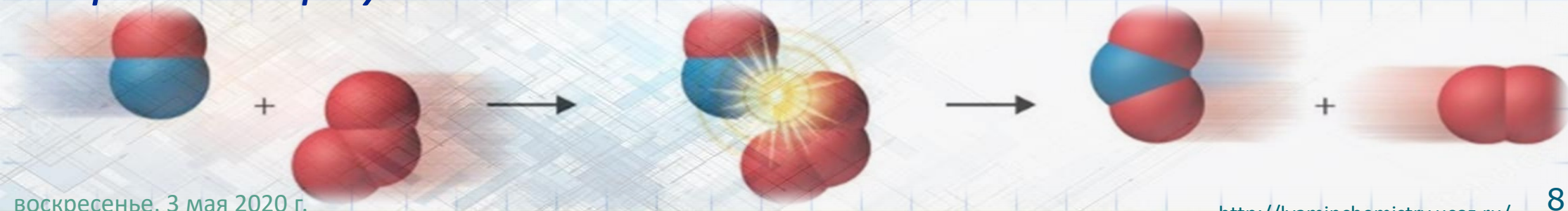
формальная кинетика оперирует макроскопическими закономерностями, позволяющими описывать химическую реакцию на основе экспериментальных данных;

вещество, содержащее атакуемый реакционный центр называют субстратом, а атакующее вещество называют реагентом; субстрат и реагент вместе называют реагентами;

реагенты → продукты реакции



стехиометрическое уравнение реакции отражает материальный баланс процесса и, как правило, не соответствует реальному пути перехода реагентов в равновесное состояние; практически всегда, сначала реагенты образуют крайне нестабильные интермедиаты — высокореакционные промежуточные частицы, которые активно реагируют как друг с другом, так и с исходными веществами, в результате возникает система одновременно протекающих реакций, которые в итоге и приводят к образованию продуктов

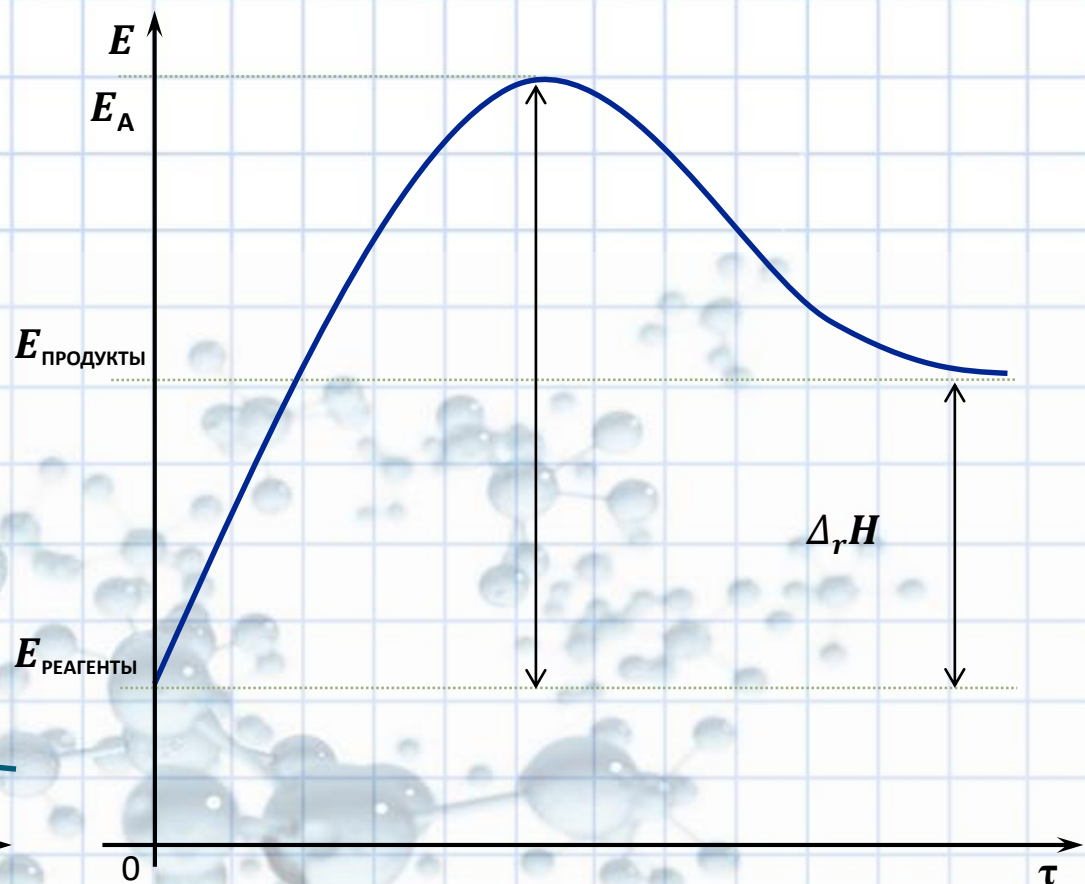
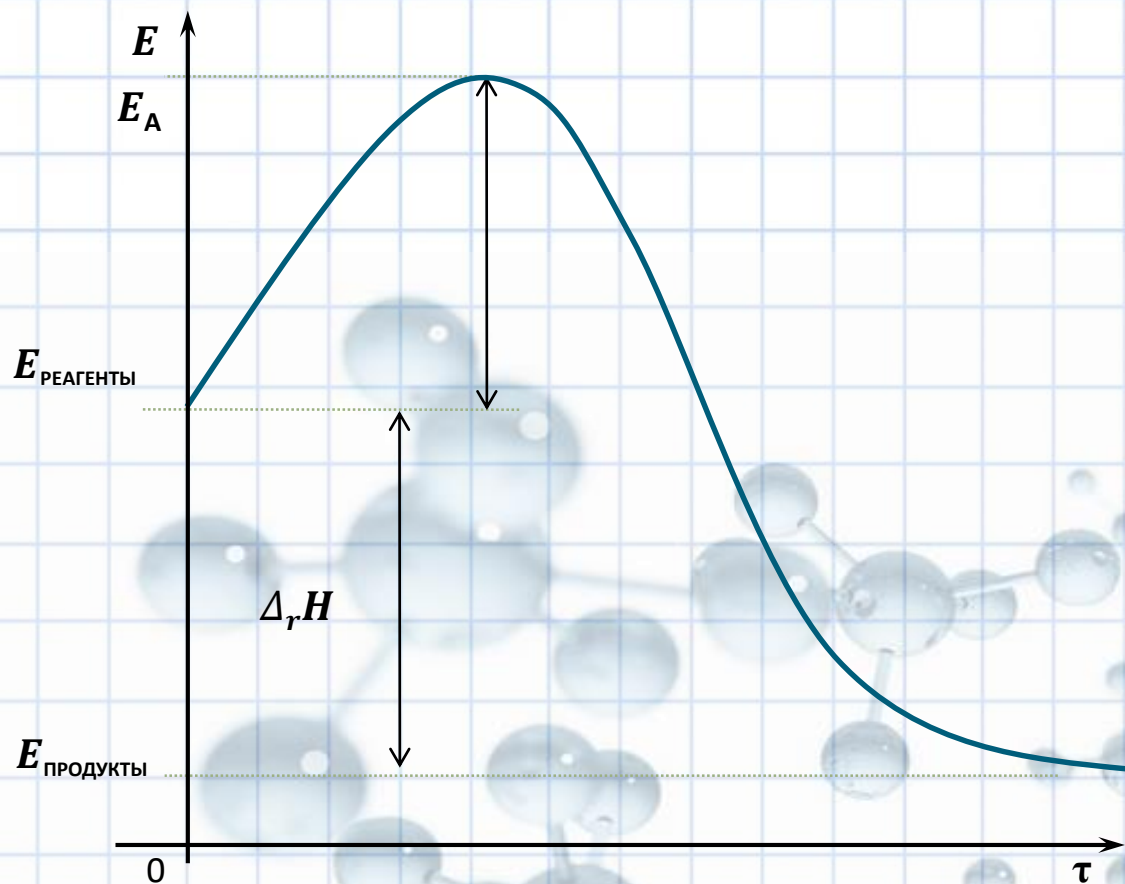




ЭЛЕМЕНТАРНАЯ РЕАКЦИЯ

элементарный акт химической реакции — стадия химического взаимодействия частиц, при котором преодолевается только один активационный энергетический барьер;

простая (элементарная) реакция — химическая реакция, характеризующаяся одной элементарной стадией, т.е. совокупностью большого числа однотипных элементарных актов химического превращения: $2\text{NO}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{г})$;





ВИДЫ РЕАКЦИЙ

сложная реакция — химическая реакция, которая является совокупностью нескольких элементарных стадий, в ходе которых образуются промежуточные вещества, чаще всего радикалы, которые подвергаются дальнейшему взаимодействию:

сложные, или многостадийные, реакции бывают параллельными, последовательными, сопряжёнными, цепными, фотохимическими и т.д.;

параллельные реакции — химические процессы при которых одновременно идут две и более независимые реакции, в результате чего в зависимости от условий образуются различные продукты, например: диспропорционирование хлора в щёлочи; термическое разложение хлората калия; образование продуктов в разных изомерных формах и др.;

последовательные (консекутивные) — реакции, проходящие в несколько стадий; продукты, образовавшиеся в первой стадии, являются исходными веществами для второй и т.д.; число стадий и реагентов в каждой из стадий, может быть различным, например, биоокисление глюкозы, гидролиз АТФ и др.;

сопряжённые реакции — химические процессы, проходящие по схеме: 1) $A + B \longrightarrow C$; 2) $A + D \longrightarrow E$; при этом одна из реакций проходит самостоятельно, а другая возможна только при наличии первой; реагент А, общий для обеих реакций, называется актор, реагент В — индуктор, реагент D, взаимодействующий с А только при наличии первой реакции — акцептор, например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит образование фенола и дифенила;



ВИДЫ РЕАКЦИЙ

цепными называют реакции, состоящие из взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии;

как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов;

для всех цепных реакций характерны три типичные стадии: $\text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} = \text{HCl}_{(g)}$

1) **инициирование (зарождение) цепи:** $\text{Cl}_{2(g)} + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$ **фотохимическая;**

2) **рост цепи:** $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl}_{(g)} + \text{H}\cdot$; $\text{Cl}_{2(g)} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{HCl}_{(g)} + \text{Cl}\cdot$;

3) **рекомбинация (обрыв) цепи:** $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_{2(g)}$; $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_{2(g)}$; $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl}_{(g)}$;

обрыв цепи возможен также при столкновении активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда;

реакция образования хлороводорода является примером неразветвлённой цепной реакции — реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь образующейся; разветвлёнными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции геометрически возрастает, например, реакция взаимодействия водорода с кислородом

$2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ проходит в 32 стадии



СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

скорость простых химических реакций — это число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства;

элементарным химическим актом является единичный акт взаимодействия частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов и др.), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений;

реакционное пространство — это объём для гомогенных химических реакций или поверхность раздела фаз для гетерогенных химических реакций;

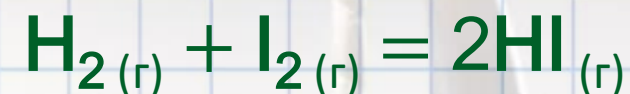
прямых экспериментальных методов, позволяющих определить число элементарных актов, не существует; скорость простой химической реакции можно выразить через изменение степени завершённости химической реакции:

$$v_r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{d\tau}; \quad v_r = \frac{1}{\nu_i V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}; \quad \text{при } V = \text{const}: \quad v_r = \nu_i^{-1} \cdot \frac{dC_i}{d\tau};$$

где v_r — истинная скорость химической реакции; V — объём реакционного пространства; ξ — степень завершённости химической реакции; τ — время; ν_i — стехиометрический коэффициент в уравнении реакции, положительный для продуктов реакции и отрицательный для исходных реагентов; n_i — количество i -го вещества; C_i — концентрация i -го вещества.



ВЫРАЖЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ



так как из 1 моль водорода и 1 моль иода образуется 2 моль иодоводорода, то скорость образования HI вдвое больше скорости расходования H₂ или I₂ :

$$v_r = -\frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{I}_2}}{d\tau} = 2^{-1} \frac{dC_{\text{HI}}}{d\tau};$$

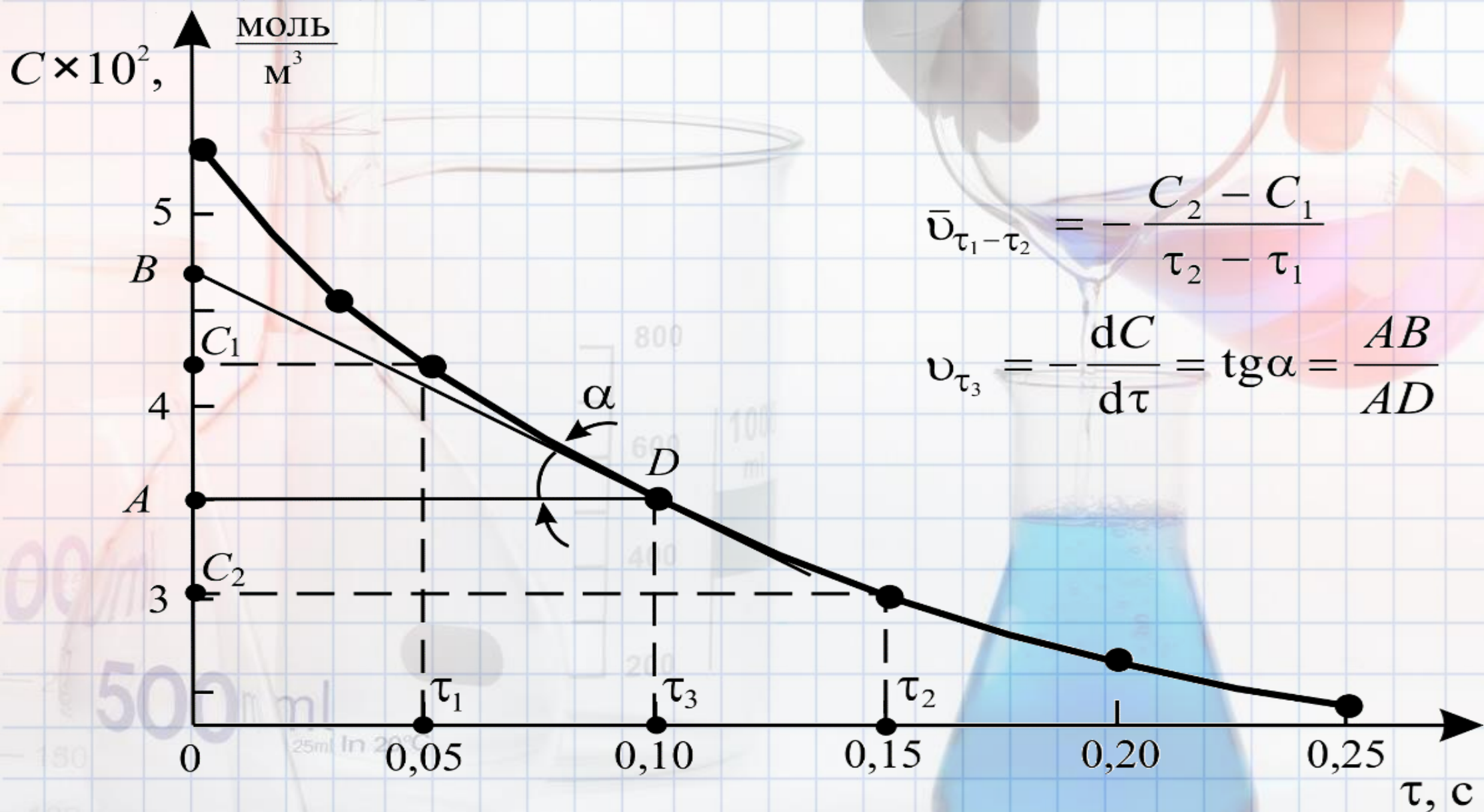
скорость гомогенной химической реакции, идущей при постоянном объёме, есть изменение концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, в единицу времени, т.е. [моль·м⁻³·с⁻¹]; скорость гетерогенной химической реакции, идущей на поверхности раздела фаз, есть изменение концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, в единицу времени, т.е. [моль·м⁻²·с⁻¹];

в сложной многостадийной реакции скорость суммарного процесса может существенно отличаться от скорости отдельных стадий;

на скорость реакции могут влиять следующие факторы: концентрации реагентов, температура, катализаторы, инициаторы, электромагнитное излучение, электрический потенциал, сила тока, pH среды, в которой протекает процесс.



ГРАФИК СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ





ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Скорость реакции разложения пероксида водорода: $2\text{H}_2\text{O}_2 (\text{p-p}) \xrightarrow{h\nu} 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_2 \uparrow_{(\text{г})}$

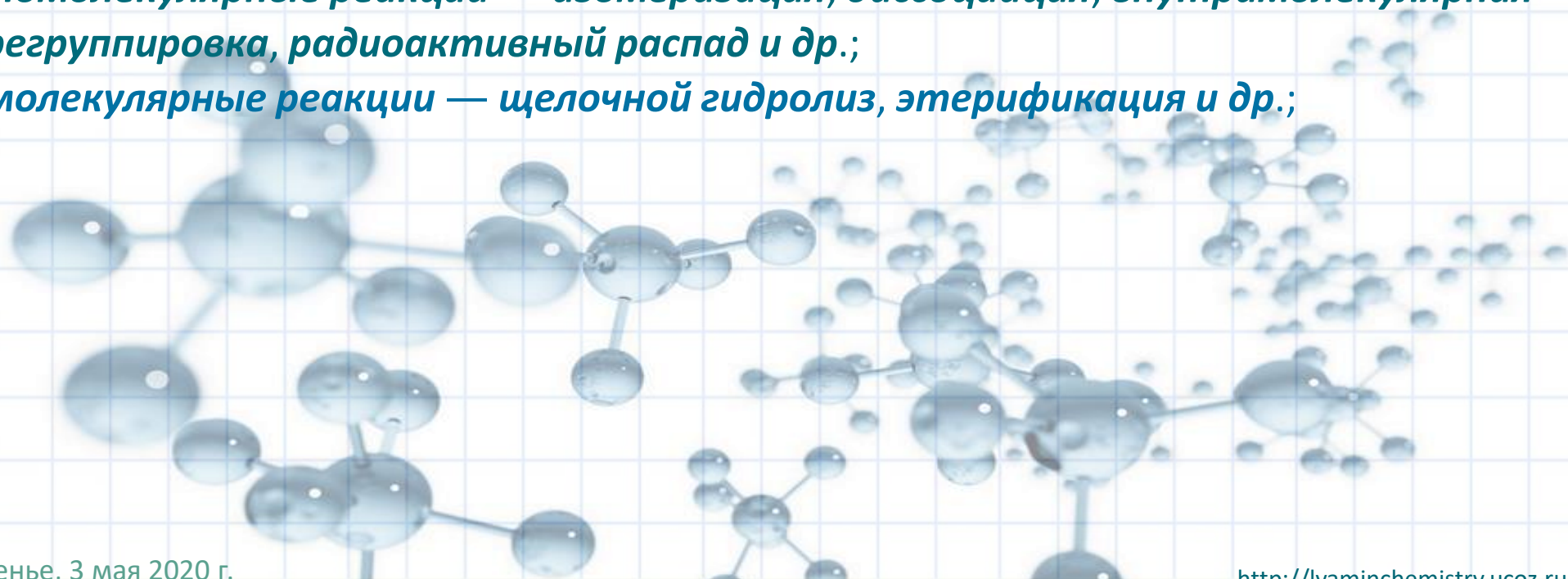
может быть выражена через концентрацию реагентов и продуктов $C_{(\text{H}_2\text{O}_2)}$, $C_{(\text{O}_2)}$, парциальное давление $p_{(\text{O}_2)}$, и изменение количества веществ $n(\text{H}_2\text{O}_2)$, $n(\text{O}_2)$; выведите соотношения, связывающие эти выражения;





МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

молекулярность элементарной химической реакции — число частиц, участвующих в одном элементарном акте; по молекулярности реакции делятся на мономолекулярные (мономолекулярные), бимолекулярные (двухмолекулярные) и тримолекулярные (трёхмолекулярные), но вероятность одновременного столкновения трёх частиц стремится к нулю, т.о. тримолекулярные реакции встречаются сравнительно редко и являются скорее исключением, чем правилом; понятие «молекулярность реакции» применимо только к элементарным стадиям химических реакций, в многостадийных реакциях можно говорить только о молекулярности отдельной стадии;
мономолекулярные реакции — изомеризация, диссоциация, внутримолекулярная перегруппировка, радиоактивный распад и др.;
бимолекулярные реакции — щелочной гидролиз, этерификация и др.;

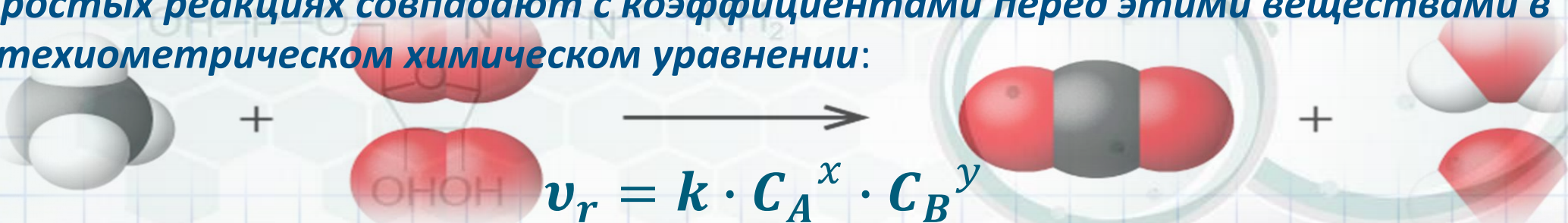




ЗАВИСИМОСТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

необходимым условием взаимодействия между частицами исходных веществ является их взаимное столкновение, т.е. максимальное сближение, при котором электроны и ядра одних частиц попадают в сферу действия электрических полей, возбуждаемых другими частицами;

число столкновений между молекулами в газах очень велико (до 10^{10} млрд·сек⁻¹), а скорость химических реакций примерно в 1 миллион раз меньше, иначе говоря, только малая доля столкновений приводит к химической реакции; очевидно, чем больше будет при данных внешних условиях столкновений, тем больше число результативных взаимодействий между молекулами, а значит и больше скорость химической реакции; также понятно, чем больше число молекул, то есть чем выше их концентрация, тем чаще они сталкиваются, тем выше скорость реакции; опыт показывает, что чаще всего для гомогенных реакций при постоянных температуре и объёме скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, которые в простых реакциях совпадают с коэффициентами перед этими веществами в стехиометрическом химическом уравнении:





КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

закон действующих масс, основное уравнение химической кинетики:
скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении элементарной реакции; сформулирован в 1867 г. норвежскими учёными К. Гульдбергом и П. Вааге:



$$v_r = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y$$

где: k — константа скорости реакции; x ; y — частный порядок по реагенту; $x + y$ — общий порядок реакции;

закон действующих масс справедлив только для газов и жидкостей (гомогенных систем) и не выполняется для реакций с участием твёрдых веществ (гетерогенных систем);

к сложным химическим реакциям закон действия масс применить нельзя; это можно объяснить тем, что сложный процесс состоит из нескольких элементарных стадий, и его скорость будет определяться не суммарной скоростью всех стадий, лишь одной самой медленной стадией, которая называется **лимитирующей**.





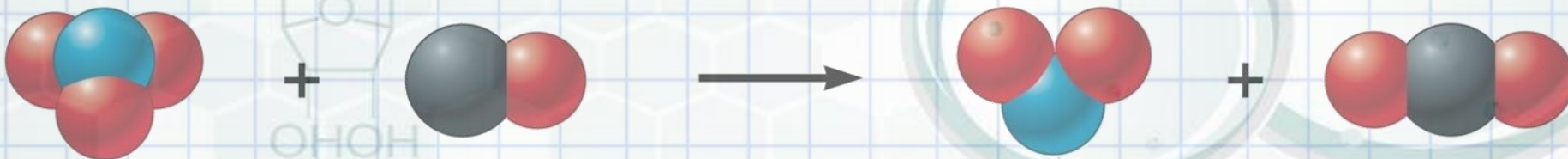
ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

порядок реакции величина формальная, чаще всего, порядок бывает положительным целочисленным, но может быть дробным и даже отрицательным;

порядок реакции определяется только экспериментальным путём; для подавляющего большинства процессов коэффициент в стехиометрическом уравнении реакции не соответствует порядку реакции;

если реакция проходит в избытке какого-то из реагентов, то порядок реакции по этому реагенту будет практически равен нулю, так как изменение его концентрации будет оказывать незначительное влияние на скорость реакции;

постоянство частных порядков от начального момента реакции до её завершения, характерно лишь для одностадийных односторонних реакций; для сложных реакций при изменении концентрации реагентов постоянство частных порядков нарушается; поэтому для многостадийных процессов принято указывать, какой порядок реакции приводится в кинетическом уравнении: определённый по начальным скоростям или полученный из кинетических кривых; в последнем случае необходимо указывать до каких степеней превращения соблюдается постоянство порядка реакции





ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

В таблице представлены результаты исследования кинетики гипотетической реакции $3A + B \rightarrow 2C$ при постоянной температуре:

№ эксперимента	C_{A_0} моль·м ⁻³	C_{B_0} моль·м ⁻³	Начальная скорость моль·м ⁻³ ·с ⁻¹
1	10	20	0,04
2	10	10	0,04
3	200	200	0,16

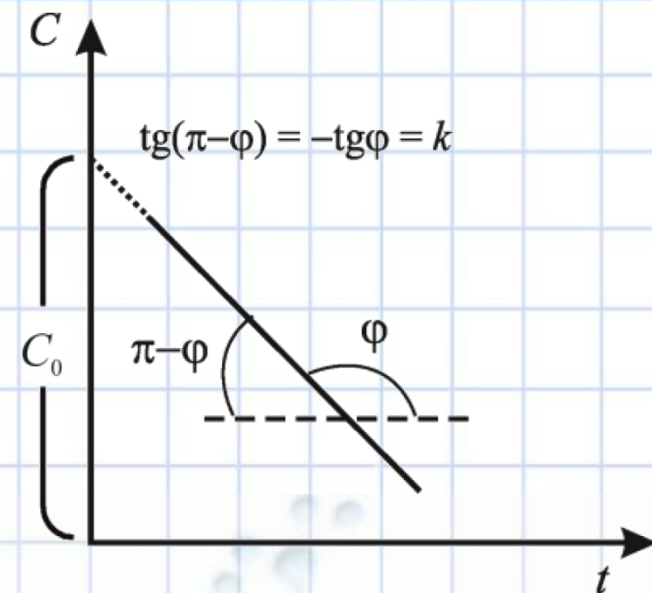
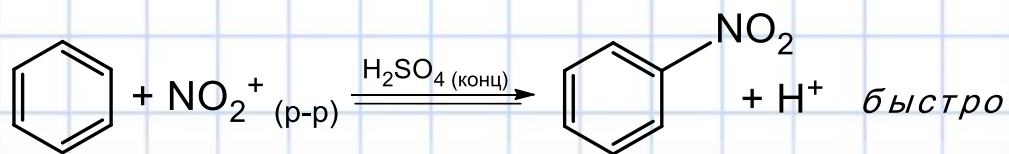
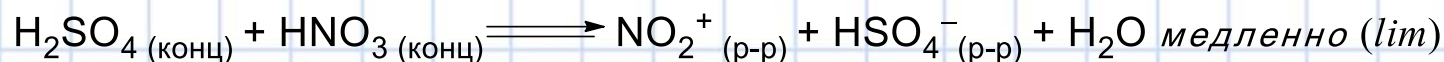
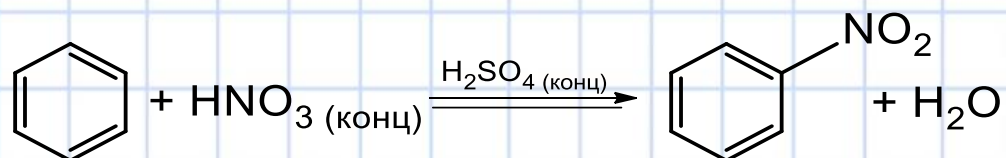
определите порядок реакции по веществу А и по веществу В; вычислите значение константы скорости реакции; определите скорость реакции при $C_{A_0} = 0,05$ моль·л⁻¹; $C_{B_0} = 0,15$ моль·л⁻¹;





РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

реакции нулевого порядка: нитрование бензола большим избытком азотной кислоты:



$$v_r = k \cdot C_{(\text{HNO}_3)}; \quad C_{(\text{HNO}_3)} - \text{const}; \quad v_r = k [\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}];$$

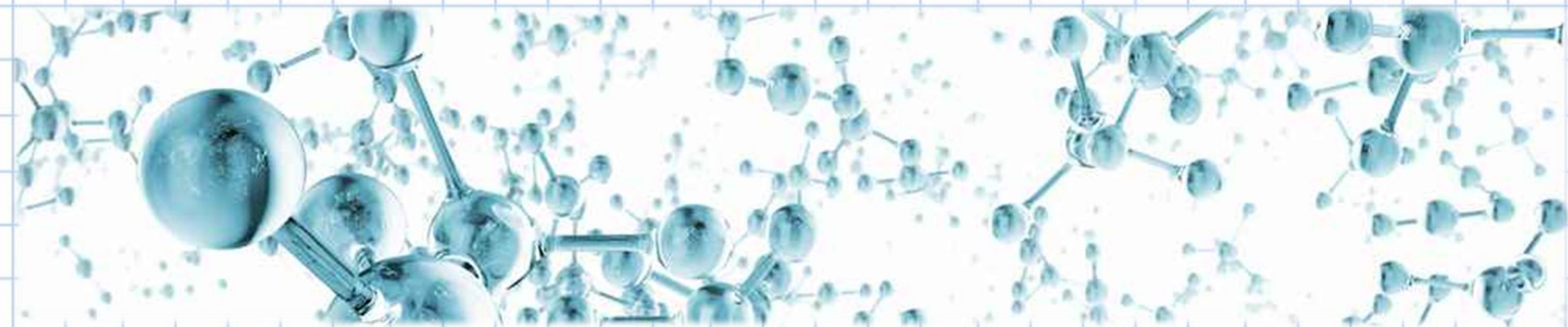
$$v_r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^0; \quad -dC_A = k d\tau; \quad -\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = \int_0^{\tau} k d\tau; \quad k = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau}; \quad \tau_{1/2} = \frac{C_{A0} - \frac{C_{A0}}{2}}{k} = \frac{C_{A0}}{2k};$$

нулевой порядок кинетического уравнения указывает на независимость скорости реакции от концентрации реагента, что имеет место в случае сложных реакций; скорость реакции в этом случае определяется не концентрацией реагента, а количеством поглощённого света, концентрацией катализатора, концентрацией поверхностных промежуточных соединений и др.



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

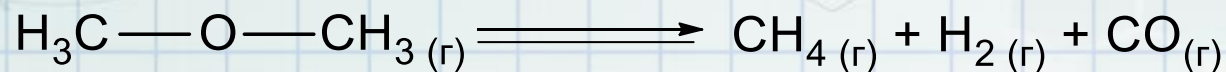
Реагент А смешали с веществами В и С в концентрациях, составляющих $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$; через 1000 с осталось 50 % вещества А; определите концентрацию А через 2000 с, если скорость данной реакция описывается кинетическим уравнением нулевого порядка;





РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

необратимые (односторонние) реакции первого порядка: разложение метоксиметана



$$v_r = k \cdot C_{(\text{H}_6\text{C}_2\text{O})};$$

$$v_r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^1;$$

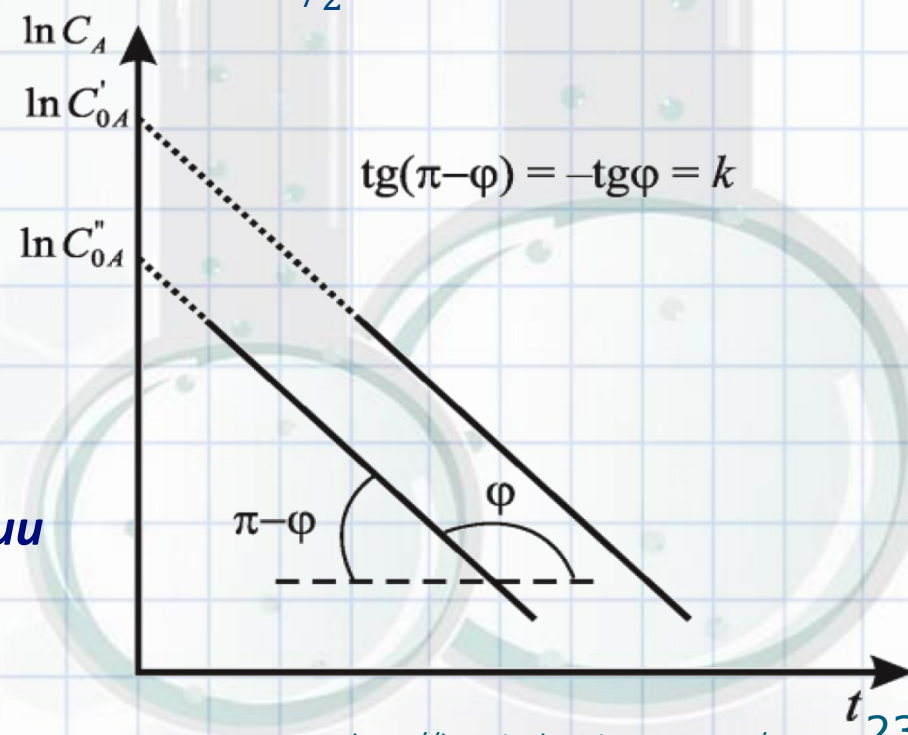
$$-\frac{dC_A}{C_A} = k d\tau; \quad -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^\tau k d\tau;$$

$$\ln C_{A_0} - \ln C_A = k \cdot \tau; \quad k \cdot \tau = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A};$$

$$k \cdot \tau_{1/2} = \ln \frac{C_{A_0}}{C_{A_0}/2}; \quad k \cdot \tau_{1/2} = \ln \frac{2C_{A_0}}{C_{A_0}};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}; \quad k = \frac{0,6932}{\tau_{1/2}}; \quad C_A = C_{A_0} \cdot e^{-k \cdot \tau};$$

т.к. в выражение для времени полураспада не входит концентрация, то не зависимо от количества реагента половина его израсходуется в реакции за одинаковое время; в реакциях первого порядка движение вещества самопроизвольно, спонтанно и не зависит от количества исходного вещества; т.к. размерность константы необратимой реакции первого порядка с^{-1} , то величину $1/k$ называют временем жизни молекул.



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При 440 К газообразный циклобутен изомеризуется в бутадиен по реакции с константой скорости равной $3,3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$;

рассчитать минимальное время, необходимое для изомеризации циклобутена на 40 % в данных условиях;

Реакцию взаимодействия твёрдого карбоната кальция с разбавленной соляной кислотой исследовали по образованию углекислого газа; в результате были получены данные:

$\tau \text{ с}$	0	15	30	45	50	100	∞
$V_{(\text{CO}_2)} \text{ см}^3$	0	27	47	57	69	75	80

вычислите константу скорости искомой реакции, описываемой кинетическим уравнением первого порядка;

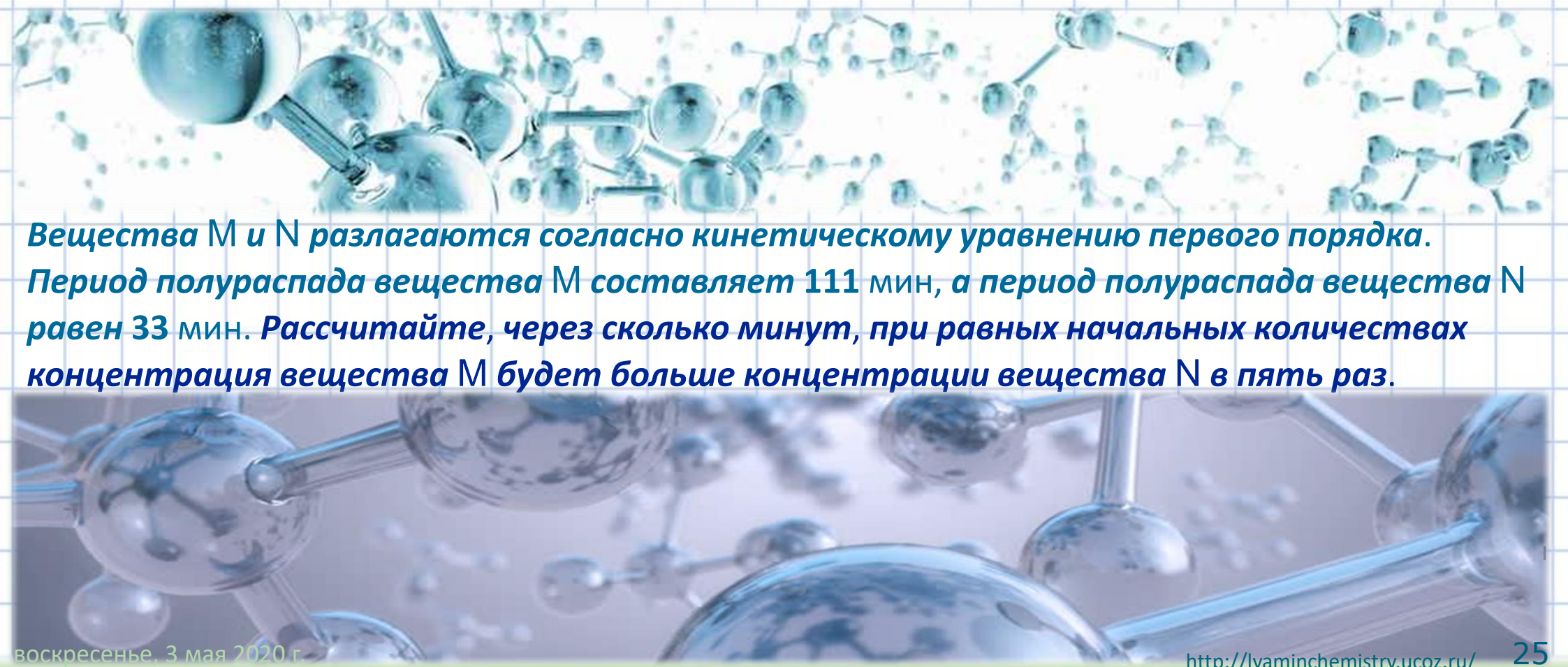


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При изучении кинетики реакции первого порядка получены следующие данные:

τ мин	0	3	5	7	12	20	30
C_A моль·м ⁻³	100	63,8	47,2	35	16,5	5,0	1,1

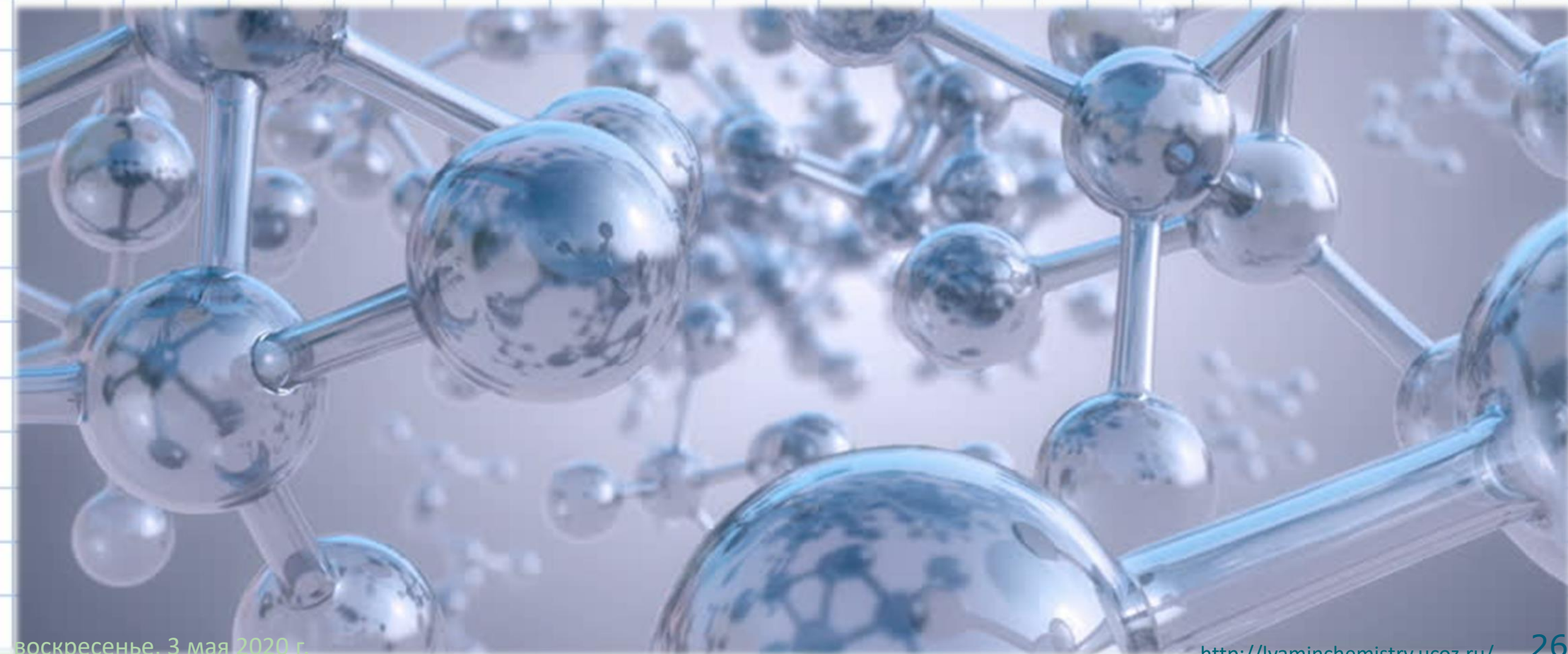
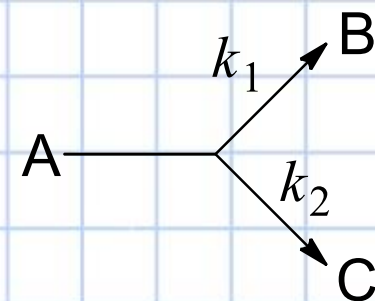
определить: а) величину константы скорости реакции; б) скорость реакции в момент времени 5 минут от начала процесса; в) время полурасхода реагента



Вещества М и N разлагаются согласно кинетическому уравнению первого порядка. Период полураспада вещества М составляет 111 мин, а период полураспада вещества N равен 33 мин. Рассчитайте, через сколько минут, при равных начальных количествах концентрация вещества М будет больше концентрации вещества N в пять раз.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

*Разложение вещества А происходит в соответствии со схемой:
определите константу скорости образования продукта В
и константу скорости образования продукта С,
если в смеси продуктов разложения содержится 35 % вещества В,
а концентрация вещества А уменьшается вдвое за 410 с;*





РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

реакции второго порядка в газовой фазе встречаются часто, реже — в растворах; односторонние реакции, описываемые кинетическим уравнением второго порядка, бывают двух типов: 1) моносубстратные, $2A \rightarrow C$; $2A \rightarrow D + C$:

$$v_r = v_i^{-1} \cdot \frac{dC_i}{d\tau};$$

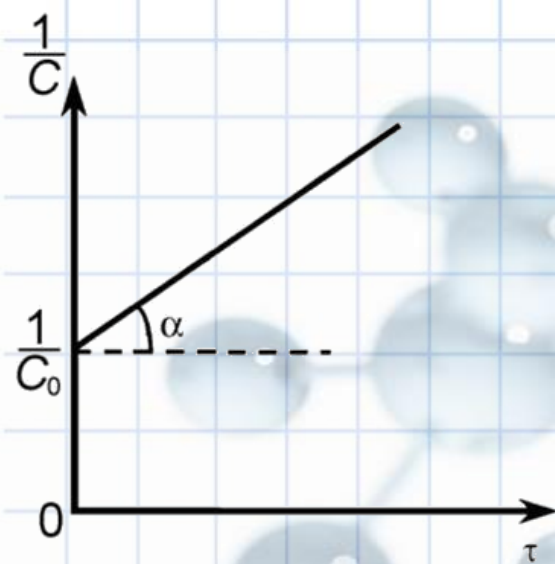
тогда: $v_r = -\frac{dC_A}{2d\tau} = k \cdot C_A^2$; $-\frac{dC_A}{C_A^2} = 2kd\tau$;

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^\tau 2kd\tau;$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = 2k \cdot \tau;$$

$$k = \frac{1}{2\tau} \cdot \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0} \cdot C_A} \quad [C^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}];$$

$$2k \cdot \tau_{1/2} = \frac{1}{C_{A_0}}; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k \cdot C_{A_0}}; \quad k = \frac{1}{2\tau_{1/2} \cdot C_{A_0}};$$



зависимость $1/C_A$ является линейной функцией от времени τ , и из тангенса угла наклона прямой можно определить $2k = \text{tg}(\alpha)$;



РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

2а) **бисубстратные**: $A + B \rightarrow C$; $A + B \rightarrow D + C$; при равенстве $C_{A_0} = C_{B_0} = C$:

$$v_r = -\frac{dC_{A,B}}{d\tau} = k \cdot C_A \cdot C_B; \quad -\frac{dC_{A,B}}{C_{A,B}^2} = k d\tau; \quad -\int_{C_{A_0,B_0}}^{C_{A,B}} \frac{dC_{A,B}}{C_{A,B}^2} = \int_0^\tau k d\tau; \quad \frac{1}{C_{A,B}} - \frac{1}{C_{A_0,B_0}} = k \cdot \tau;$$

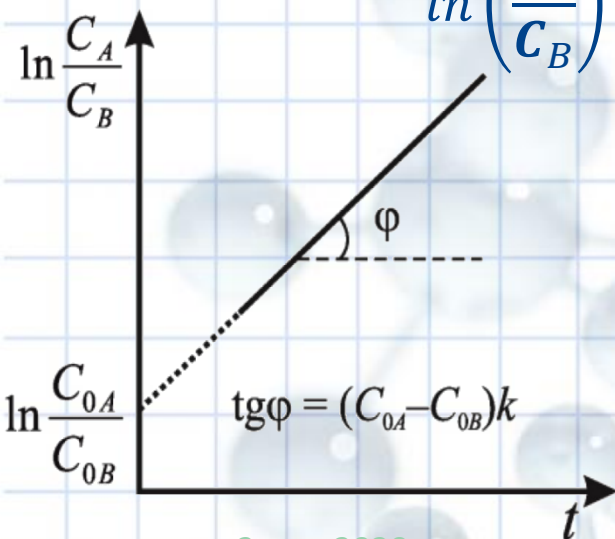
$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_{A_0,B_0} - C_{A,B}}{C_{A_0,B_0} \cdot C_{A,B}} [C^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}]; \quad k \cdot \tau_{1/2} = \frac{1}{C_{A_0,B_0}}; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_{A_0,B_0}}; \quad k = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_{A_0,B_0}};$$

2б) **бисубстратные**, $A + B \rightarrow C$; $A + B \rightarrow D + C$; при неравенстве $C_{A_0} \neq C_{B_0}$;

если $C_A = C_{A_0} - x$; $C_B = C_{B_0} - x$:

$$v_r = -\frac{dC_{A,B}}{d\tau} = k C_A C_B; \quad -\frac{dC_{A,B}}{C_A C_B} = k d\tau; \quad -\int_{C_{A_0,B_0}}^{C_{A,B}} \frac{dC_{A,B}}{C_A C_B} = \int_0^\tau k d\tau; \quad \frac{1}{C_{A_0} - C_{B_0}} \cdot \ln \left(\frac{C_{B_0} \cdot C_A}{C_{A_0} \cdot C_B} \right) = k \cdot \tau;$$

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_B} \right) = \ln \left(\frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \right) + (C_{A_0} - C_{B_0}) \cdot k \cdot \tau; \quad k = \frac{1}{\tau \cdot (C_{A_0} - C_{B_0})} \ln \left(\frac{C_{B_0} \cdot C_A}{C_{A_0} \cdot C_B} \right);$$



зависимость $\ln(C_A/C_B)$ является линейной функцией времени τ , и из тангенса угла наклона можно определить k ;

для реакций второго порядка константа скорости и время полураспада реагента обратно пропорциональны начальной концентрации данного реагента; так, время, требуемое для расхода реагента от 50 % до 75 % вдвое больше, чем от 0 до 50 %



БИСУБСТРАТНЫЕ РЕАКЦИИ

2в) *бисубстратные*, $A + B \rightarrow C$; $A + B \rightarrow D + C$; при неравенстве $C_{A_0} \neq C_{B_0}$, при этом концентрация C_{A_0} взята в большом (4-10 — кратном) избытке;

тогда кинетическое уравнение принимает вид уравнения для псевдопервого порядка, где k' включает постоянную концентрацию реагента в избытке $C_A = C_{A_0}$:

$$v_r = -\frac{dC_B}{d\tau} = k \cdot C_A \cdot C_B = k' \cdot C_B; \quad k' = k \cdot C_{A_0}; \quad \ln C_B - \ln C_{B_0} = -k' \cdot \tau; \quad k' = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_{B_0}}{C_B};$$

реакции n -го порядка: при равенстве $C_{A_0} = C_{B_0} \dots = C$;

$$v_r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^n;$$

$$-\frac{dC_A}{C_A^n} = k d\tau; \quad -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^\tau k d\tau;$$

$$\frac{1}{(n-1) \cdot C^{n-1}} - \frac{1}{(n-1) \cdot C_0^{n-1}} = k \cdot \tau;$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} \cdot (n-1) C^{n-1}} \left[C^{-1} \cdot \text{л}^{n-1} \cdot \text{моль}^{-(n-1)} \right];$$

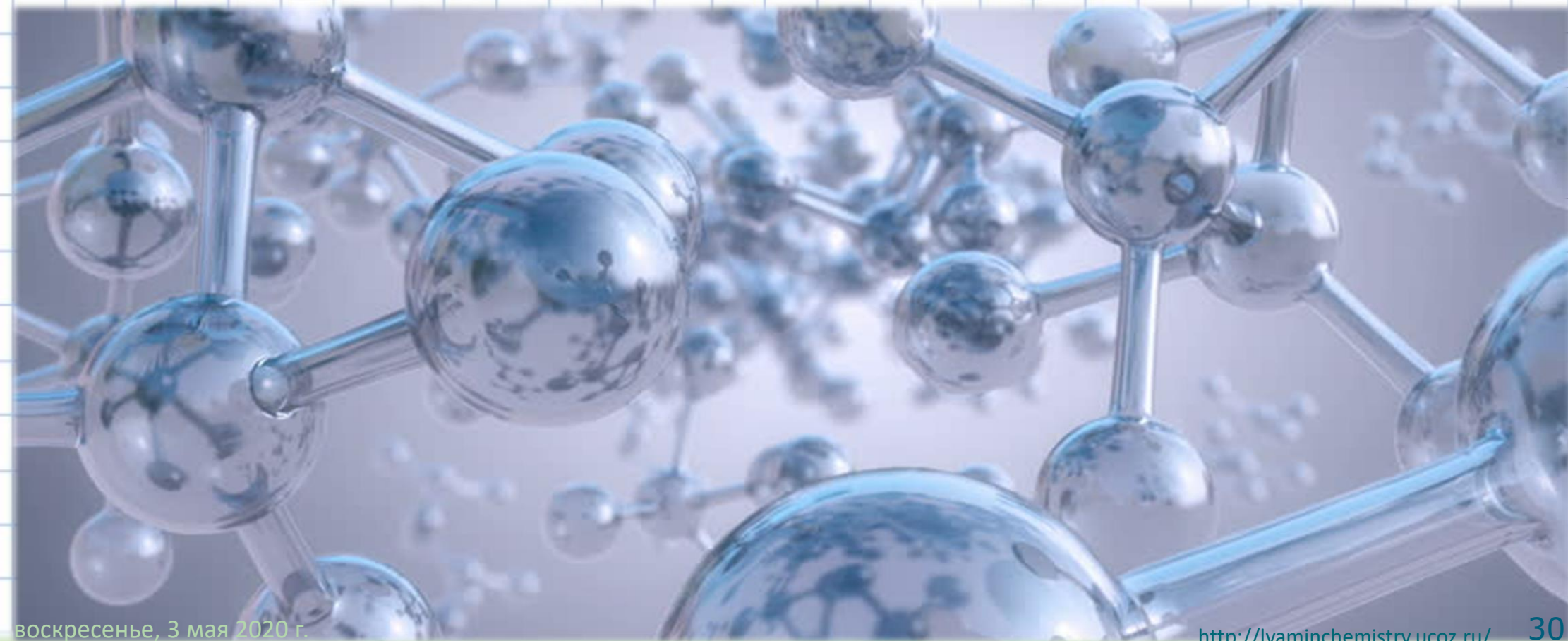
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}};$$



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

В газовой системе с изменяющимся объёмом при $T = 400$ К и $p = 1$ бар проходит реакция по схеме: $2A_{(г)} = B_{(г)} + C_{(г)}$, которая характеризуется как кинетически односторонняя реакция второго порядка;

определить константу скорости данной химической реакции, если исходное количество реагента составляло 2,0 моль, а в течении одного часа количество вещества А сократилось на 1,4 моль;



A decorative banner featuring mathematical formulas such as $\alpha = \frac{b}{\sin \beta} = \frac{c}{\sin \gamma}$, $\frac{2 \sin^2 \alpha}{1 - \cos 2\alpha}$, $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{f(x)}{g(x)}$, $\cos 2\alpha = 2 \cos^2 \alpha - 1$, $\sin \alpha = \frac{a}{c}$, $\frac{2 \sin \alpha \cos \alpha}{1 - \cos^2 \alpha}$, and $\cos(\alpha - \beta)$, along with a portion of a periodic table.



ОДНОСТОРОННИЕ РЕАКЦИИ

выражения кинетических характеристик односторонних реакций в закрытых системах:

Порядок реакции	Выражение для константы скорости	Уравнение кинетической прямой	Время полураспада
нулевой $v_r = -\frac{dC}{d\tau} = k$	$\int -dC = \int k d\tau; k\tau = C_0 - C$	$C = C_0 - k\tau$	$\tau = \frac{C_0 - C}{k}; C = \frac{C_0}{2}; \tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
первый $v_r = -\frac{dC}{d\tau} = kC$	$\int \frac{-dC}{C} = \int k d\tau; k\tau = \ln \frac{C_0}{C}$	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$	$\tau = \frac{\ln(C_0/C)}{k}; \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}; \tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$
второй $v_r = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2$ $C_A = C_B = C$	$\int \frac{-dC}{C^2} = \int k d\tau; k\tau = \frac{C_0 - C}{C_0 C}$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$	$\tau = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{k}; \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}; \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_0 \tau_{1/2}} \tau$
второй $v_r = -\frac{dC}{d\tau} = kC_A C_B$ $C_A \neq C_B$	$\int \frac{-dC}{C_A C_B} = \int k d\tau;$ $k\tau = \left(\frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \right) \ln \left(\frac{C_{0B} C_A}{C_{0A} C_B} \right)$	$\ln \left(\frac{C_A}{C_B} \right) = \ln \left(\frac{C_{0A}}{C_{0B}} \right) + (C_{0A} - C_{0B}) k\tau$	
третий $v_r = -\frac{dC}{d\tau} = kC^3$ $C_A = C_B = C_C = C$	$\int \frac{-dC}{C^3} = \int k d\tau; k\tau = \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$	$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k\tau$	$\tau = \frac{\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}}{2k}; \tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}; \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = \frac{3}{C_0^2 2\tau_{1/2}} \tau$
n -ый $v_r = -\frac{dC}{d\tau} = kC^n$	$\int \frac{-dC}{C^n} = \int k d\tau$ $k\tau = \frac{1}{n-1} \left(\frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} C^{n-1}} \right)$	$k = \frac{C^{1-n} - C_0^{1-n}}{\tau(n-1)}; \tau = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} C^{n-1}} \right); \tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}};$ $n = \frac{\ln \left(\frac{\tau_{1/2}}{\tau'_{1/2}} \right)}{\ln \left(\frac{C'_0}{C_0} \right)} + 1; n = \frac{\ln \left(\frac{\tau_{1/x}}{\tau'_{1/x}} \right)}{\ln \left(\frac{C'_0}{C_0} \right)} + 1$	



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

различают интегральные и дифференциальные методы определения порядка реакции; к интегральным методам определения порядка химической реакции относятся методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений, а в основе дифференциальных методов лежит кинетическое уравнение химической реакции соответствующего порядка в дифференциальной форме;

преимуществом интегральных методов определения порядка реакции является то, что экспериментальные значения концентраций реагентов, определённых в различные промежутки времени, можно подставлять без предварительной обработки в интегральную форму кинетического уравнения, а главный недостаток метода связан с тем, что сначала предполагают вид кинетического уравнения скорости реакции, а затем проверяют, описывает ли это уравнение экспериментальные данные;

главное преимущество дифференциального метода перед интегральным методом состоит в том, что не требуется никаких предварительных соображений по поводу порядка и механизма реакции; недостаток метода заключается в том, что исходные данные «концентрация – время» нужно перевести в данные «скорость – концентрация», а также в том, что построение касательных сопряжено с определёнными ошибками

1. Метод подбора уравнений; этот метод выполняется в двух вариантах.

1а. Аналитический метод подбора основан на подстановке экспериментальных данных в кинетические уравнения:

нулевой порядок: $k = \frac{C_0 - C}{\tau}$; первый порядок: $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$;

второй порядок: $k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$; $k = \frac{1}{\tau \cdot (C_{A_0} - C_{B_0})} \ln \left(\frac{C_{B_0} \cdot C_A}{C_{A_0} \cdot C_B} \right)$;

соответственно, искомый порядок определяется уравнением, для которого при различных концентрациях, взятых в различные моменты времени, величина константы скорости будет постоянной (как правило, значения констант скоростей находятся в окрестностях средней величины); систематическое уменьшение константы скорости является признаком занижения предполагаемого порядка и наоборот;

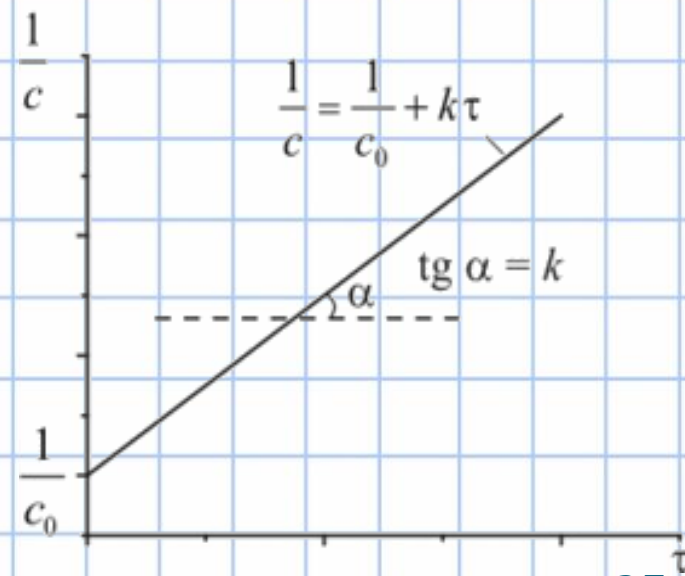
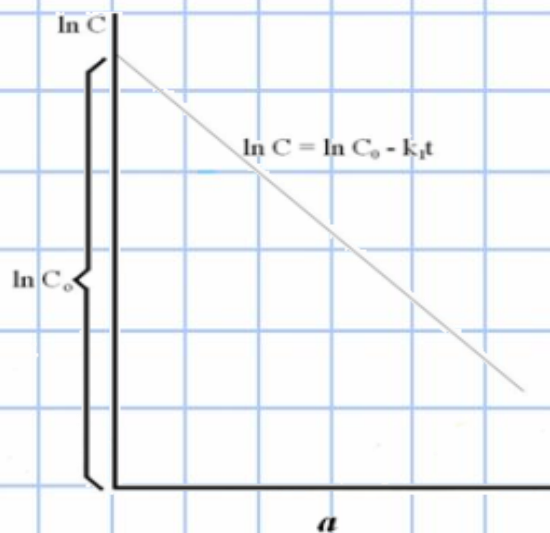
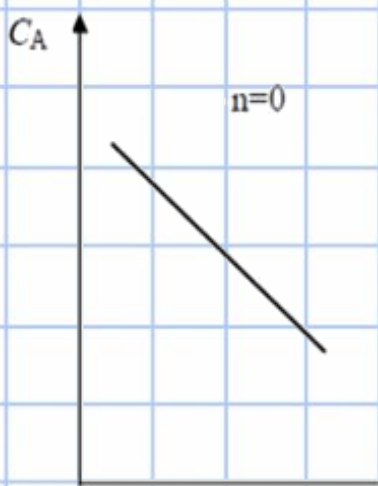
в случае сложных реакций интегральный метод часто приводит к ошибочным выводам; для того чтобы корректно судить о порядке реакции, необходимо исследовать зависимость концентрации вещества от времени для различных начальных концентраций реагента; в случае малых значений времени, реакции линейная зависимость концентрации продукта от времени характерна не только для реакций нулевого порядка, но и для первого и второго, поэтому для однозначного отличия порядков, необходимо исследовать реакцию до степени превращения 60-70 % .

16. **Графический метод подбора** заключается в построении графика, выражающего зависимость различных функций концентраций от времени в соответствии с различными кинетическими уравнениями:

нулевой порядок: $C = f(\tau)$; первый порядок: $\ln C = f(\tau)$;

второй порядок: $\frac{1}{C} = f(\tau)$; $\ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = f(\tau)$;

искомый порядок соответствует той функции, для которой график её зависимости от времени даёт прямую линию, а константа скорости будет равна величине углового коэффициента прямой, т.е. тангенсу угла наклона прямой:



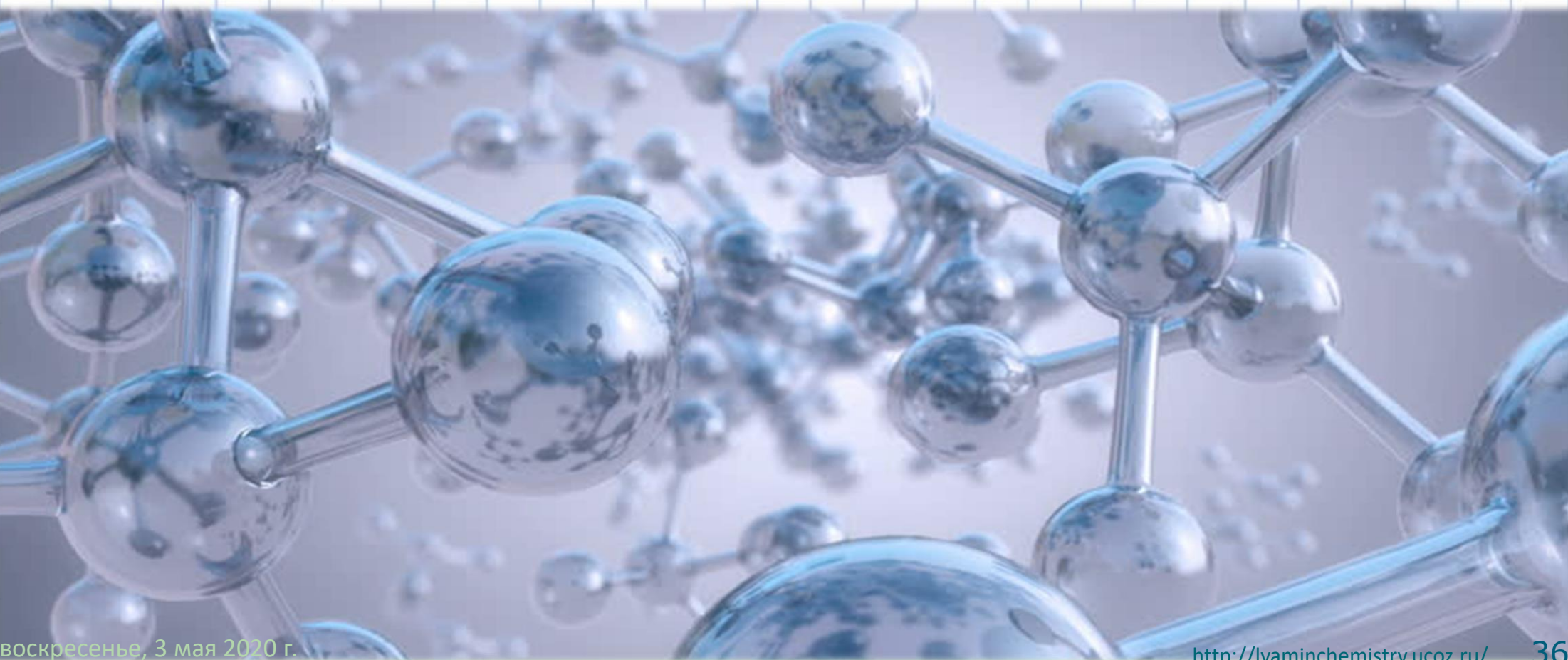


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Для реакции омыления метилэтаната с начальными концентрациями эфира и щёлочи равными $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при 298 К были получены следующие экспериментальные данные:

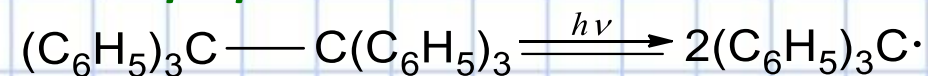
$C_A \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,00740	0,00634	0,00464	0,00363	0,00254
$\tau \text{ мин}$	3	5	10	15	20

определить кинетический порядок данной реакции;



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Гексафенилэтан разлагается на два свободных радикала трифенилметила:



в исследовании при 273 К были получены следующие данные:

τ мин	0	0,50	1,05	2,20	3,65	5,50	7,85	9,45	14,75
$C_{\text{(гексафенилэтан)}}$ моль·м ⁻³	0,1000	0,0934	0,0867	0,0733	0,0600	0,0465	0,0334	0,0265	0,0134

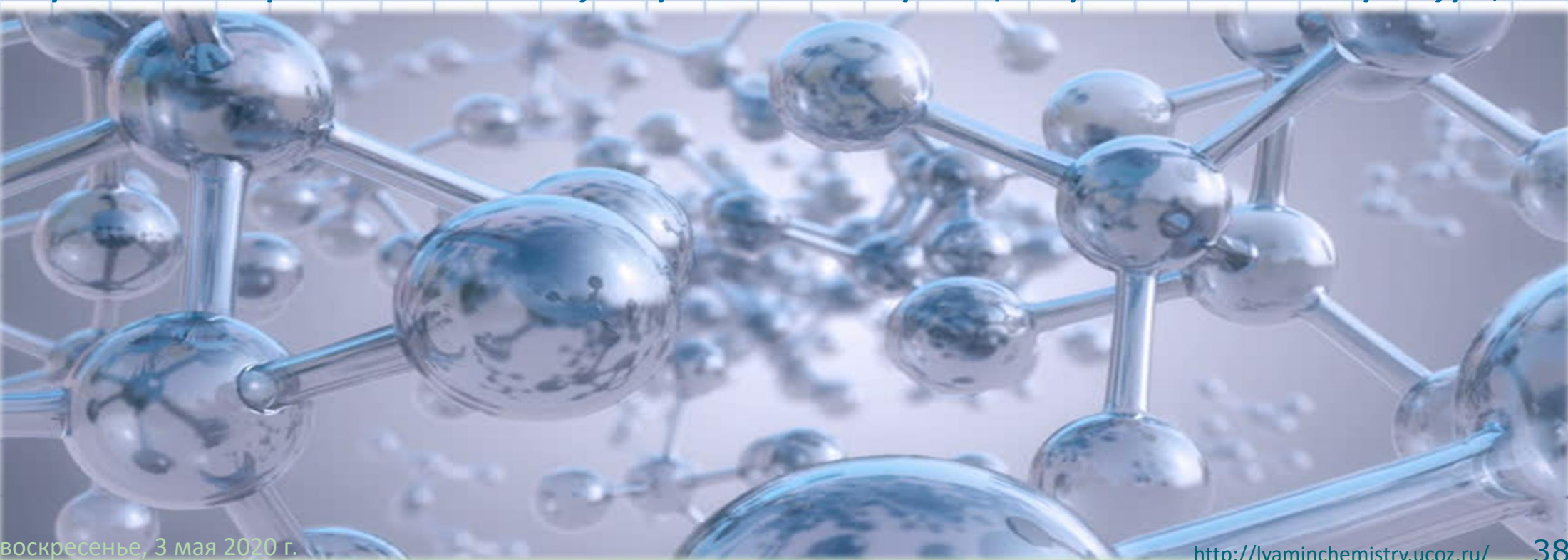
определить кинетический порядок данной реакции;

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Для реакции диссоциации монооксида азота с образованием диазота и диоксида при различных исходных концентрациях и при одинаковой температуре получены следующие экспериментальные данные:

$C_{(N_2O)}$ моль·л ⁻¹	0,0225	0,0158	0,0132	0,0093	0,0072	0,0059
$C_{(N_2O)}$ моль·л ⁻¹	0,0162	0,0124	0,0107	0,0080	0,0064	0,0053
τ с	0	3	5	10	15	20

определить порядок и константу скорости данной реакции при данной температуре;



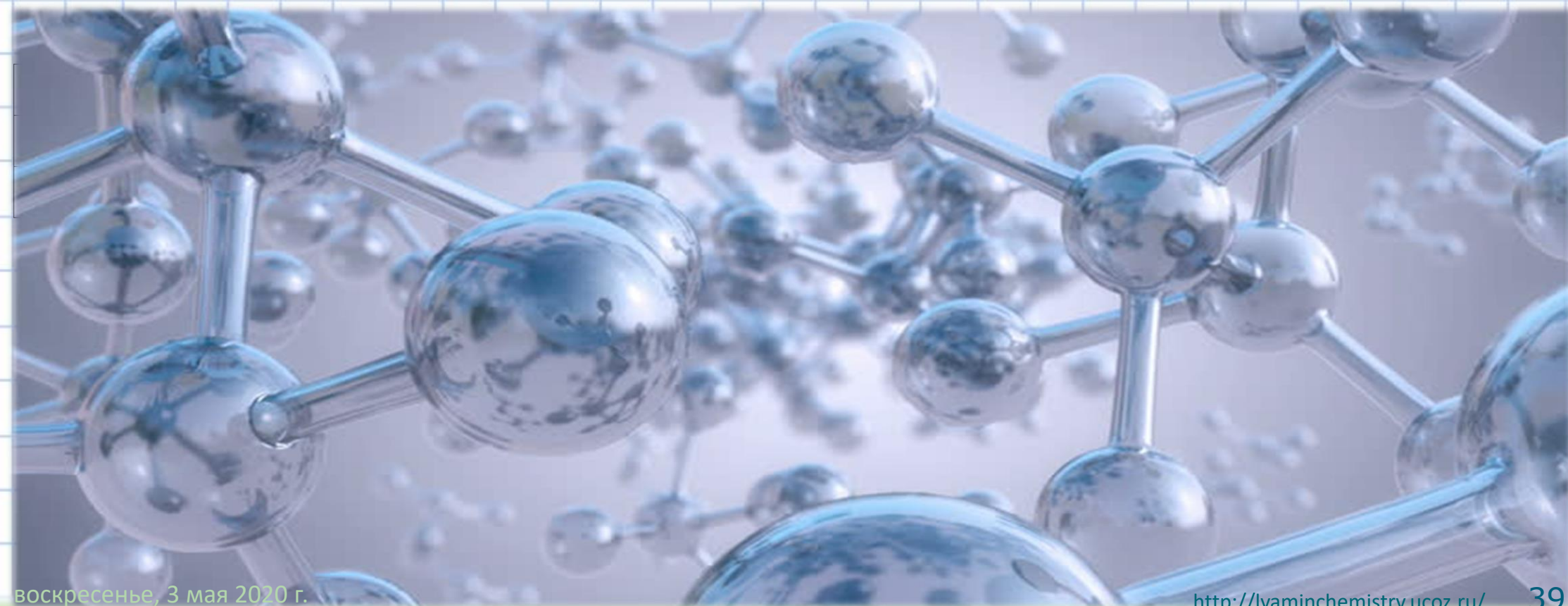


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Кинетика реакции разложения пероксида водорода исследовалась титрованием проб объёмом 2 мл перманганатом калия с молярной концентрацией $0,0015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$:

τ мин	0	5	10	15	20	30	40
$V_{(\text{KMnO}_4)}$ мл	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

определить порядок реакции, определить период полураспада пероксида водорода в данных условиях, вычислить значение константы скорости этой реакции;



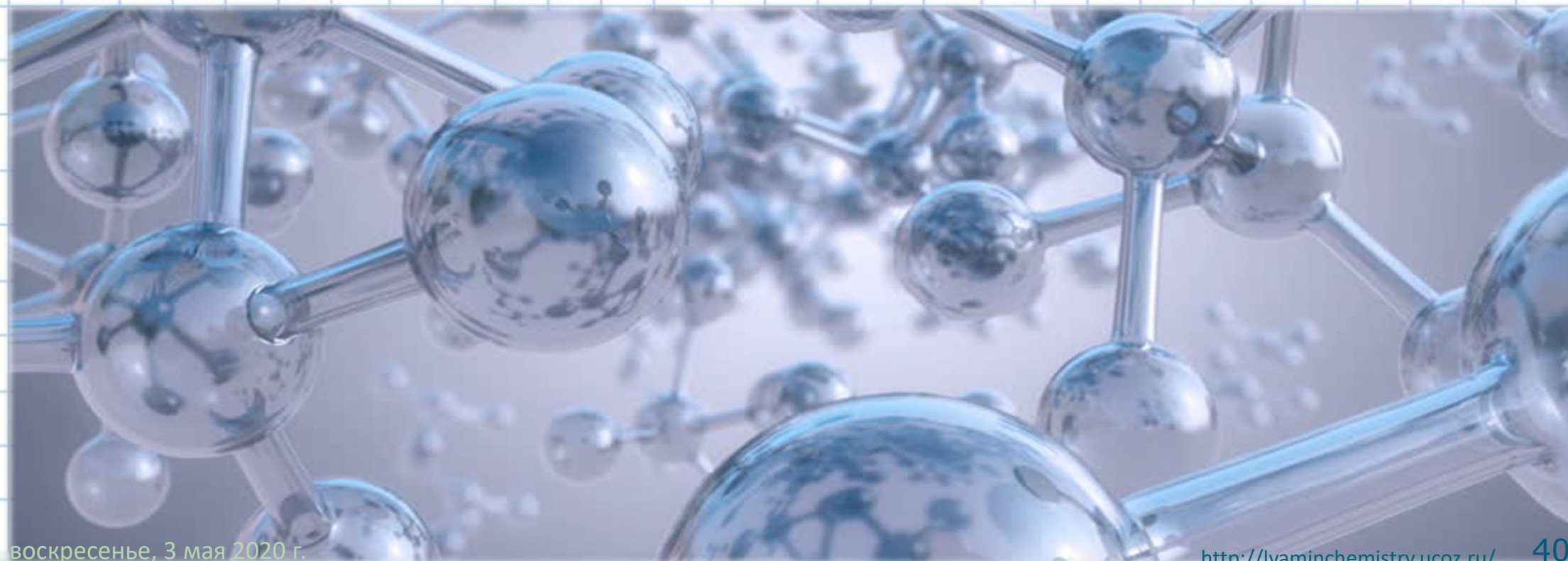


РЕШИТЕ ЗАДАЧУ

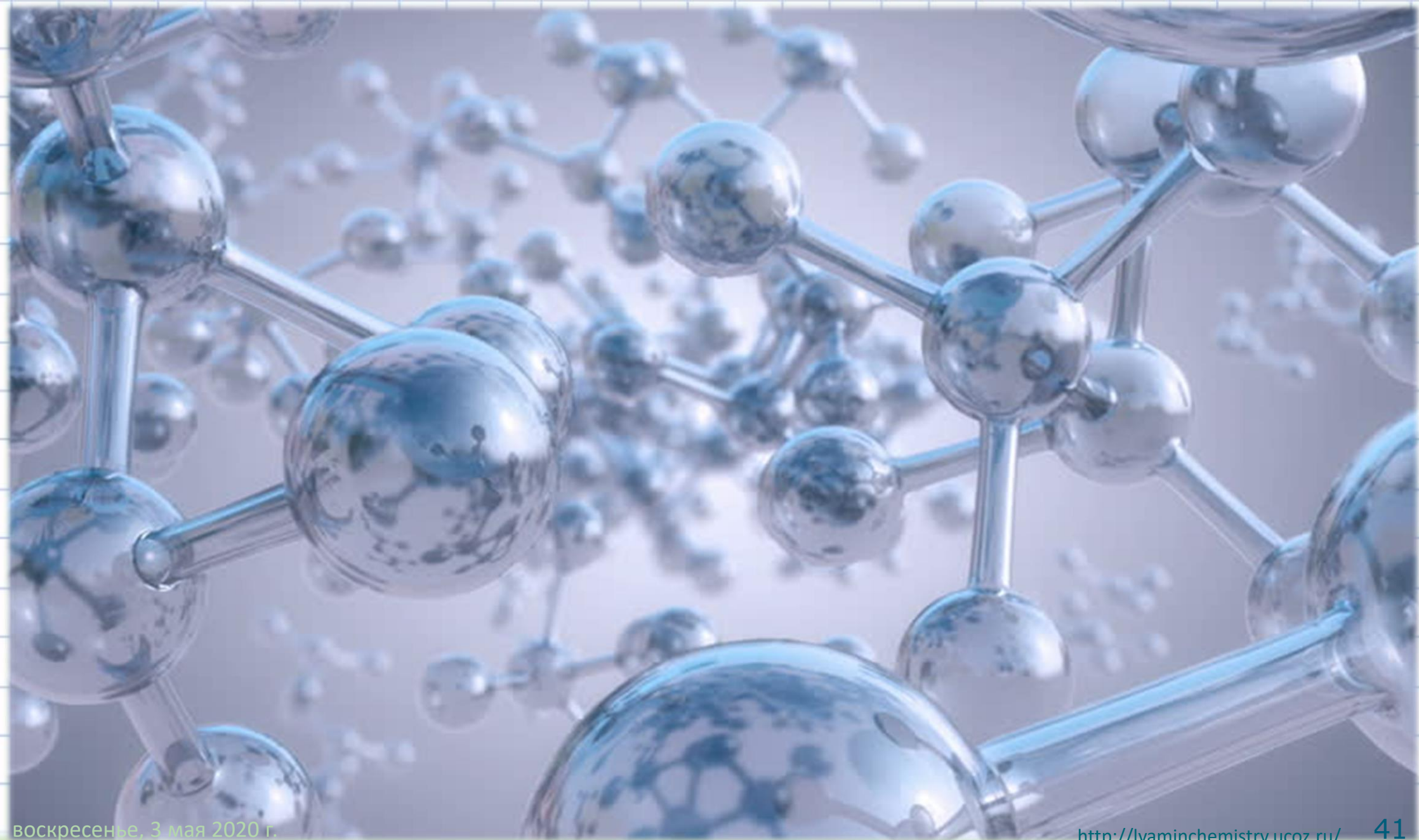
В результате исследования кинетики газофазной реакции $A \rightarrow 2B + C$ по изменению общего давления p через определённые промежутки времени были получены следующие экспериментальные данные:

τ мин	0	5	10	30	50
$p \times 10^{-2}$ Па	500	544	586	736	862

определите кинетический порядок данной реакции и напишите уравнение зависимости константы скорости реакции от давления в системе; вычислите константу скорости искомой реакции и общее давление в системе через час прохождения реакции;



РЕШИТЕ ЗАДАЧУ



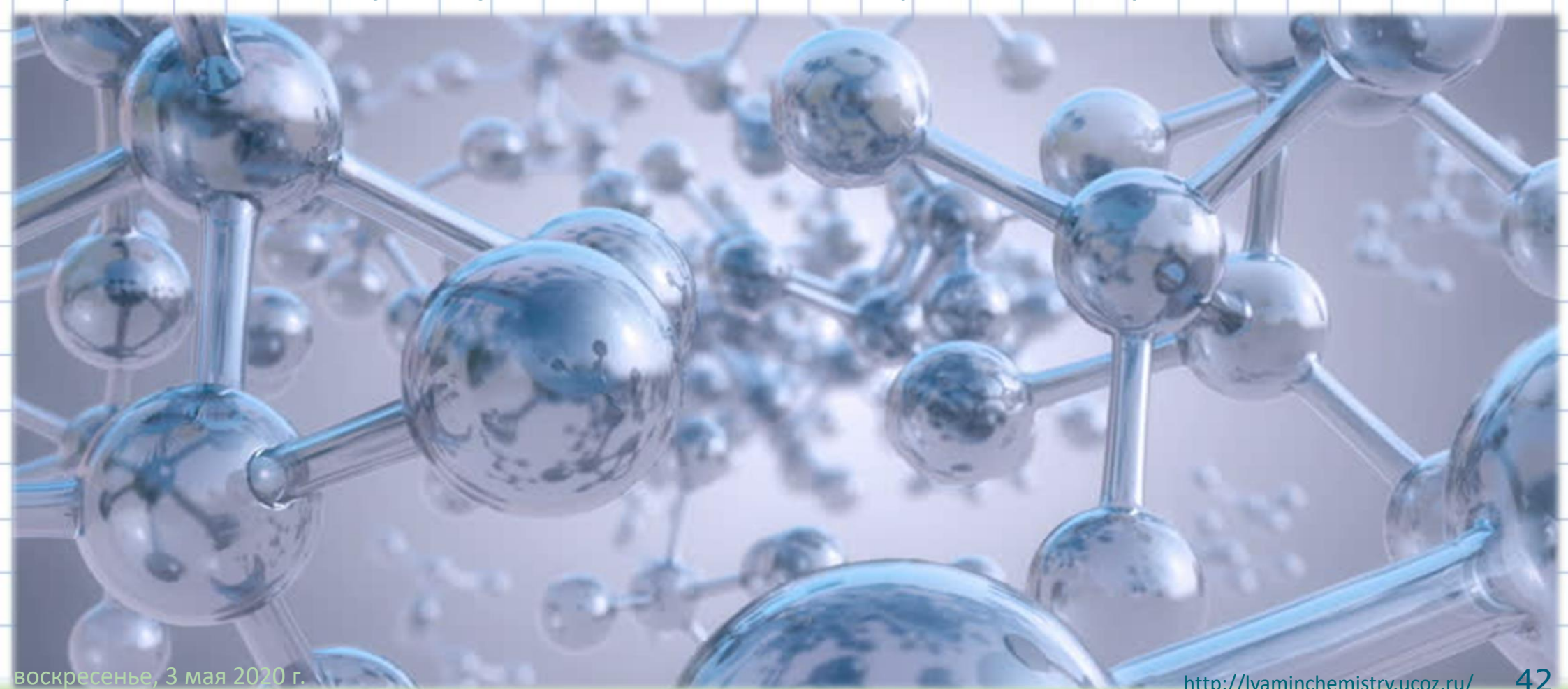


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При исследовании реакции $2A \rightarrow B$ получены значения концентрации вещества A в различные моменты времени:

τ мин	0	3	5	7	10
$C_A \times 10^3$ моль·м ⁻³	10,00	7,40	6,34	5,50	4,64

определите начальную скорость и кинетический порядок данной реакции;



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Для окисления толуола в присутствии Co^{3+} получены экспериментальные данные :

τ мин	104	143	192	252	321
$C_{\text{(толуол)}}$ моль·л ⁻¹	0,282	0,229	0,200	0,168	0,130

определить начальную концентрацию толуола, кинетический порядок и константу скорости данной реакции;

2. Метод времени полураспада.

2а. Аналитический метод; в общем случае для реакции n -го порядка соотношение между временем полураспада и начальной концентрацией исходного вещества будет:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}; \quad \tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}; \quad \ln \tau_{1/2} = \ln(\text{const}) - (n-1) \cdot \ln C_0;$$

если известны два значения $\tau_{1/2}$, измеренные при двух начальных концентрациях, то порядок реакции определяется по уравнению:

$$n = \frac{\ln \tau'_{1/2} - \ln \tau''_{1/2}}{\ln C''_0 - \ln C'_0} + 1;$$

эти уравнения могут быть использованы, если известно время превращения вещества на определённую долю, например, на 1/2; 1/3; 1/5 и т.д.

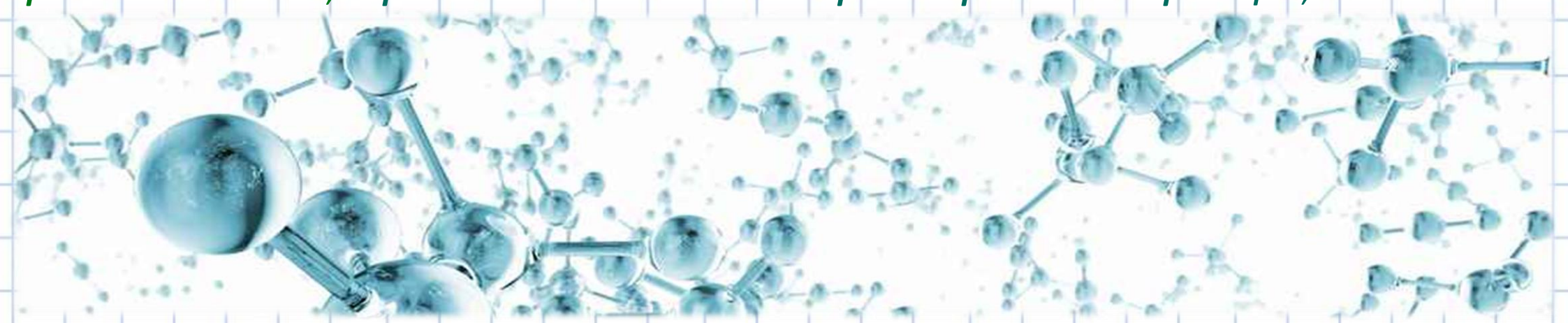
при различных начальных концентрациях — метод Оствальда-Нойеса.

2б. Графический метод; если имеется более чем два периода полураспада для различных начальных концентраций реагентов, то порядок реакции определяется графически; в координатах $\ln \tau_{1/2} — \ln C_0$ уравнение выражается прямой, а тангенс угла наклона прямой $\text{tg}(\pi - \varphi) = (n - 1)$ определяет порядок реакции.



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

В реакции $A \rightarrow B$, описываемой кинетическим уравнением целого порядка, концентрация реагента $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ была достигнута за 4 минуты прохождения процесса при начальной концентрации A равной $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и за 5 минут при начальной концентрации реагента равной $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; определите кинетический порядок приведённой реакции;



при изменении начальной концентрации реагента A в простой реакции $A \rightarrow B$ от $0,51 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $1,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, период полураспада реагента при 25°C снизится со 150 с до 75 с ; определить кинетический порядок и константу скорости искомой реакции;



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Определить порядок реакции образования карбамида из цианата аммония при 308 К, если экспериментальные данные соответствуют:

$C_{(H_4NOCN)_0}$ моль·л ⁻¹	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
$\tau_{1/2}$ ч	37,03	19,15	12,43	9,45	7,51

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

для реакции n -го порядка зависимость скорости реакции от концентрации имеет вид:

$$v_r = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^n; \quad \ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right) = f(\ln C); \quad \ln\left(-\frac{\Delta C}{\Delta \tau}\right) = f(\ln C);$$

1а. Аналитический метод; если определены две начальные скорости для двух различных начальных концентраций, то порядок реакции можно определить по уравнению:

$$n = \frac{\ln v_{1_0} - \ln v_{2_0}}{\ln C_{1_0} - \ln C_{2_0}};$$

1.6 Графический метод; для определения порядка реакции определяют начальные скорости v_{r_0} при различных наборах начальных концентраций C_0 ; эта зависимость имеет тот же вид, что и для скорости вообще:

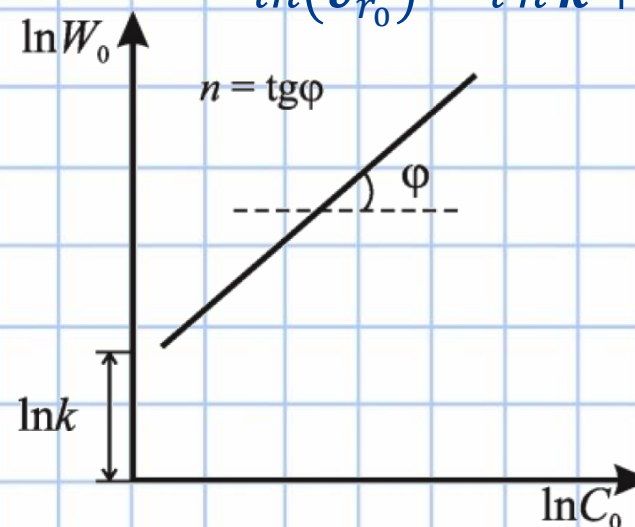
$$\ln(v_{r_0}) = \ln k + n \ln C_0;$$

порядок определяют из графика зависимости:

$$\ln v_{r_0} = f(\ln C_0);$$

тангенс угла наклона прямой

$\operatorname{tg} \varphi = n$ определяет порядок реакции:





ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При исследовании реакции $A \rightarrow B$ получены значения концентрации вещества A в разные моменты времени; определите скорость реакции на первой, третьей и седьмой минуте, а также порядок и константу скорости данной реакции:

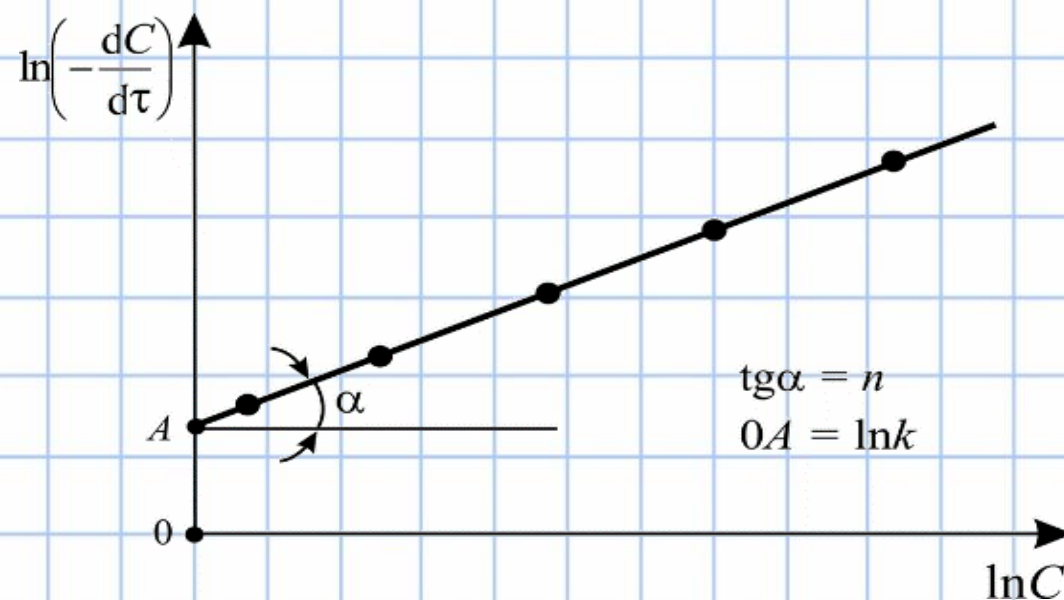
τ мин	0	0,5	1	2	3	5	6	7	10	11	14
C_A моль·м ⁻³	16,0	13,8	11,5	8,0	5,8	2,9	2,0	1,4	0,8	0,65	0,25

2. Метод Вант-Гоффа

2а. Аналитический метод; если определены две скорости для двух моментов времени, то при $k = \text{const}$ порядок реакции можно определить по уравнению:

$$n = \frac{\ln\left(-\frac{dC_1}{d\tau_1}\right) - \ln\left(-\frac{dC_2}{d\tau_2}\right)}{\ln C_1 - \ln C_2};$$

2.б Графическое дифференцирование кинетической кривой: $\ln\left(\frac{dC}{d\tau}\right)_i = f(\ln C_i)$;
тангенс угла наклона прямой $\text{tg}\alpha = n$ определяет порядок реакции:

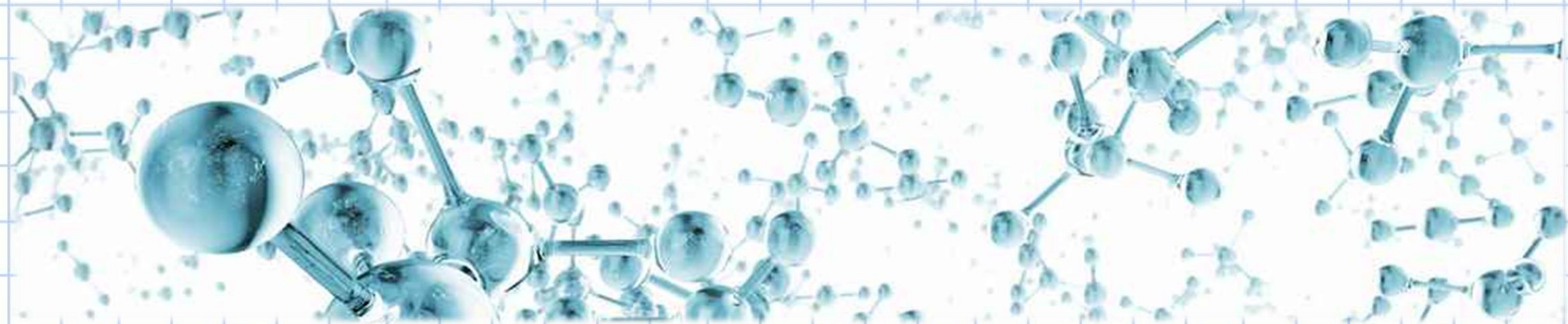


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При исследовании реакции взаимодействия меди с октаоксодисульфатом(VI) аммония в водном растворе начальная концентрация персульфата составляла $219,0 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, а изменение концентрации сульфата меди приведены в таблице:

τ мин	5	10	25
$C_{\text{CuSO}_4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$	10,0	20,0	48,0

определить порядок исследуемой реакции;



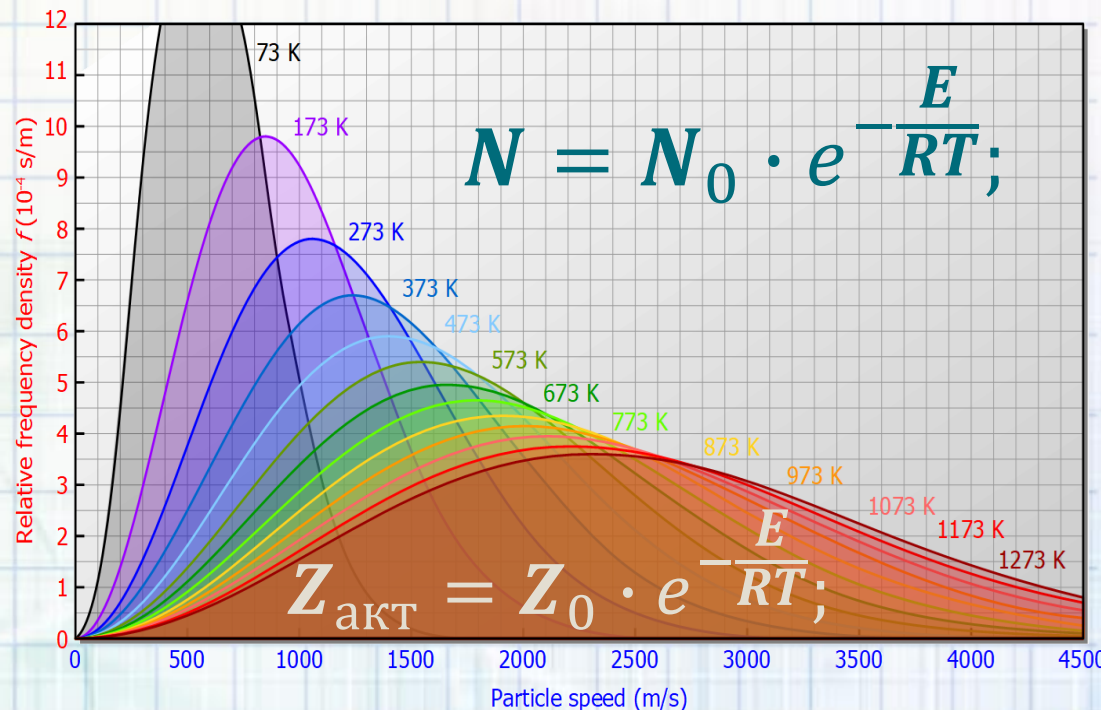
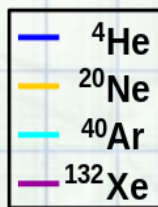
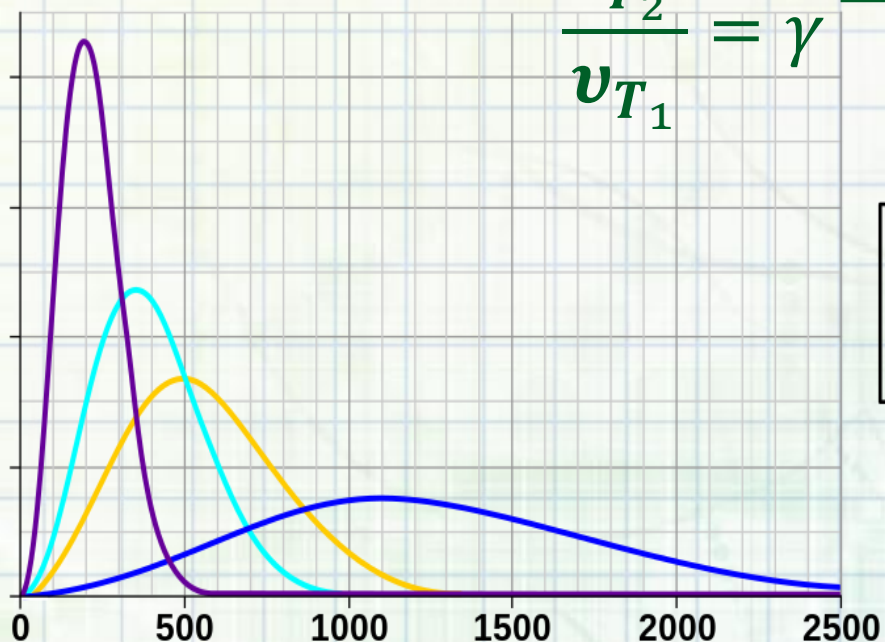


ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

правило Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

Плотность вероятности (с/м)



уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A + \frac{1}{2} RT}{RT^2}; \text{ при } E_A \gg \frac{1}{2} RT \quad k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}};$$

$$\ln k = \ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = \ln A - \frac{E_A}{RT_2} + \frac{S_A}{R} - \ln A + \frac{E_A}{RT_1} - \frac{S_A}{R};$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2};$$

$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}; \quad k_T = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}};$$

СПАСИБО ЗА РАБОТУ

ДО ВСТРЕЧИ !

<https://lyaminlyaminchemis.wixsite.com/scientists-site-ru>