

ФИЗИКОХИМИЯ

СЕДМА ЛЕКЦИЯ
ЗИМЕН СЕМЕСТЪР 2009/2010

ХИМИЧНА КИНЕТИКА - I

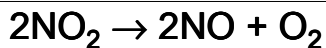
ХИМИЧНА КИНЕТИКА – I

Основни понятия. Прости реакции от първи
порядък.

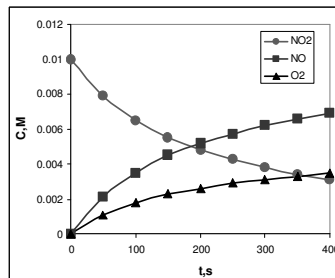
- Скорост на химична реакция. Средна и моментна скорост.
- Степен на протичане на химична реакция.
- Порядок и молекулност. Механизъм и скоростопределящ етап.
- Кинетично уравнение и скоростна константа.
- Зависимост на скоростта на химичните реакции от концентрацията за реакции от различен порядок
- Интегрални форми на кинетичните уравнения за реакции от различен порядок.
- Презполовително време за реакции от различен порядок.

Химична кинетика - наука, изучаваща скоростта на химичните реакции, техния механизъм и влиянието на различни фактори върху скоростта.

Скорост на химична реакция



- Скорост на изменение на концентрацията на NO_2 : $-\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$
- Скорост на изменение на концентрацията на NO : $\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}$
- Скорост на изменение на концентрацията на O_2 : $\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$



- Скоростта е винаги положителна величина. Концентрацията на изходните вещества се понижава в хода на реакцията, затова знакът в израза за скоростта на тяхното изменение е отрицателен.
- Скоростта на изменение на концентрацията е различна за всяко вещество, защото те участват в реакцията с различен брой молове. Скоростта на изменение на концентрацията на NO_2 и NO е два пъти по-висока от скоростта на изменение на концентрацията на O_2 .

! Скоростта на химичната реакция в даден момент е една и съща, независимо по отношение на кое от веществата (изходни или продукти) се дефинира.

$$v = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{2\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{2\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Измервателни единици за скорост
Концентрация/време

Скорост на химична реакция v :
Изменение на концентрацията на което и да е от изходните вещества или реакционните продукти за определен интервал от време, отнесено за един mol вещество при постоянна температура.

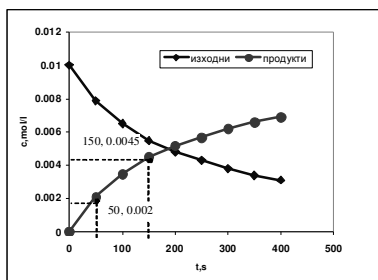
$mol/L.s$
 $mol/L.h$
и т. н.

За реакцията $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = -\frac{\Delta C_A}{a\Delta t} = -\frac{\Delta C_B}{b\Delta t} = \frac{\Delta C_C}{c\Delta t} = \frac{\Delta C_D}{d\Delta t} \quad v = \pm \frac{\Delta C_i}{v_i \Delta t}$$

a, b, c, d, v_i – брой молове, с които веществата участват в химичната реакция съгласно стехиометричното уравнение (стехиометрични коефициенти)

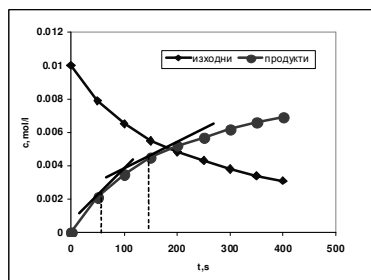
Средна и моментна скорост



Средна скорост – дефинира се за определен интервал от време

$$v_{cp} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

$$v_{cp} = \frac{0.0045 - 0.002}{150 - 50} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l.s}$$



Моментна скорост – дефинира се за даден момент от реакцията

Първа производна на концентрацията по отношение на времето

$$v = \pm \frac{dC_i}{dt}$$

Графично представяне – допирателна към кривата в съответния момент

! Скоростта на химичната реакция намалява с времето. Тя е най-висока в началото на реакцията и става равна на нула при пълно изчерпване на изходните вещества.

Степен на протичане на химична реакция

Изменение на броя молове на което и да е от изходните вещества или реакционните продукти, отнесено за един mol вещество.

За реакцията $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\xi = -\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_C}{c} = \frac{\Delta n_D}{d}$$

$$\xi = \pm \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

За реакция, протичаща в единица обем

$$\xi = \pm \frac{\Delta C_i}{\nu_i} \quad d\xi = \pm \frac{dC_i}{\nu_i}$$

Δn_i – изменение на броя молове на i-тия компонент
 ν_i – стехиометричен коефициент на i-тия компонент

ξ – степен на протичане на реакцията
 $d\xi$ – безкрайно малка степен на протичане на реакцията

$0 < \xi < \infty$
 $\xi = 0$ при $t = 0$ (изходни вещества)
 $\xi = 1$ при $\Delta n_i = \nu_i$
 (брой молове прореагирали в-во = стехиометричен коефициент)



$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
 $\xi = 1$, ако 1mol N_2 и 3moles H_2 са се превърнали в 2moles NH_3

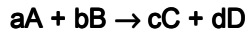
1 "пробег" - $\xi = 0$ до $\xi = 1$

Връзка между скорост и степен на протичане на реакция

$$v = \frac{\xi}{\Delta t} \quad v = \frac{d\xi}{dt}$$

6

Зависимост на скоростта на химичната реакция от концентрацията на изходните вещества



Закон за действие на масите

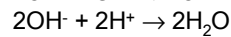
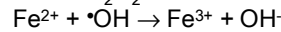
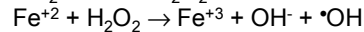
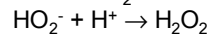
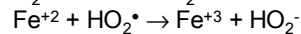
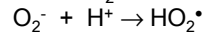
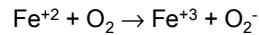
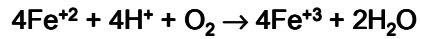
$$v = k[A]^a[B]^b$$

! Пресметнатата чрез ЗДМ скорост рядко съвпада с действителната скорост на реакцията

Стехиометрично уравнение
⇒ материален баланс

Механизъм

Повечето химични реакции протичат като последователност от елементарни етапи с различна скорост.



Скоростта на химичните реакции зависи от концентрацията на веществата, участващи в *скоростопределящия* етап.

7

Скоростопределящ етап

Най-бавният от последователните етапи, чрез които се осъществява химичната реакция

Кинетично уравнение

Зависимост на скоростта на химична реакция от концентрациите на веществата, участващи в скоростопределящия етап. Определя се експериментално.

За реакция със
стехиометрично уравнение
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$



Кинетично
уравнение

$$v = k[A]^{a'}[B]^{b'}$$

$a' \neq a; b' \neq b$

Порядък на химична
реакция n

Брой молекули, които участват в *скоростопределящия* етап.
Експериментална величина.

Порядък
 $n = a' + b'$

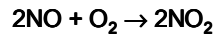
Сума от степенните показатели, на които е повдигната концентрацията в *опитно установеното* кинетично уравнение.

Молекулност

Брой молекули, които участват във всеки елементарен етап от химичното взаимодействие.
Теоретична величина.

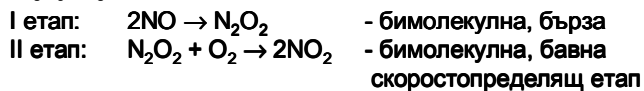
Порядък и молекулност съвпадат за скоростопределящия етап

8



Закон за действие на масите: $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \neq$ действителната v

Механизъм:



$$v = k[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] - \text{кинетично уравнение}$$

Съвпада със ЗДМ за скоростопределящия етап

Скоростна константа k

Скорост на реакцията при концентрации на изходните вещества, равни на единица.

$$k = v \text{ при } C_i = 1$$

Зависи от:

- Природа на изходните вещества
- Температура
- Катализатор

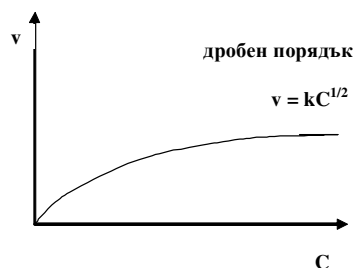
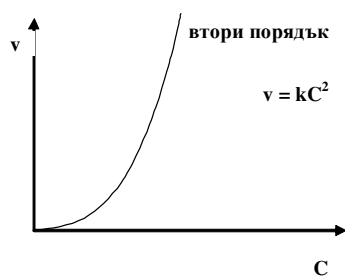
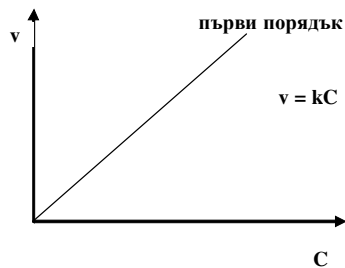
Не зависи от:

- Концентрация на изходните вещества
- Време

! Скоростта на химична реакция намалява с времето поради понижаване на концентрацията на изходните вещества. Скоростната константа (при постоянни условия) не се променя в хода на реакцията.

9

Зависимост на скоростта от концентрацията на изходните вещества за реакции от различен порядък



10

Интегрална форма на кинетично уравнение

Зависимост между концентрацията на изходните вещества (или реакционни продукти) и времето;

Изменение на концентрацията с времето;

Концентрационен профил;

C/t зависимост

$$C = f(t)$$

C – зависима променлива (функция)

t – независима променлива (аргумент)

$$y = f(x)$$

Линейни:

$$y = a + bx$$

$$y = a - bx$$

Експоненциални:

$$y = ae^{bx}$$

$$y = ae^{-bx}$$

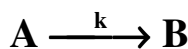
a, b – параметри, коефициенти, const за дадена реакция

11

Реакции от нулев порядък

$$\Rightarrow n = \sum a_i = 0$$

Модел



$$t=0 \quad [A] = a_0$$

$$t>0 \quad [A] = a$$

Зависимост на концентрацията на *изходните в-ва* от времето

Кинетично уравнение

$$v = ka^0 = k$$

$$\Rightarrow -\frac{da}{dt} = k$$

1. Разделяне на променливите

$$-da = kdt$$

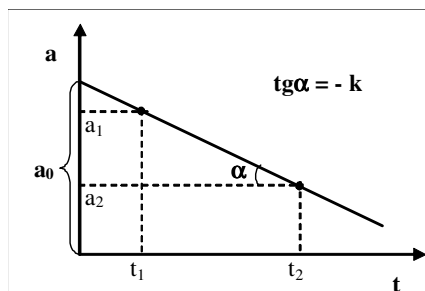
2. Интегриране

$$\int_{a_0}^a da = -\int_0^t kdt$$

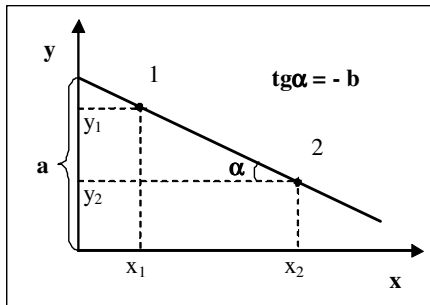
Табличен интеграл

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = x \Big|_{x_1}^{x_2} = x_2 - x_1$$

$$a = a_0 - kt$$



Определяне на константите в линейна зависимост



$$y = a - bx$$

$$T. 1 \quad y_1 = a - bx_1$$

$$T. 2 \quad y_2 = a - bx_2$$

$$y_2 - y_1 = a - bx_2 - a + bx_1 \\ = -b(x_2 - x_1)$$

$$-b = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \text{tg} \alpha \quad b = -\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = -\frac{\Delta y}{\Delta x} = -\text{tg} \alpha$$

b – регресионен коефициент \Rightarrow ъглов коефициент на правата

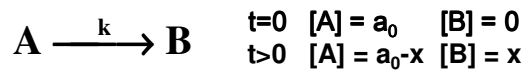
$$y = a - bx$$

При $x = 0 \quad y = a$

a – отрез от ординатата при $x=0$

13

Зависимост на концентрацията на *продукта* от времето



Кинетично уравнение

$$v = \frac{dx}{dt} = k$$

1. Разделяне на променливите

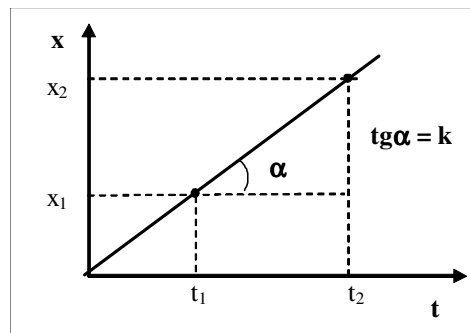
$$dx = k dt$$

2. Интегриране

$$\int_0^x dx = \int_0^t k dt$$

$$x = kt$$

$$-\frac{da}{dt} = k$$



Измервателни единици за скоростна константа от нулев порядък:
концентрация/време – напр. mol/L.s

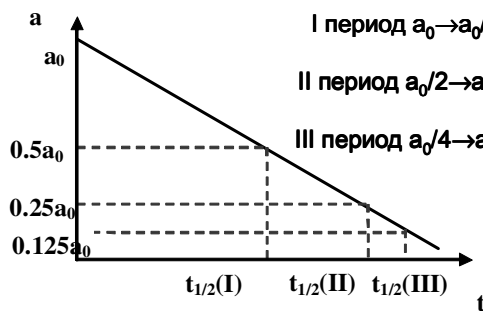
14

Презполовително време $t_{1/2}$

Времето, за което началната концентрация на изходните вещества намалява наполовина.

$$t = t_{1/2} \quad \text{когато} \quad a = \frac{a_0}{2}$$

$$a = \frac{a_0}{2} = a_0 - kt_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{a_0}{2k}$$



I период $a_0 \rightarrow a_0/2$

$$t_{1/2(I)} = \frac{a_0}{2k}$$

II период $a_0/2 \rightarrow a_0/4$

$$t_{1/2(II)} = \frac{a_0}{4k}$$

III период $a_0/4 \rightarrow a_0/8$

$$t_{1/2(III)} = \frac{a_0}{8k}$$

$t_{1/2}$ намалява с намаляване на началната концентрация.

Всеки следващ период на полуразпадане е два пъти по-кратък от предходния.

Реакции от първи порядък

$$\Rightarrow n = \sum a_i = 1$$



$$t=0 \quad [A] = a_0$$

$$t>0 \quad [A] = a$$

Зависимост на концентрацията на *изходните в-ва* от времето

Кинетично уравнение

$$v = ka^1 = ka$$

$$\Rightarrow -\frac{da}{dt} = ka$$

1. Разделяне на променливите

$$-\frac{da}{a} = kdt$$

Табличен интеграл

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x} dx = \ln x \Big|_{x_1}^{x_2} = \ln x_2 - \ln x_1$$

2. Интегриране

$$\int_{a_0}^a -\frac{da}{a} = \int_0^t kdt$$

$$\Rightarrow -(\ln a - \ln a_0) = kt$$

Линейна зависимост

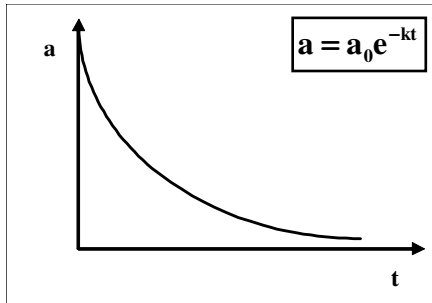
$$\ln a = \ln a_0 - kt$$

Експоненциална зависимост

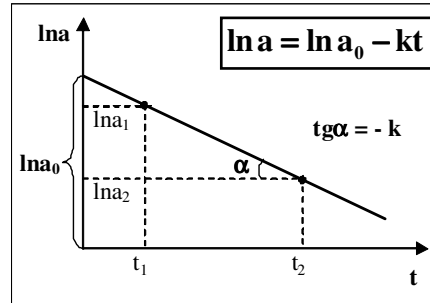
$$a = a_0 e^{-kt}$$

Графично представяне

Експоненциална зависимост



Линейна зависимост

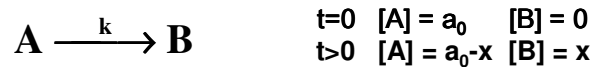


Измервателни единици за скоростна константа от първи порядък:
време⁻¹ – напр. s⁻¹, min⁻¹, h⁻¹

$$k = -\frac{da}{adt} = \frac{\text{mol/L}}{(\text{mol/L})\cdot s} = s^{-1}$$

17

Зависимост на концентрацията на *продукта* от времето



Кинетично уравнение $v = ka^1 = ka \implies \frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$

1. Разделяне на променливите $\frac{dx}{a_0 - x} = k dt$

Решение

2. Интегриране $\int_0^x \frac{dx}{a_0 - x} = \int_0^t k dt \implies \int_0^x \frac{dx}{a_0 - x} = \int_0^t \frac{1}{a_0 - x} d(a_0 - x) = -\ln(a_0 - x) \Big|_0^x$

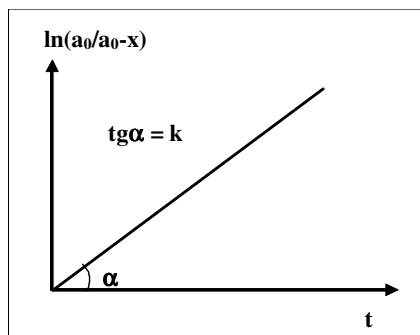
$$-\ln(a_0 - x) \Big|_0^x = kt \implies \ln \frac{a_0 - x}{a_0} = -kt \implies \ln \frac{a_0}{a_0 - x} = kt$$

$$\frac{a_0 - x}{a_0} = e^{-kt} \quad a_0 - x = a_0 e^{-kt} \quad x = a_0 - a_0 e^{-kt} \implies x = a_0(1 - e^{-kt})$$

$t \rightarrow \infty \quad x \rightarrow a_0$

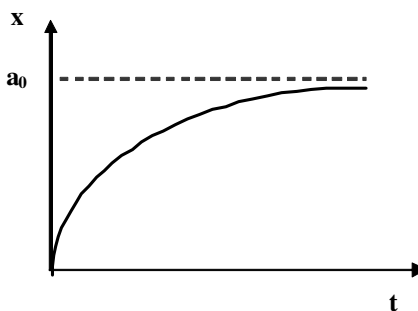
Графично представяне

Линейна зависимост



$$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} = kt$$

Експоненциална зависимост



$$x = a_0(1 - e^{-kt})$$

19

Презполовнително време $t_{1/2}$

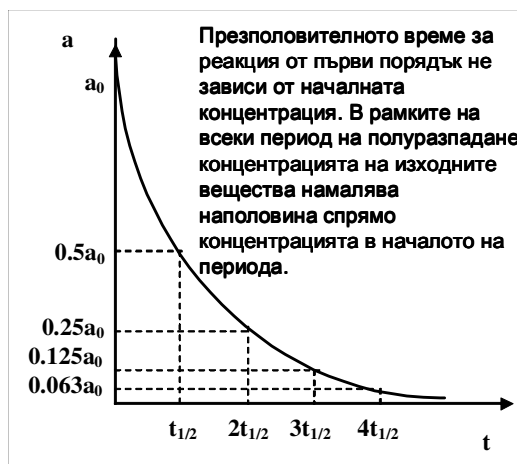
$$t = t_{1/2} \quad \text{когато} \quad a = \frac{a_0}{2}$$

$$\frac{a_0}{2} = a_0 e^{-kt_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$e^{kt_{1/2}} = 2 \Rightarrow \ln 2 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



Реакции от втори порядък $\Rightarrow n = \sum a_i = 2$

Модел $A \xrightarrow{k} B$ $t=0 [A] = a_0$
 $t>0 [A] = a$

Зависимост на концентрацията на изходните в-ва от времето

Кинетично уравнение $v = ka^2 \Rightarrow -\frac{da}{dt} = ka^2$

1. Разделяне на променливите $-\frac{da}{a^2} = kdt$

2. Интегриране $\int_{a_0}^a -\frac{da}{a^2} = \int_0^t kdt$

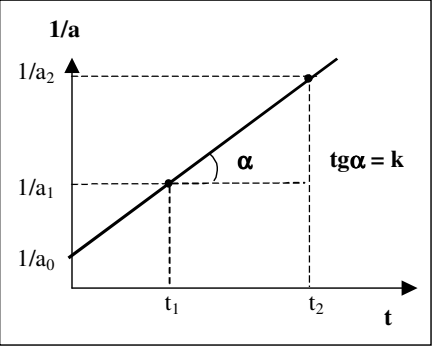
Табличен интеграл
 $\int_{x_1}^{x_2} x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} \Big|_{x_1}^{x_2}$

$$\int_{a_0}^a -\frac{da}{a^2} = -\int_0^t kdt \Rightarrow -\frac{a^{-2+1}}{-2+1} \Big|_{a_0}^a = -\frac{a^{-1}}{-1} \Big|_{a_0}^a = \frac{1}{a} \Big|_{a_0}^a \Rightarrow \frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + kt$$

21

Графично представяне

Измервателни единици за скоростна константа от втори порядък:
 време/концентрация – напр. L / mol.s

$$k = -\frac{da}{a^2 dt} \Rightarrow \frac{\text{mol/L}}{(\text{mol/L})^2 \text{s}} = \frac{\text{L}}{\text{mol.s}}$$


Презполовительно време $t_{1/2}$

$$\frac{1}{a_0/2} = \frac{1}{a_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2/a_0 - 1/a_0}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka_0}$$

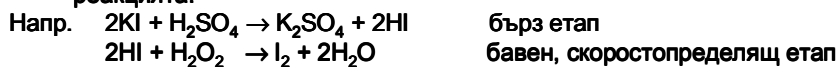
$t_{1/2}(\text{I}) = \frac{1}{ka_0}$ $t_{1/2}(\text{II}) = \frac{1}{ka_0/2} = \frac{2}{ka_0}$
 $t_{1/2}(\text{III}) = \frac{1}{ka_0/4} = \frac{4}{ka_0}$ **И Т. Н.**

22

С понижаване на концентрацията $t_{1/2}$ се увеличава. Всеки следващ период на полуразпадане е два пъти по-продължителен от предходния.

Реакции от псевдо-порядък

- Концентрацията на някои от веществата е много по-висока от тези на останалите и може да се смята за постоянна.
- Едно от реагиращите вещества е катализатор.
- Едно от реагиращите вещества се възстановява непрекъснато в хода на реакцията.



За моделна реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$

Кинетично уравнение: $v = k[\text{A}][\text{B}]$

Ако $[\text{A}] = \text{const}$, $k[\text{A}] = k' = \text{const}$

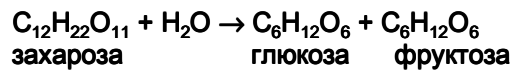
Кинетично уравнение: $v = k'[\text{B}]$

Псевдопърви порядък

$k' = k[\text{A}]$ – проявяваща се скоростна константа

23

Захарна инверсия



Втори порядък: $v = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}]$
 $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$
 (55.5 M)

Експериментално установено
 кинетично уравнение

$$v = -\frac{d[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]}{dt} = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

$k' = k[\text{H}_2\text{O}]$ - проявяваща се скоростна константа от псевдопърви
 порядък

24

Химична реакция в разтвор на малко разтворимо вещество

A – малко разтворимо вещество
Във воден разтвор $A \rightarrow B$

I порядък $\Rightarrow v = k[A]$

Наситен разтвор на
малко разтворимо вещество
или суспензия
 $[A] = \text{const} = [A]_{\text{нас}}$

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k[A]_{\text{нас}} = k'$$

$$\int_0^{[B]} d[B] = k' \int_0^t dt$$

$$[B] = k't$$

Псевдонулев порядък

k' – проявяваща се константа от Псевдонулев порядък

Докато разтворът е наситен, получаването на B ще се осъществява с постоянна скорост.

25