

# ФИЗИКОХИМИЯ

ОСМА ЛЕКЦИЯ  
ЗИМЕН СЕМЕСТЪР 2009/2010

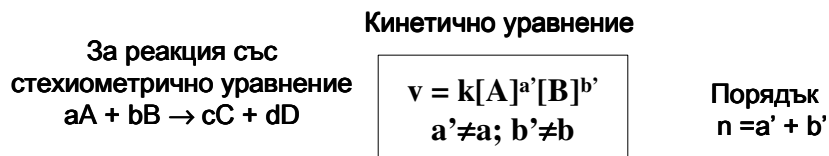
## ХИМИЧНА КИНЕТИКА - II

## ХИМИЧНА КИНЕТИКА - II

- Методи за определяне порядъка на химичните реакции
  - Метод на заместването
  - Графичен метод
  - Метод на началните скорости
  - Метод на презполовителните времена
- Сложни типове реакции от първи порядък
  - Паралелни реакции
  - Последователни реакции
- Метод на стационарното приближение

## Методи за определяне порядъка на химични реакции

Порядък – сума от степенните показатели, на които е повдигната концентрацията в *ОПИТНО* установеното кинетично уравнение



- Метод на заместването
- Графичен метод
- Метод на началните скорости
- Метод на презполовителните времена

3

## Метод на заместването

1. Провежда се химичната реакция.
2. Определя се концентрацията на някое от изходните вещества или реакционните продукти  $C_i$  в различни моменти  $t_i$  след започване на реакцията.
3. Получените двойки стойности ( $t_i, C_i$ ) се използват за определяне на средните скорости  $v_i$  за различните интервали от време.  
$$v_{cp} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$
4. С помощта на кинетичните уравнения за реакции от 0., 1. и 2. порядък се определят скоростните константи  $k_i$  за различните интервали от време.

Реакцията е от този порядък, за който пресметнатите стойности за скоростните константи  $k_i$  са най-близки.

- ! Скоростта на една химична реакция намалява с времето поради понижаване на концентрацията на изходните вещества.  
Скоростната константа при дадени условия не се променя с времето. Тя има една и съща стойност от началото на реакцията до пълното и протичане.

4

### Пример

$t, \text{ min}$	$C \times 10^3, \text{ M}$	$v = -\Delta C/\Delta t \times 10^3$ $\text{mol/L.min}$	$k = v \times 10^3$ $\text{mol/L.min}$ (нулев)	$k = v/C$ $\text{min}^{-1}$ (първи)	$k = v/C^2$ $\text{L/mol.min}$ (втори)
0	25	-	-	-	-
5	15.53	1.894	1.894	0.076	3.030
10	11.26	0.854	0.8540	0.055	3.541
20	7.27	0.399	0.399	0.035	3.147
40	4.25	0.151	0.151	0.021	2.857
60	3.01	0.062	0.062	0.015	3.242
80	2.32	0.035	0.035	0.011	3.808
120	1.60	0.018	0.018	0.008	3.344

Втори порядък

$k = 3.281 \text{ L/mol.min}$ <sub>5</sub>

### Графичен метод

Интегрална форма на кинетично уравнение – зависимост на концентрацията на изходните вещества или реакционните продукти от времето

- Нулев порядък       $a = a_0 - kt$                        $x = kt$
- Първи порядък       $\ln a = \ln a_0 - kt$                        $\ln[a_0/(a_0-x)] = kt$
- Втори порядък       $1/a = 1/a_0 + kt$

За всеки порядък съществува определена линейна зависимост между концентрацията или нейна функция и времето.

- Провежда се химичната реакция
- Получава се набор данни ( $t_i, C_i$ )
- Построява се графика в съответните координати.
- Реакцията е от този порядък, при който се получава права линия (линейна зависимост).

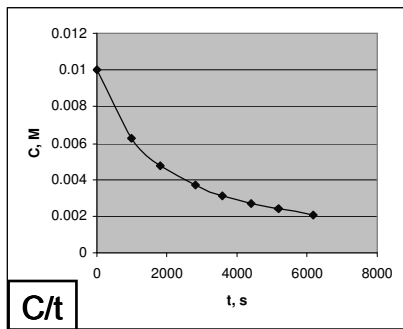
6

**Пример:** Кинетично изследване на реакцията  
 $2C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12}$

t, s	C, M	1/C, L/mol	lnC
0	0,01	100	-4,60517
1000	0,00625	160	-5,07517
1800	0,00476	210	-5,34751
2800	0,0037	270	-5,59942
3600	0,00313	319	-5,76672
4400	0,0027	370	-5,9145
5200	0,00241	415	-6,02813
6200	0,00208	481	-6,17539

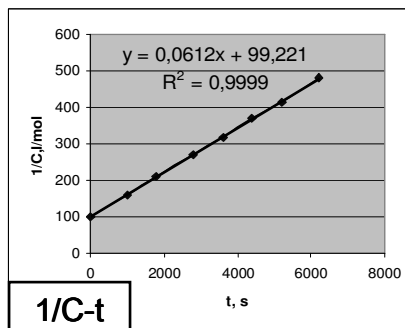
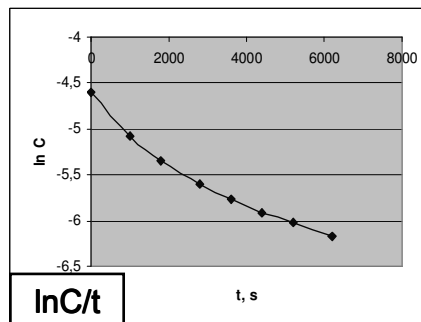
7

Графично  
представяне



Втори порядък

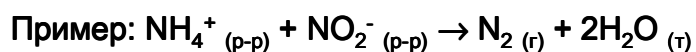
$$k = 6.12 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



**Метод на началните скорости**

1. Реакцията се провежда няколкократно, като се варират началните концентрации на изходните вещества.
2. Оценява се влиянието на концентрацията на всяко едно от изходните вещества върху скоростта на реакцията
3. Определя се порядъкът на реакцията по отношение на всяко от веществата.
4. Накрая се дефинира общият порядък и кинетичното уравнение

9



№ на опита	Начална концентрация на $\text{NH}_4^+$ , М	Начална концентрация на $\text{NO}_2^-$ , М	Начална скорост mol/L.s
1	0.100	0.005	$1.35 \times 10^{-7}$
2	0.100	0.010	$2.70 \times 10^{-7}$
3	0.200	0.010	$5.40 \times 10^{-7}$

Първи порядък по отношение на  $\text{NH}_4^+$   
 Първи порядък по отношение на  $\text{NO}_2^-$

Кинетично уравнение:  $v = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$   
 Втори порядък;  $k = 27 \times 10^{-5} \text{ L/mol.s}$

10

### Метод на презполовителните времена

- Химичната реакция се провежда при две различни начални концентрации:  $a_0(1)$  и  $a_0(2)$
- Определят се презполовителните времена  $t_{1/2}(1)$  и  $t_{1/2}(2)$
- Обща формула за презполовителните времена за реакции от различен порядък:

$$n = 0 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{a_0}{2k} = \frac{1/2k}{a_0^{-1}} = \frac{\text{const}}{a_0^{0-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{a_0^{n-1}}$$

$$n = 1 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2/k}{a_0^0} = \frac{\text{const}}{a_0^{1-1}}$$

$$\frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(2)}} = \left( \frac{a_{0(2)}}{a_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$n = 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka_0} = \frac{1/k}{a_0^1} = \frac{\text{const}}{a_0^{2-1}}$$

11

### Пример

$$a_0(1) = 20 \text{ mg/l} \Rightarrow t_{1/2}(1) = 4 \text{ часа}$$

$$a_0(2) = 10 \text{ mg/l} \Rightarrow t_{1/2}(2) = 8 \text{ часа}$$

$$\frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(2)}} = \left( \frac{a_{0(2)}}{a_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$\frac{8}{4} = 2^1 = \left( \frac{20}{10} \right)^{n-1} = 2^{n-1}$$

$$n - 1 = 1 \Rightarrow n = 2$$

Втори порядък

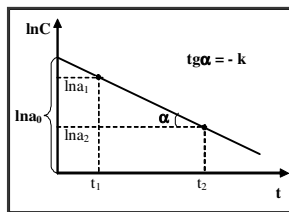
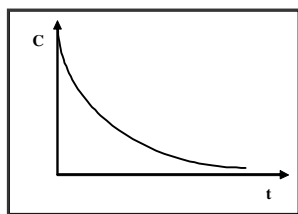
12

Реакция от първи порядък

$$C = C_0 e^{-kt}$$

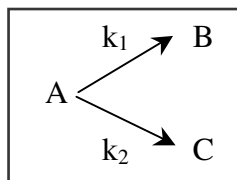
$$v = kC$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

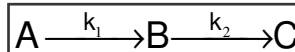


Сложни типове реакции от първи порядък

Паралелни  
реакции

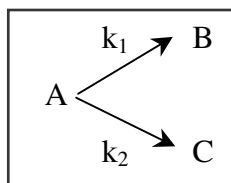


Последователни  
реакции



13

Паралелни реакции  
от първи порядък



Изменение на концентрацията на A

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a + k_2 a = (k_1 + k_2) a$$

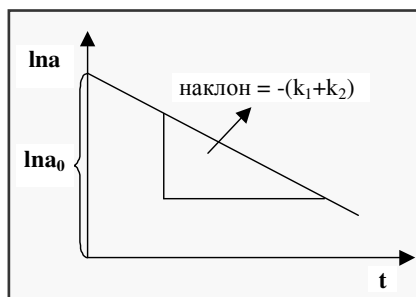
$$\ln a = \ln a_0 - (k_1 + k_2) t$$

$$-\frac{da}{a} = (k_1 + k_2) dt$$

$$\int_{a_0}^a \frac{1}{a} da = (k_1 + k_2) \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{a_0}{a} = (k_1 + k_2) t$$

$$a = a_0 e^{-(k_1 + k_2) t}$$



14

**Паралелни реакции от първи порядък**

Изменение на концентрацията на B

Изменение на концентрацията на C



$$\frac{db}{dt} = k_1 a = k_1 a_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$db = k_1 a_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

$$\int_0^b db = \int_0^t k_1 a_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

$$b = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$$

$$c = \frac{k_2 a_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$$

$\frac{b}{c} = \frac{k_1}{k_2}$

$t \rightarrow \infty$   
 $b \rightarrow b_\infty$   
 $c \rightarrow c_\infty$

$b_\infty = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2}$

$c_\infty = \frac{k_2 a_0}{k_1 + k_2}$

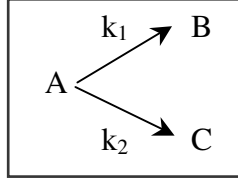
$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_1}{k_2}$

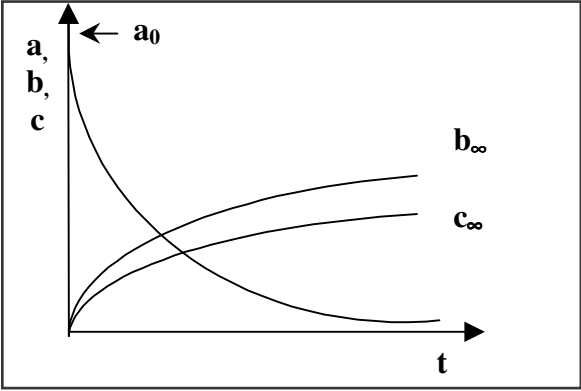
15

**Паралелни реакции от първи порядък**

Изменение на концентрациите на A, B и C

Изменение на концентрацията на C





$a_\infty + b_\infty + c_\infty = a_0$

$b_\infty > c_\infty$   
 $\Rightarrow k_1 > k_2$

16

### Определяне на скоростните константи $k_1$ и $k_2$

1. Ако има данни само за изменението на концентрацията на изходните вещества с времето, може да се определи сумата от двете скоростни константи ( $k_1 + k_2$ ).
2. Ако има данни за концентрациите на продуктите В и С в произволен момент  $t$ , може да се определи съотношението на двете скоростни константи  $k_1/k_2$ .
3. Ако са изпълнени 1. и 2., двете скоростни константи могат да се определят при решаване на система уравнения:  
 $k_1 + k_2 = \dots$  и  $k_1/k_2 = \dots$
4. Ако има данни за изменението на концентрацията на един от продуктите с времето ( $b/t$  или  $c/t$ ), може да се приложи следния подход:

$$b = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

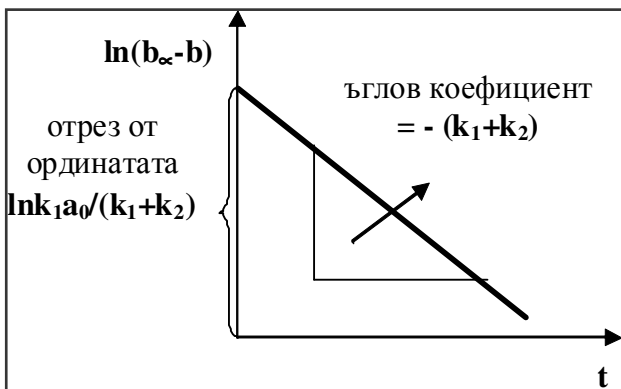
$$b_\infty = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2}$$

$$b_\infty - b = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} - \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} + \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

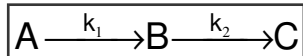
17

$$\ln(b_\infty - b) = \ln \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} - (k_1 + k_2)t$$

Линейна зависимост



Последователни реакции  
от първи порядък



Изменение на концентрациите на А, В и С с времето

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a$$



$$a = a_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 a - k_2 b$$



$$\frac{db}{dt} = k_1 a_0 e^{-k_1 t} - k_2 b$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2 b$$



$$c = a_0 - a - b$$

19

$$\frac{db}{dt} = k_1 a_0 e^{-k_1 t} - k_2 b$$

Решение на линейно диференциално уравнение от вида:

$$y' = \frac{dy}{dx} = X_1(x) + X_2(x)y \quad \Rightarrow \quad y = e^{\int X_2(x) dx} \left[ C + \int X_1(x) e^{-\int X_2(x) dx} dx \right]$$

$$x = t \quad y = b \quad X_1(x) = k_1 a_0 e^{-k_1 t} \quad X_2(x) = -k_2$$

C – интеграционна константа  
определя се от граничните условия (t = 0 до t = t)

20

$$b = e^{\int -k_2 dt} [C + \int k_1 a_0 e^{-k_1 t} e^{-\int -k_2 dt} dt]$$

$$b = e^{-k_2 t} [C + k_1 a_0 \int e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt]$$

$$b = e^{-k_2 t} [C + k_1 a_0 \int e^{(k_2 - k_1)t} dt]$$

$$b = e^{-k_2 t} [C + \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} \int e^{(k_2 - k_1)t} d(k_2 - k_1)t]$$

$$b = e^{-k_2 t} [C + \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} \int e^{(k_2 - k_1)t}]$$

Гранични условия: при  $t = 0$   $b = 0$

$$b = 0 = e^0 [C + \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} e^0] = C + \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} \Rightarrow C = -\frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1}$$

$$b = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

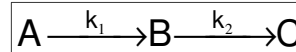
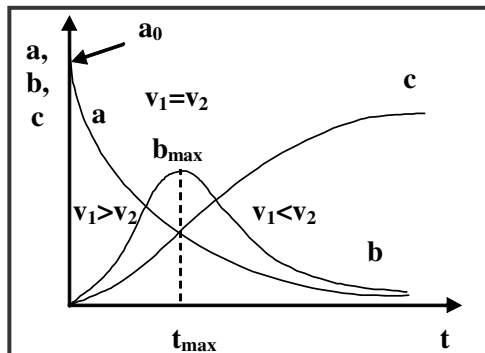
Биекспоненциална зависимост

Концентрацията на В се определя от скоростите на два процеса

- Превръщане на А в В
- Превръщане на В в С

21

Изменение на концентрацията на А, В и С с времето



$$a = a_0 e^{-k_1 t}$$

Моноекспоненциална

$$b = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Биекспоненциална

$db/dt =$  скорост на получаване – скорост на изчерпване

$$db/dt = v_1 - v_2$$

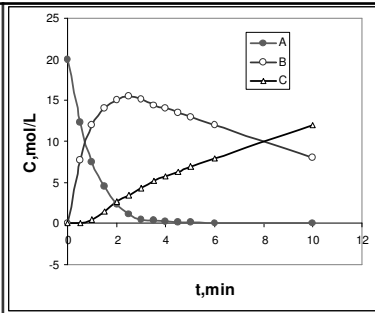
При  $t < t_{max}$   $v_1 > v_2$   $b \uparrow$

При  $t > t_{max}$   $v_1 < v_2$   $b \downarrow$

При  $t = t_{max}$   $v_1 = v_2$   $k_1 a = k_2 b_{max}$   
 $db/dt = 0$   $b = b_{max}$

$$\frac{a}{b_{max}} = \frac{k_2}{k_1} \quad 22$$

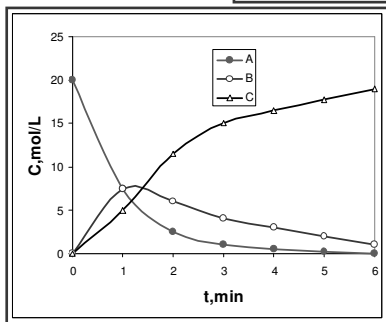
$$\frac{a}{b_{\max}} = \frac{k_2}{k_1}$$



$$t = t_{\max}$$

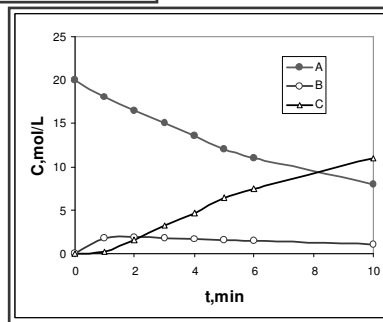
$$\frac{a}{b_{\max}} < 1$$

$$\Rightarrow k_1 > k_2$$



$$t = t_{\max}$$

$$\frac{a}{b_{\max}} \approx 1 \Rightarrow k_1 = k_2$$

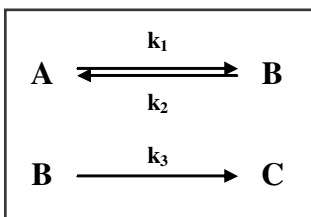


$$t = t_{\max}$$

$$\frac{a}{b_{\max}} > 1 \Rightarrow k_1 < k_2$$

23

### Метод на стационарното приближение



**Стационарно състояние** - състояние, при което концентрацията на веществото В остава постоянна във времето – т. е. **скоростта на образуването на В е равна на скоростта на изразходване на В.**

Скорост на образуване на В:  $v_{\text{обр.}} = k_1 a$

Скорост на изразходване на В:  $v_{\text{изр.}} = k_2 b + k_3 b = (k_2 + k_3) b$

В стационарно състояние:  $k_1 a = (k_2 + k_3) b$

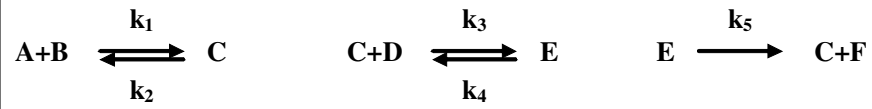
$$\frac{db}{dt} = k_1 a - (k_2 + k_3) b = 0$$

$$b = \frac{k_1 a}{k_2 + k_3}$$

Втори етап - **скоростопределящ**

$$v = k_3 b = \frac{k_1 k_3 a}{k_2 + k_3}$$

Метод на стационарното приближение



$$\frac{dc}{dt} = \underbrace{k_1[A][B] + (k_4 + k_5)[E]}_{\text{скорост на образуване на C}} - \underbrace{\{k_2[C] - k_3[C][D]\}}_{\text{скорост на изразходване на C}}$$

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

25