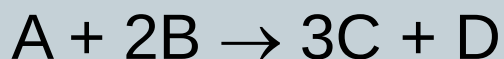




Химична кинетика

Реакційна швидкість - дефініція



$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

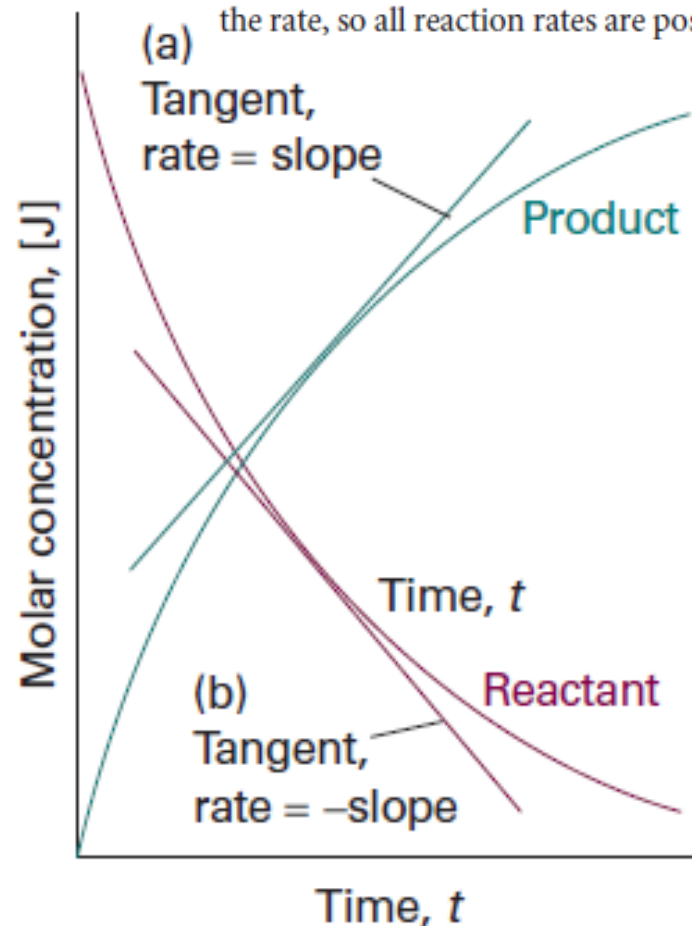
За хомогенні реакції

$$[J] = n_J/V \quad v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[J]}{dt} \quad (\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$$

За хетерогенні реакції

$$\sigma_J = n_J/A \quad v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d\sigma_J}{dt} \quad (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$$

Fig. 22.3 The definition of (instantaneous) rate as the slope of the tangent drawn to the curve showing the variation of concentration with time. For negative slopes, the sign is changed when reporting the rate, so all reaction rates are positive.



Скорост на образуване и скорост на изчерпване



За реакцията



Скоростта на образуване на NO е

$$d[\text{NO}]/dt = 0.16 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Тогава скоростта на реакцията е

$$v = 0.080 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

и скоростта на изчерпване на NOBr е:

$$d[\text{NOBr}]/dt = -0.16 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Кинетично уравнение, скоростна константа, реакционен порядък

За **едностадийната** проста реакция $2A + B \rightarrow C + D$

$$v = k [A]^2 [B]$$

За **многостадийна** реакция и сложен механизъм:

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

а и b са частни порядъци на реакцията
и се определят експериментално.

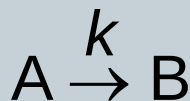
Пример: За реакцията $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2 HBr(g)$

Скоростта на реакцията е установена експериментално:

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

Следователно реакцията
е многостадийна.

Необратими реакции от първи порядък



$$v = d[B]/dt = -d[A]/dt = k[A]$$

(k = скоростна константа на реакция от първи порядък (s^{-1}))

Изменение на $[A]$ с времето (t):

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{или}$$

$$[A]/[A]_0 = e^{-kt}$$

$$\ln([A]/[A]_0) = -kt$$

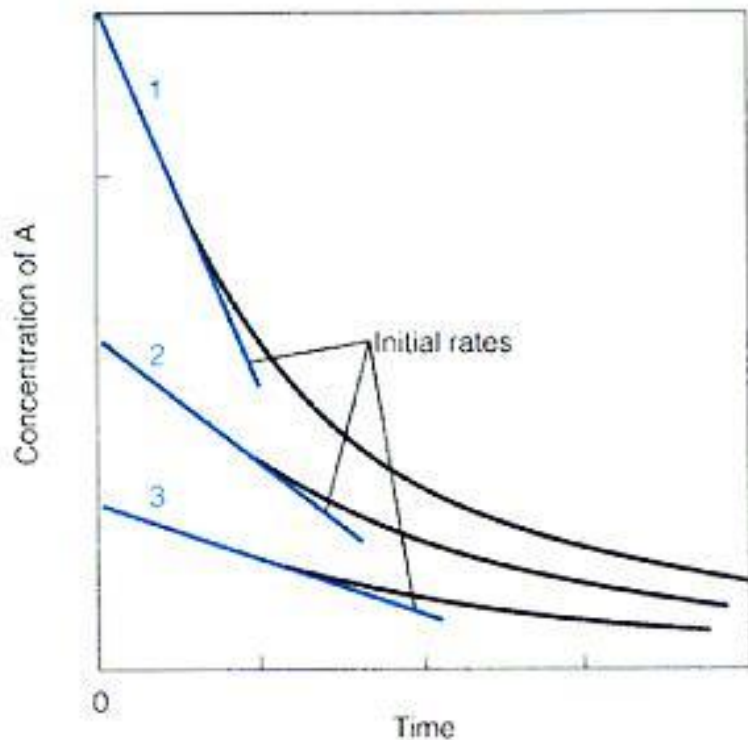
($[A]_0$ = начална концентрация)

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

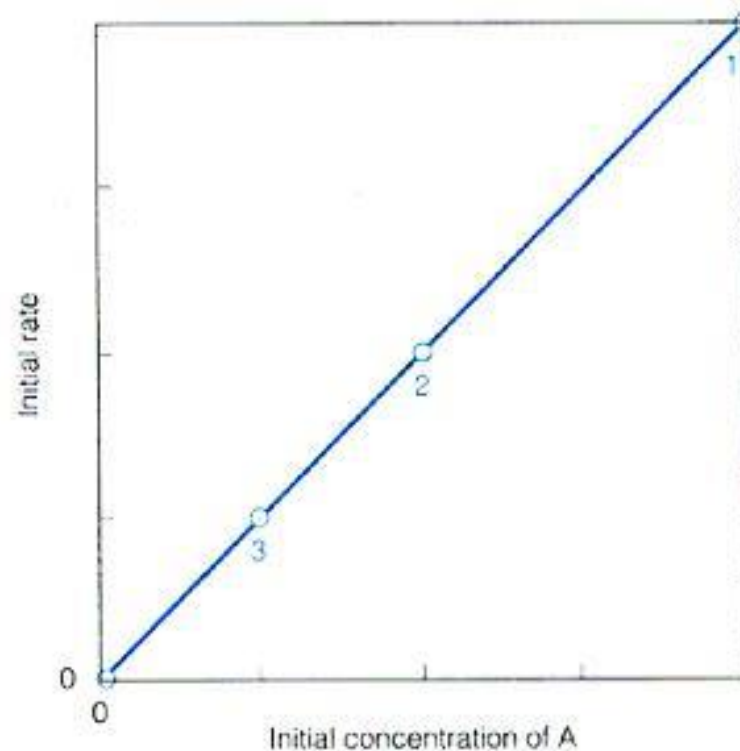
Необратими реакции от първи порядък – метод на началните скорости



$$-d[A]/dt = k [A]$$



(c)



(d)

Задача: метод на началните скорости



Началната скорост на реакцията $2 \text{I}(\text{g}) + \text{Ar}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + \text{Ar}(\text{g})$

зависи от началната концентрация на $\text{I}(\text{g})$ както следва:

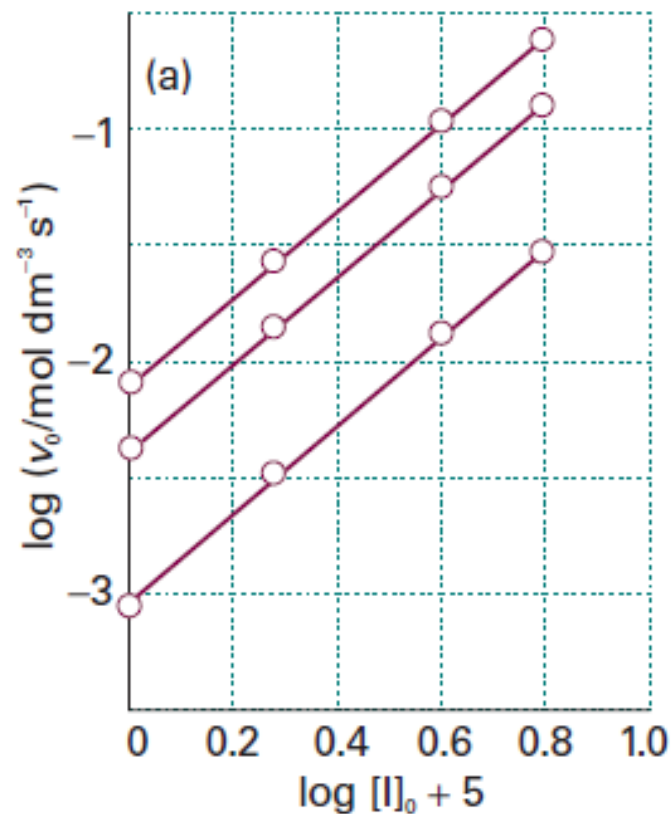
$[\text{I}]_0 / (10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$	1.0	2.0	4.0	6.0
$v_0 / (\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$	(a) 8.70×10^{-4}	3.48×10^{-3}	1.39×10^{-2}	3.13×10^{-2}
	(b) 4.35×10^{-3}	1.74×10^{-2}	6.96×10^{-2}	1.57×10^{-1}
	(c) 8.69×10^{-3}	3.47×10^{-2}	1.38×10^{-1}	3.13×10^{-1}

Началните концентрации на $\text{Ar}(\text{g})$ са: a) 1.0 mmol dm^{-3} , b) 5.0 mmol dm^{-3} , c) $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$

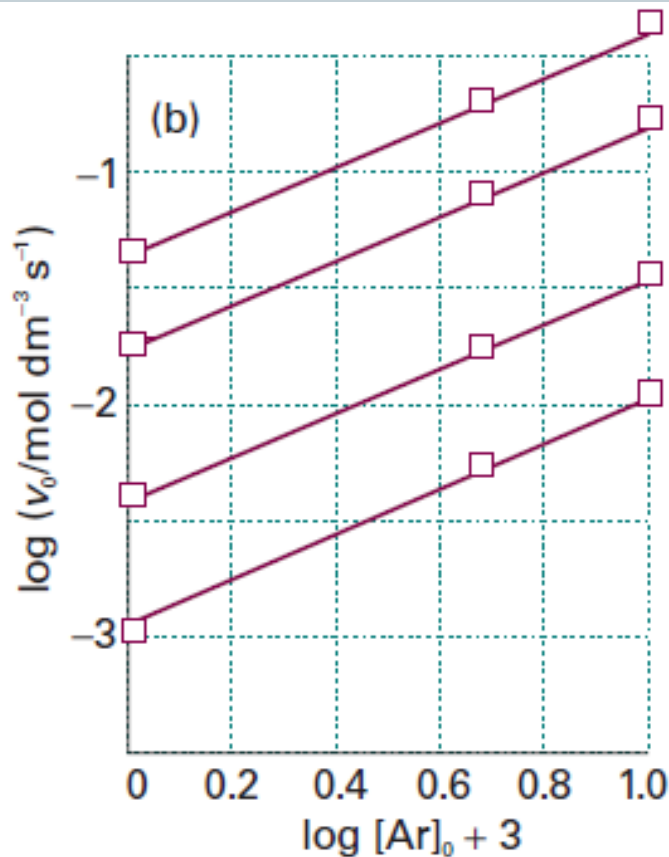
Определете частните порядъци на реакцията по отношение на I и Ar и изчислете реакционната скорост.

Решение на задача: метод на началните скорости

Построяват се графики на зависимостите



$\lg v_0 = f(\lg [I]_0)$
за дадена $[Ar]_0$



$\lg v_0 = f(\lg [Ar]_0)$
за дадена $[I]_0$

$$v_0 = k [I]_0^m [Ar]_0^n$$

От наклона на зависимостта
 $\lg v_0 = f(\lg [I]_0)$
се определя частният порядък
 $m = 2$

От наклона на зависимостта
 $\lg v_0 = f(\lg [Ar]_0)$
се определя частният порядък
 $n = 1$

$$v_0 = k [I]_0^2 [Ar]_0$$

Задача за самостоятелна работа:

метод на началните скорости

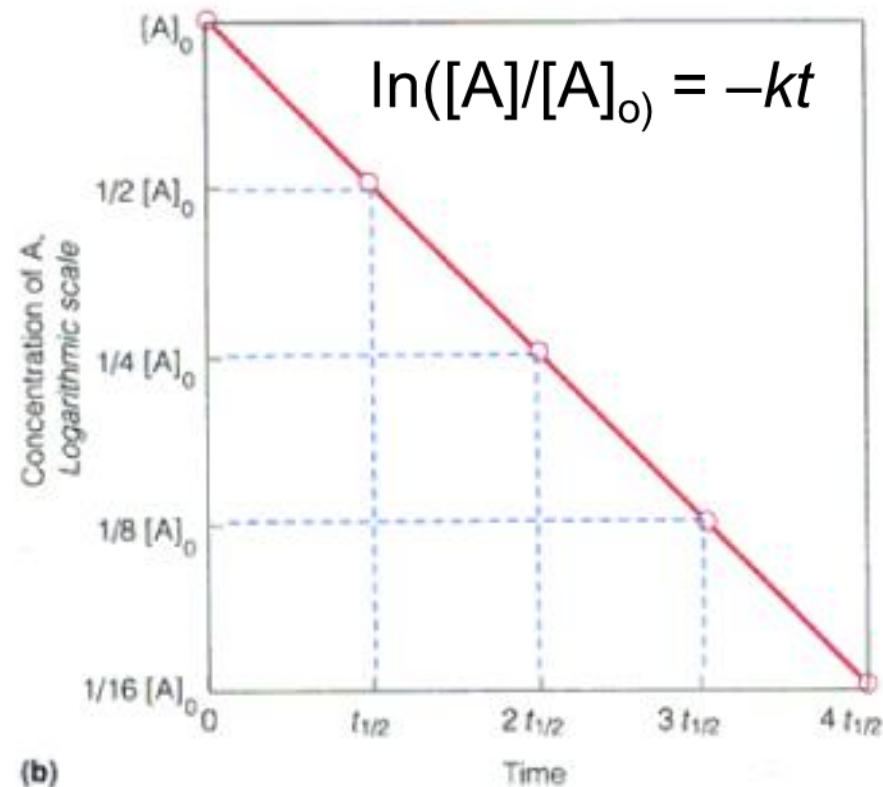
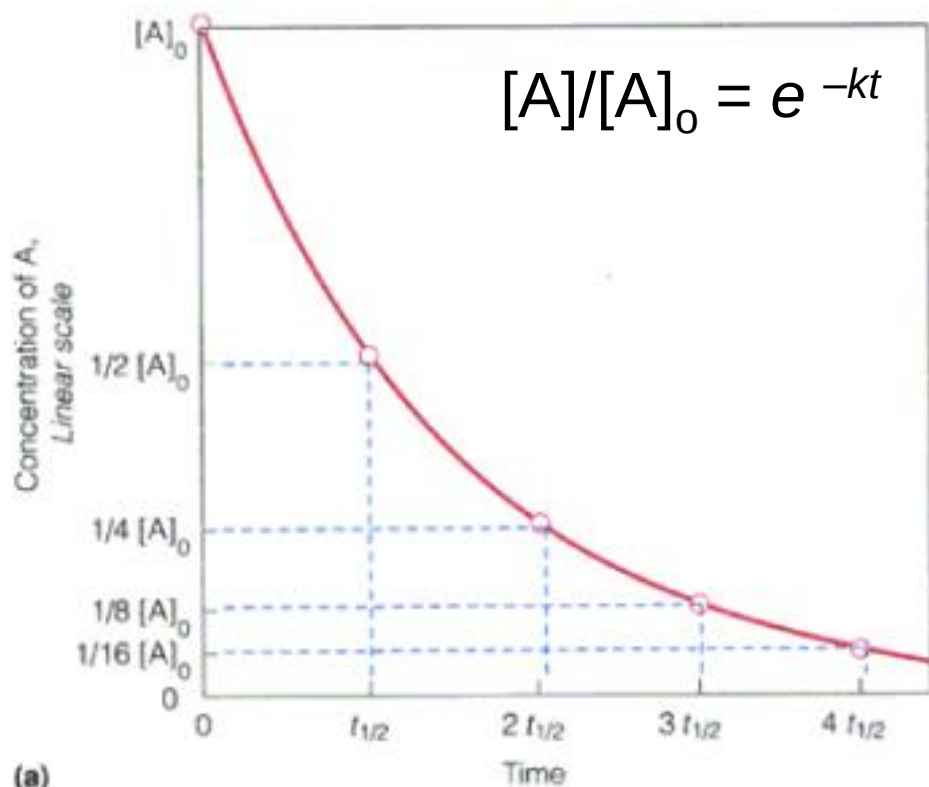


Началната скорост на реакция зависи от началната концентрация на веществото **J** както следва:

$[J]_0 / (\text{mmol dm}^{-3})$	5.0	8.2	17	30
$v_0 / (10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$	3.6	9.6	41	130

Определете порядъка на реакцията по отношение на **J** и изчислете скоростната константа.

Необратими реакции от първи порядък



Задача



Изменението на парциалното налягане на азометан в хода на реакцията



е проследено при 600 K и резултатите са дадени в таблицата:

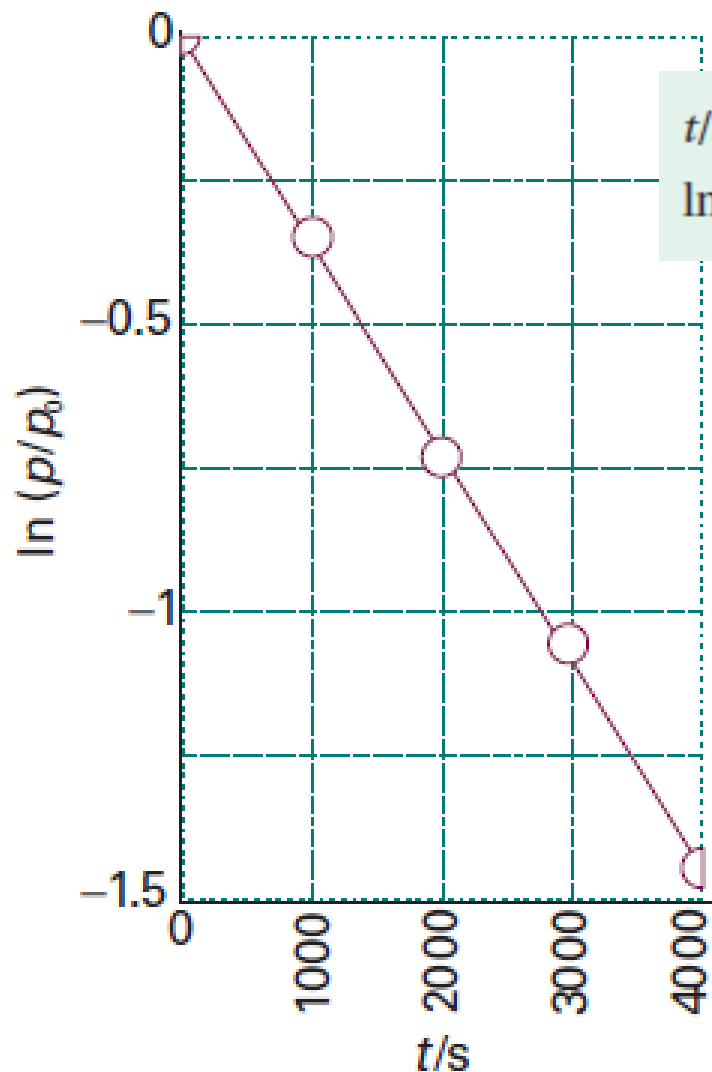
t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/Pa	10.9	7.63	5.32	3.71	2.59

Покажете, че реакцията е от първи порядък по отношение на азометана и определете скоростната константа на реакцията при 600 K.

Анализ на реакция от първи порядък

Записваме данните в таблицата

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$\ln(p/p_0)$	1	-0.360	-0.720	-1.082	-1.441



Построява се графика на зависимостта $\ln([A]/[A]_0)$ от t . Ако експерименталните точки лежат на права линия, то тази реакция се подчинява на кинетично уравнение на реакция от първи порядък : $\ln([A]/[A]_0) = -kt$

Скоростната константа се определя наклона $-3,6 \times 10^{-4}$

$$k = 3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Задача за самостоятелна работа: реакция от първи порядък



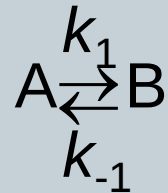
В експериментално изследване при зададена температура е определено, че концентрацията на N_2O_5 в течен бром се променя с времето както следва:

t/s	0	200	400	600	1000
$[\text{N}_2\text{O}_5]/(\text{mol dm}^{-3})$	0.110	0.073	0.048	0.032	0.014

Покажете, че реакцията е от първи порядък по отношение на N_2O_5 и определете скоростната константа на реакцията.

Отговор: $[k = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$

Обратими реакции от първи порядък



$$v = -d[A]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

При равновесие:

$$k_1[A]_{\text{eq}} - k_{-1}[B]_{\text{eq}} = 0$$

$$[B]_{\text{eq}}/[A]_{\text{eq}} = k_1/k_{-1} = K$$

Реакции от втори порядък



$$v = -d[A]/dt = k[A]^2$$

Изменение на $[A]$ с времето (t):

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

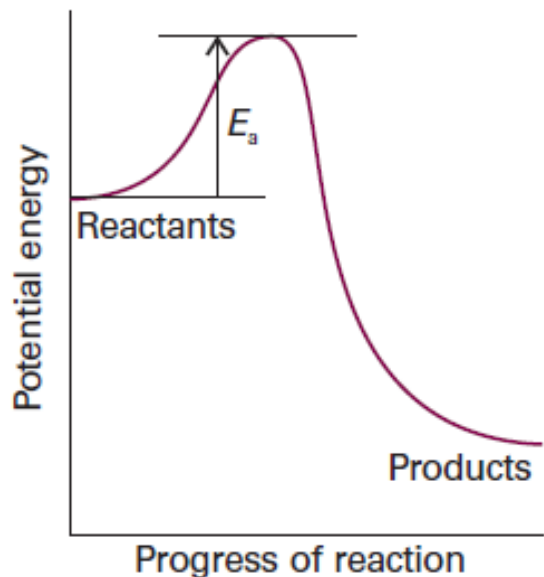


$$v = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k[A][B]$$

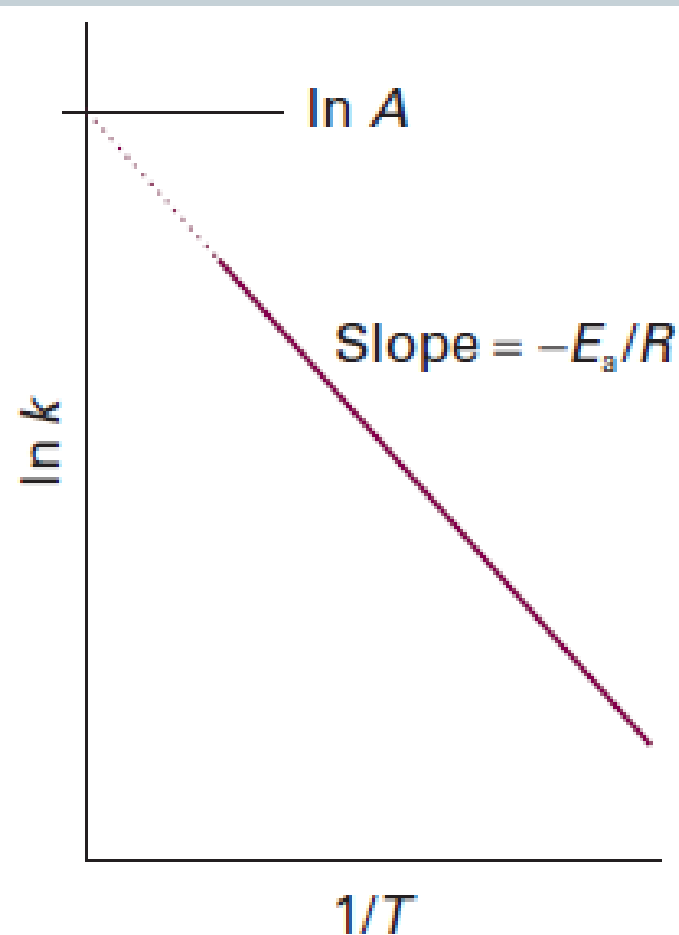
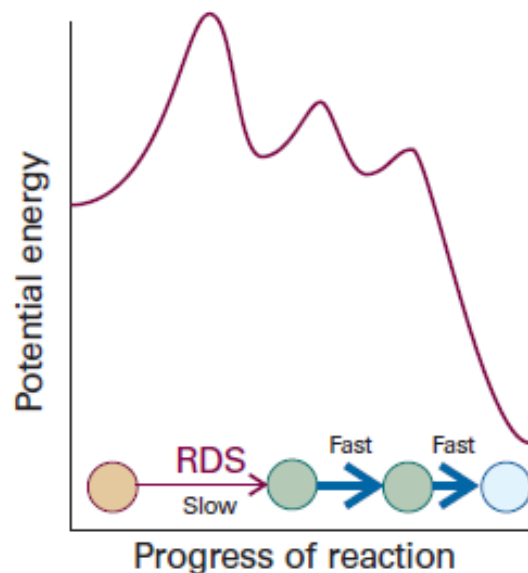
(k – скоростна константа на реакция от втори порядък ($M^{-1}s^{-1}$))

Забележете: реакции от трети порядък са рядкост, а реакции от четвърти и по-висок порядък не са познати.

Температурна зависимост на реакционната скорост: Уравнение на Арениус



$$k = A e^{-E_a/RT}$$
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$



Задача: Температурна зависимост на реакционната скорост



Кинетиката на реакцията на разпадане на етанал е изследвана в температурния интервал 700-1000 K и скоростните константи са представени в таблицата:

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

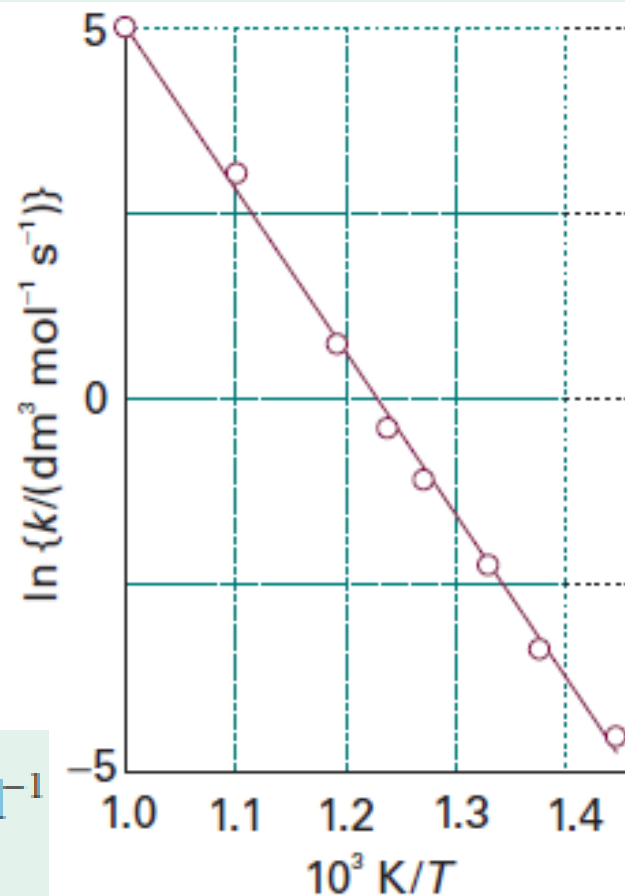
Като имате предвид, че това е реакция от втори порядък, определете нейната активираща енергия и предекспоненциален множител.

Решение: Температурна зависимост на реакционната скорост

$(10^3 \text{ K})/T$	1.43	1.37	1.32	1.27	1.23	1.19	1.10	1.00
$\ln(k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	-4.51	-3.35	-2.25	-1.07	-0.24	0.77	3.00	4.98

Построява се графиката на зависимостта на $\ln k$ от $1/T$.

Построява се графиката на зависимостта на $\ln k$ от $1/T$ и се определя наклона **-22,7** и отреза от ординатната ос **27,7**.



$$E_a = 22.7 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 10^3 \text{ K} = 189 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = e^{27.7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.1 \times 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Задача за самостоятелна работа:

Уравнение на Арениус



Определете активиращата енергия и предекспоненциалния множител от следните данни:

T/K	300	350	400	450	500
$k/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	7.9×10^6	3.0×10^7	7.9×10^7	1.7×10^8	3.2×10^8

Отговор: $[8 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, 23 \text{ kJ mol}^{-1}]$