

Формальная кинетика

Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

Скорость химической реакции

Две основных задачи химической кинетики

- Прямая задача: расчет зависимости концентраций веществ от времени при известных параметрах (константах скорости и концентрациях)
- Обратная задача: установление механизмов реакций по известным кинетическим данным

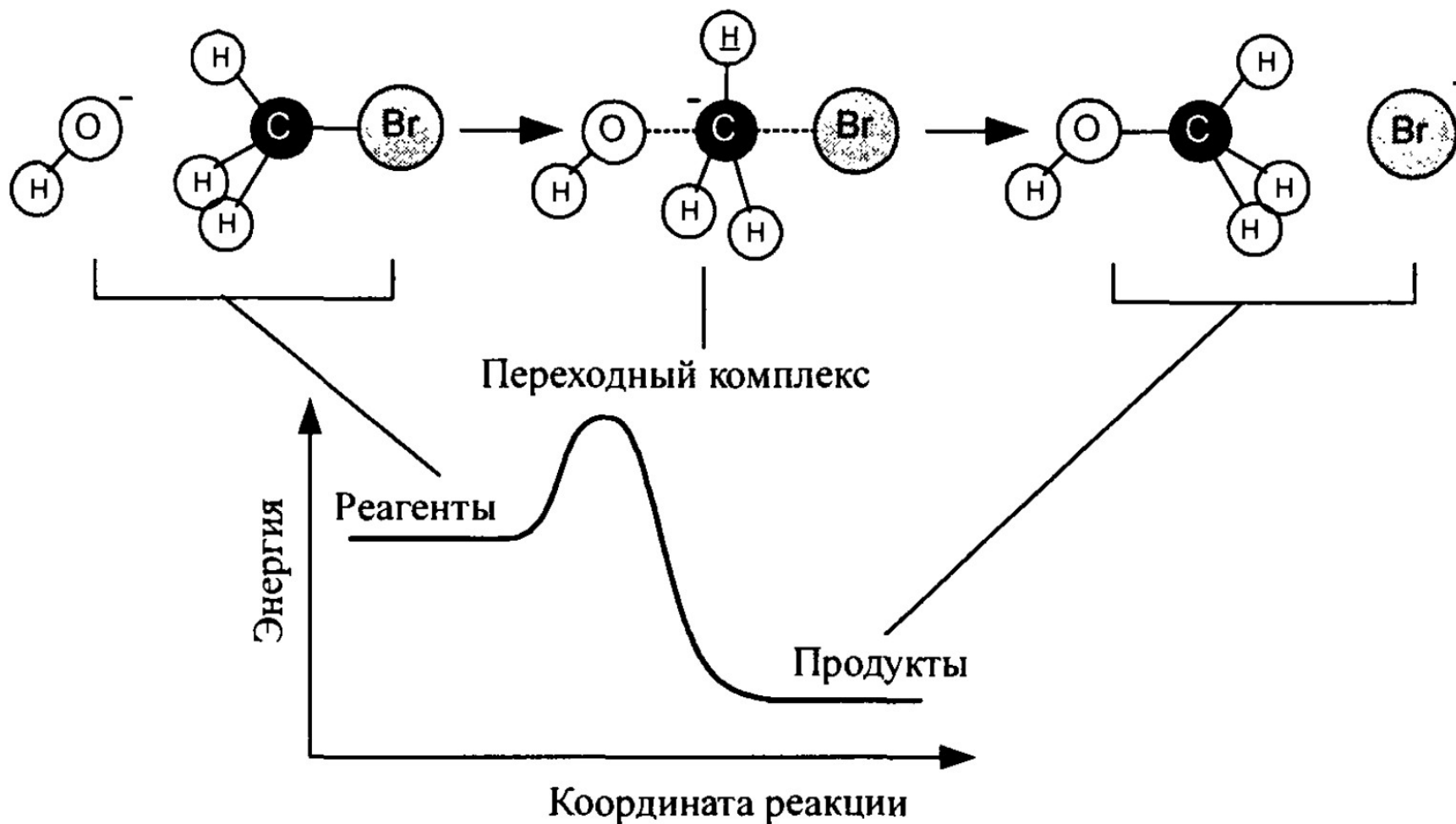
Скорость реакции $A + 2B \rightarrow 3C + D$

$$\frac{\Delta n_D}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta n_B}{\Delta t}$$

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta C}{\Delta t}, V = const$$

$$r = \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Элементарная реакция



Молекулярность реакции

Количество частиц, участвующих в элементарной реакции

- мономолекулярная (1)



- бимолекулярная (2)



- тримолекулярная (3)



Закон действующих масс

Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторые степени:



- a и b – порядки по веществам A и B
- $a+b$ – общий порядок реакции
- Для *элементарной* реакции a и b совпадают со стехиометрическими коэффициентами

Кинетика реакций целого порядка: нулевой порядок

$$\frac{dA}{dt} = -k A^m$$

В дифференциальной форме

$$m=0, \quad k [\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})]$$

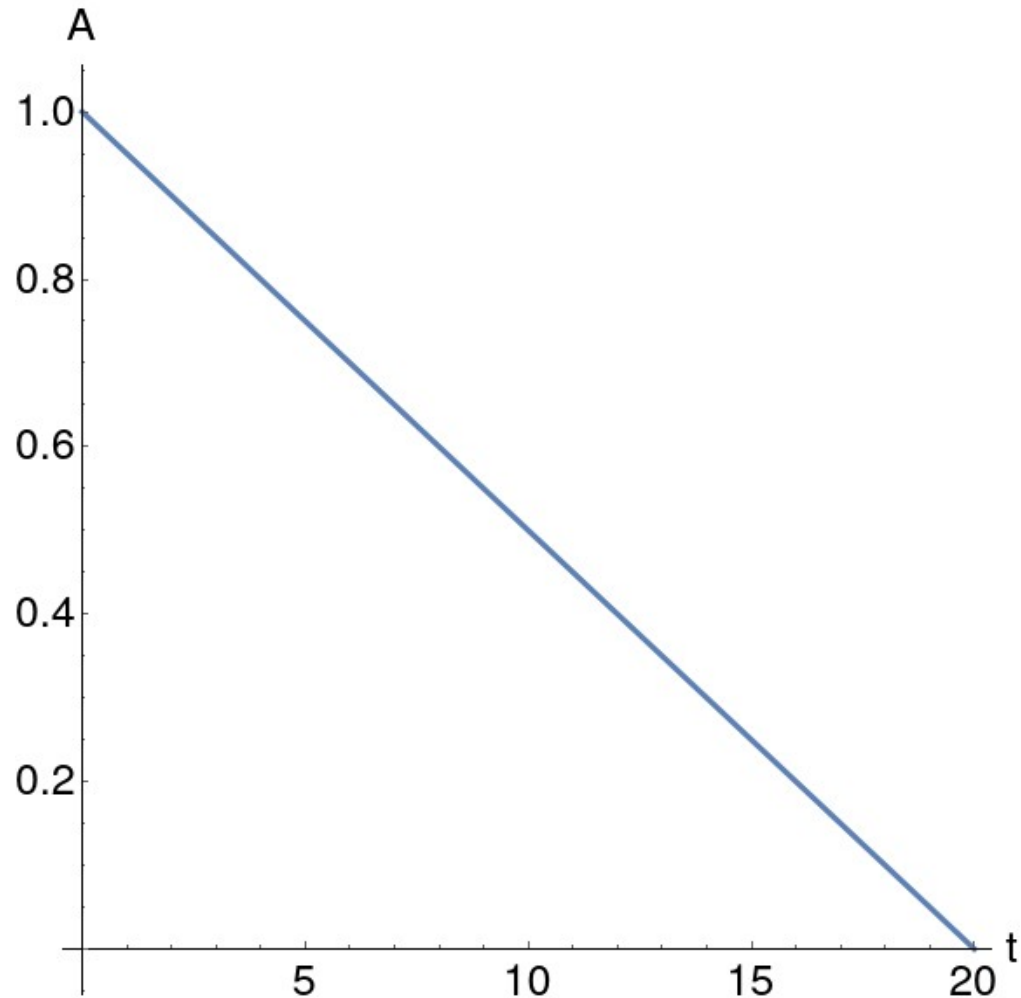
$$\frac{dA}{dt} = -k \Rightarrow dA = -k dt$$

В интегральной форме

$$\int_{A_{t=0}}^{A_{t=\tau}} dA = -k \int_0^{\tau} dt$$

$$A_{t=\tau} = A_{t=0} - k \tau$$

$$\tau_{1/2} = \frac{A_{t=0}}{2} k$$



Кинетика реакций целого порядка: первый порядок

$$\frac{dA}{dt} = -k A^m$$

В дифференциальной форме

$$m = 1, k [c^{-1}]$$

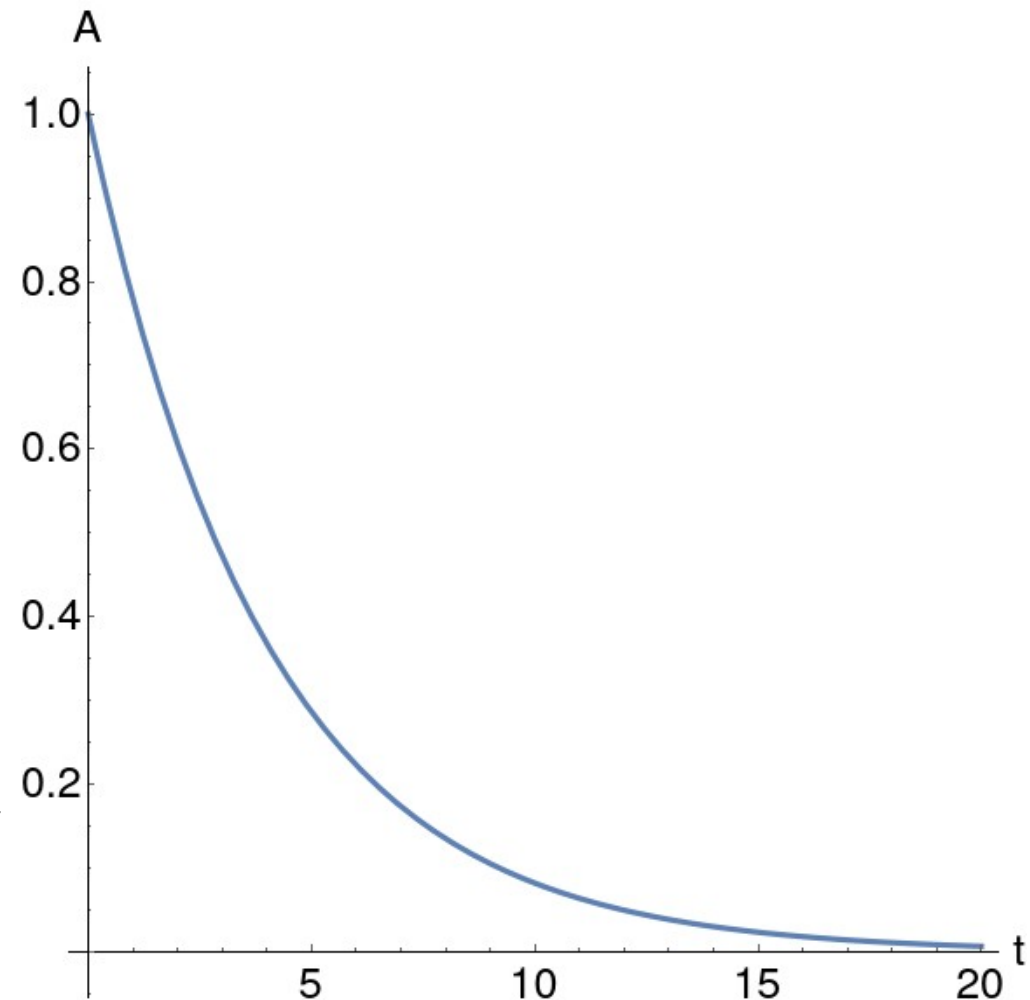
$$\frac{dA}{dt} = -kA \Rightarrow \frac{dA}{A} = -k dt$$

В интегральной форме

$$\int_{A_{t=0}}^{A_{t=\tau}} \frac{dA}{A} = -k \int_0^{\tau} dt$$

$$\ln \frac{A_{t=\tau}}{A_{t=0}} = -k \tau \text{ или } A_{t=\tau} = A_{t=0} e^{-k \tau}$$

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



Кинетика реакций целого порядка: второй порядок

$$\frac{dA}{dt} = -k A^m$$

В дифференциальной форме

$$m = 2, \quad k[\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})]$$

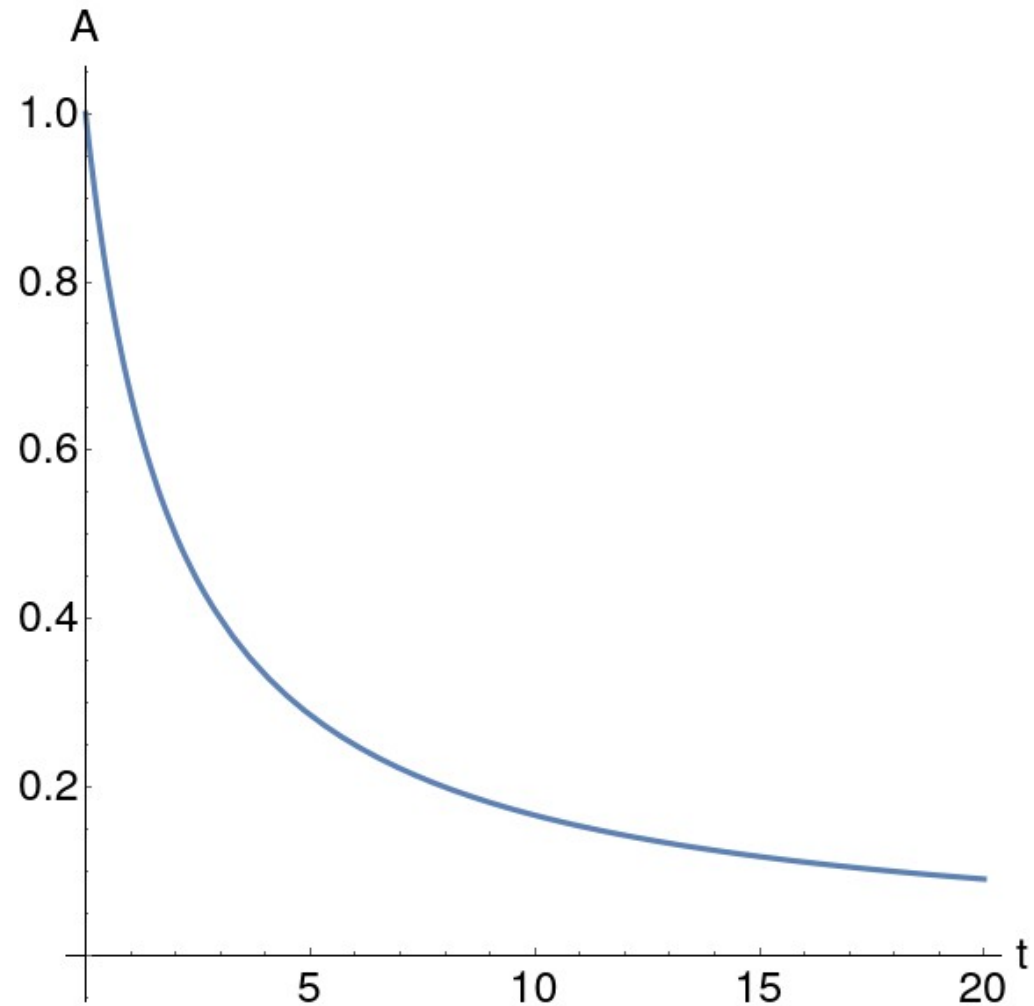
$$\frac{dA}{dt} = -kA^2 \Rightarrow \frac{dA}{A^2} = -kdt$$

В интегральной форме

$$\int_{A_{t=0}}^{A_{t=\tau}} \frac{dA}{A^2} = -k \int_0^{\tau} dt$$

$$\frac{1}{A_{t=\tau}} - \frac{1}{A_{t=0}} = kt \Rightarrow A_{t=\tau} = \frac{A_{t=0}}{A_{t=0}kt + 1}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kA_{t=0}}$$



Кинетика реакций целого порядка: общий случай

$$\frac{dA}{dt} = -kA^m \Rightarrow \frac{dA}{A^m} = -k dt$$

$$\int_{A_{t=0}}^{A_{t=\tau}} \frac{dA}{A^m} = -k \int_0^\tau dt$$

$$\int_{A_{t=0}}^{A_{t=\tau}} A^{-m} dA = -k \int_0^\tau dt$$

$$(x^{m+1})' = \frac{x^m}{m+1}$$

$$\int x^m dx = \frac{x^{m+1}}{m+1}$$

$$\frac{A_{t=\tau}^{-m+1}}{-m+1} - \frac{A_{t=0}^{-m+1}}{-m+1} = -k \tau$$

$$\frac{1}{A_{t=\tau}^{m-1}} - \frac{1}{A_{t=0}^{m-1}} = (m-1)k \tau$$

$$A_{t=\tau} - A_{t=0} = -k \tau, m=0$$

$$\frac{1}{A_{t=\tau}} - \frac{1}{A_{t=0}} = k \tau, m=2$$

Определение порядка реакции

r , моль/(л·с)
$C(A)$, моль/л

Дифференциальные методы

$$r = k A^n$$

$$\ln r = \ln k + n \ln A$$

Метод изолирования

$$r = k A^n B^m, B \gg A,$$

$$\ln r = \ln k' + n \ln A, k' = kB^m$$

Определение порядка реакции

r , моль/(л·с)
$C(A)$, моль/л

$C(A)$, моль/л
t , мин

Дифференциальные методы

$$r = k A^n$$

$$\ln r = \ln k + n \ln A$$

Метод изолирования

$$r = k A^n B^m, B \gg A,$$

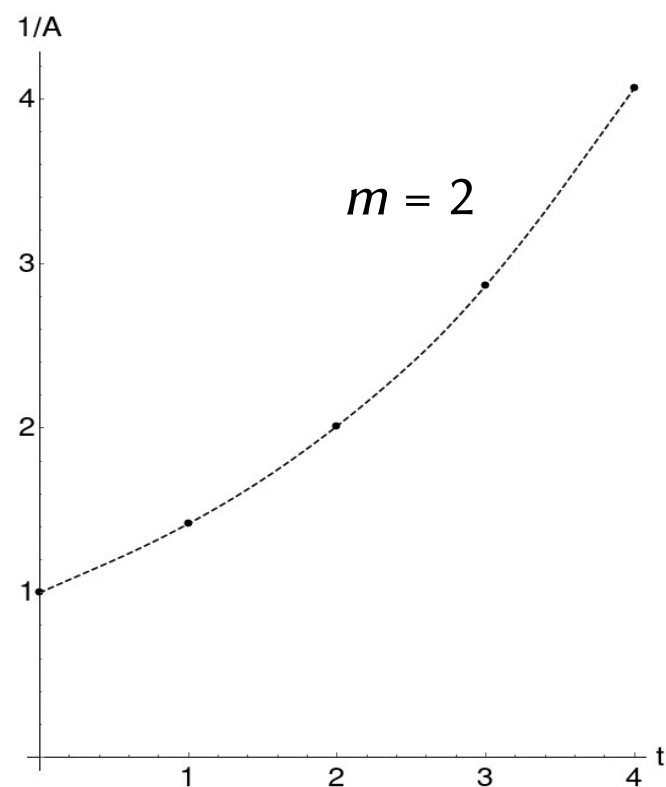
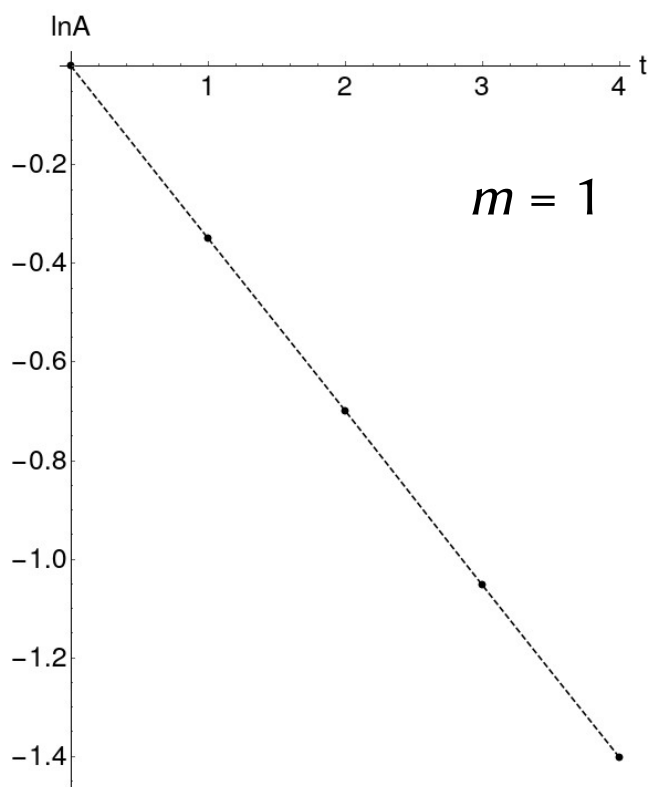
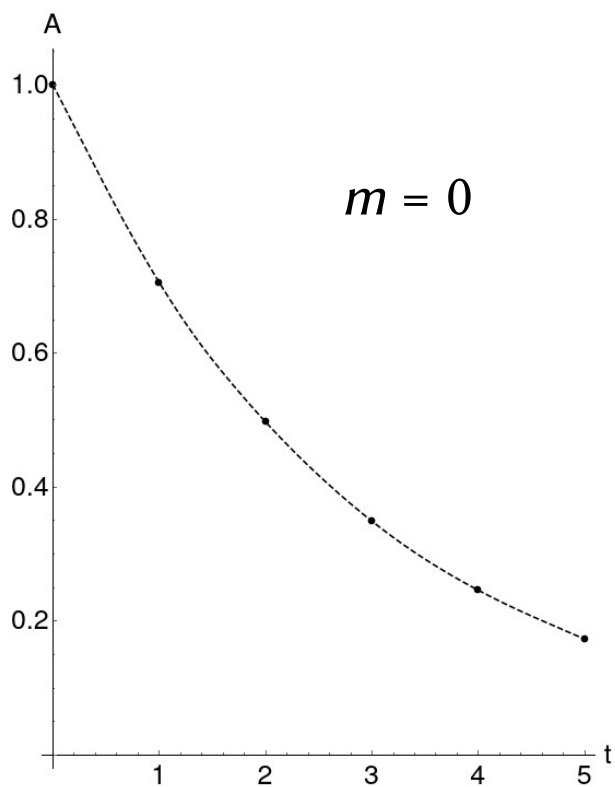
$$\ln r = \ln k' + n \ln A, k' = kB^m$$

Интегральные методы

- Перебор по целым порядкам реакции
- Метод Оствальда-Нойеса

Определение порядка реакции: метод подстановки

t, мин	0	1	2	3	4	5
A, моль/л	1.000	0.705	0.497	0.349	0.246	0.173



Определение порядка реакции: метод Оствальда-Нойеса

$$\frac{1}{A_{t=\tau}^{m-1}} - \frac{1}{A_{t=0}^{m-1}} = (m-1)k\tau$$

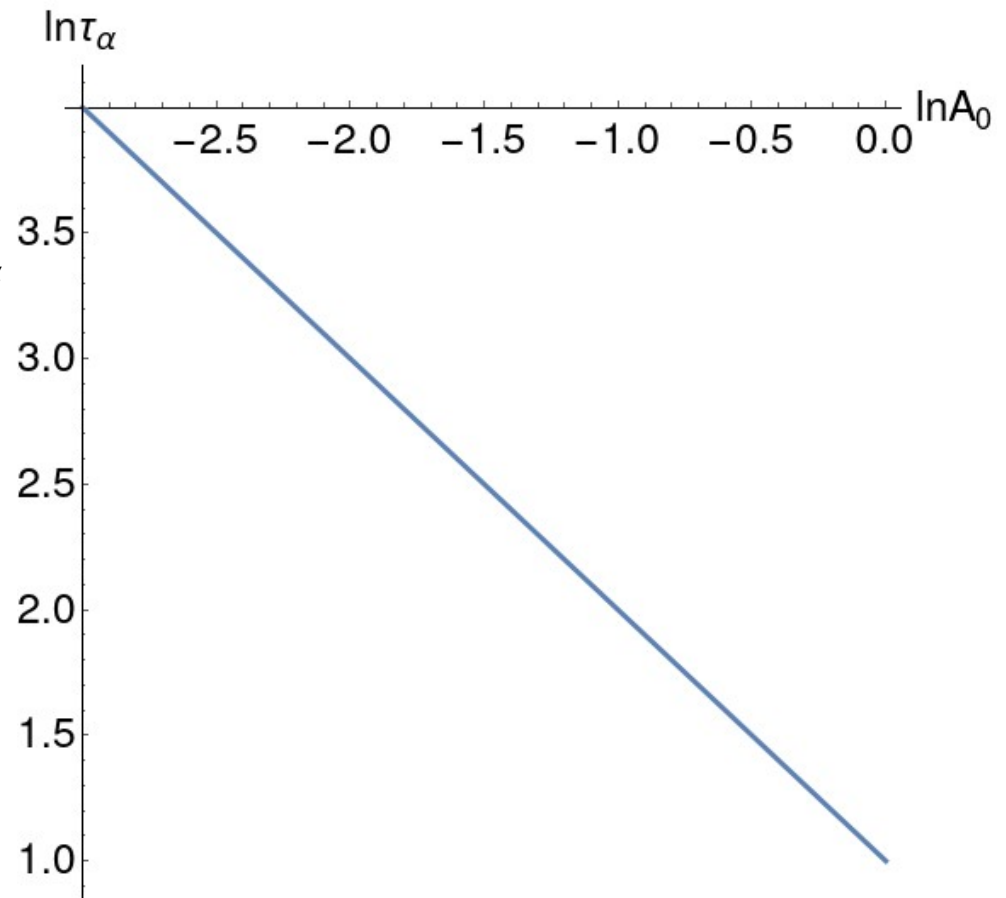
$$\frac{1}{(1-\alpha)^{m-1} A_{t=0}^{m-1}} - \frac{1}{A_{t=0}^{m-1}} = (m-1)k\tau_\alpha$$

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k(m-1)A_{t=0}^{m-1}} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{m-1}} - 1 \right)$$

Для одной степени превращения

$$\frac{\tau_\alpha(A'_{t=0})}{\tau_\alpha(A_{t=0})} = \frac{(A_{t=0})^{m-1}}{(A'_{t=0})^{m-1}}$$

$$\ln \tau_\alpha = \ln \left[\frac{1}{k(m-1)} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{m-1}} - 1 \right) \right] - (m-1) \ln A_{\tau=0}$$



Температурная зависимость



$$r = \frac{dP}{dt} = k_2 [X^*] \quad K = \frac{[X^*]}{[X]} \Rightarrow [X^*] = K [X]$$

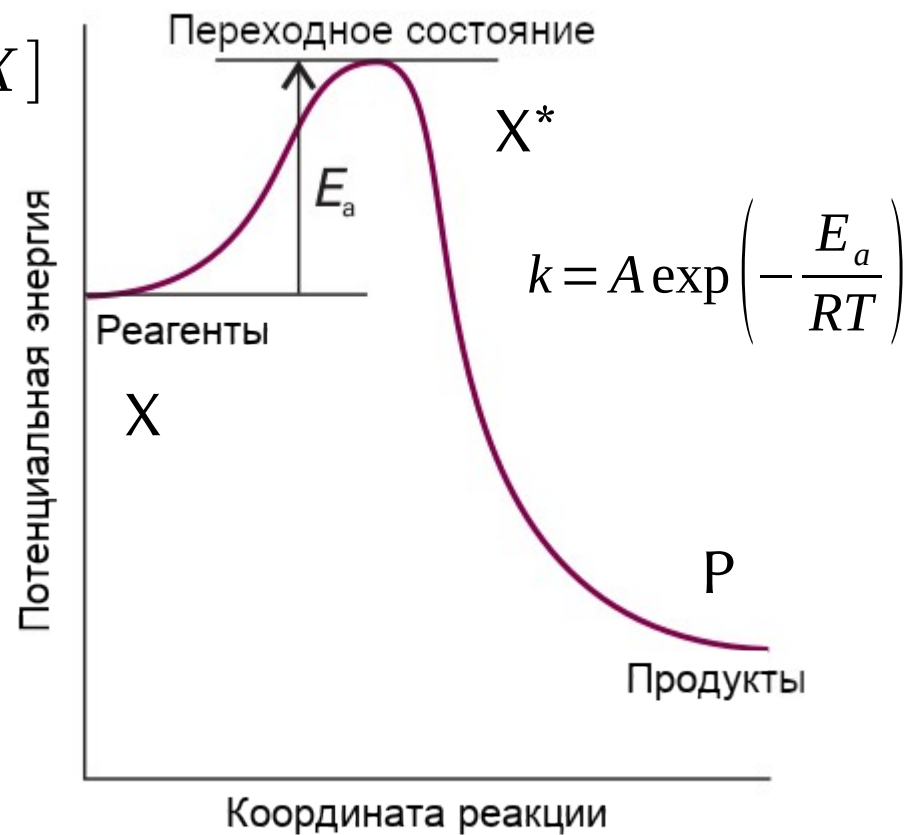
Изохора Вант-Гоффа для K_c

$$K_c(T) = K_c(T_0) \exp \left[-\frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

$$r = k_2 K_c(T_0) \exp \left[\frac{\Delta U}{RT_0} \right] \exp \left[-\frac{\Delta U}{RT} \right] [X]$$

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K_c(T_0) \exp \left[\frac{\Delta U}{RT_0} \right] \exp \left[-\frac{\Delta U}{RT} \right]$$

A



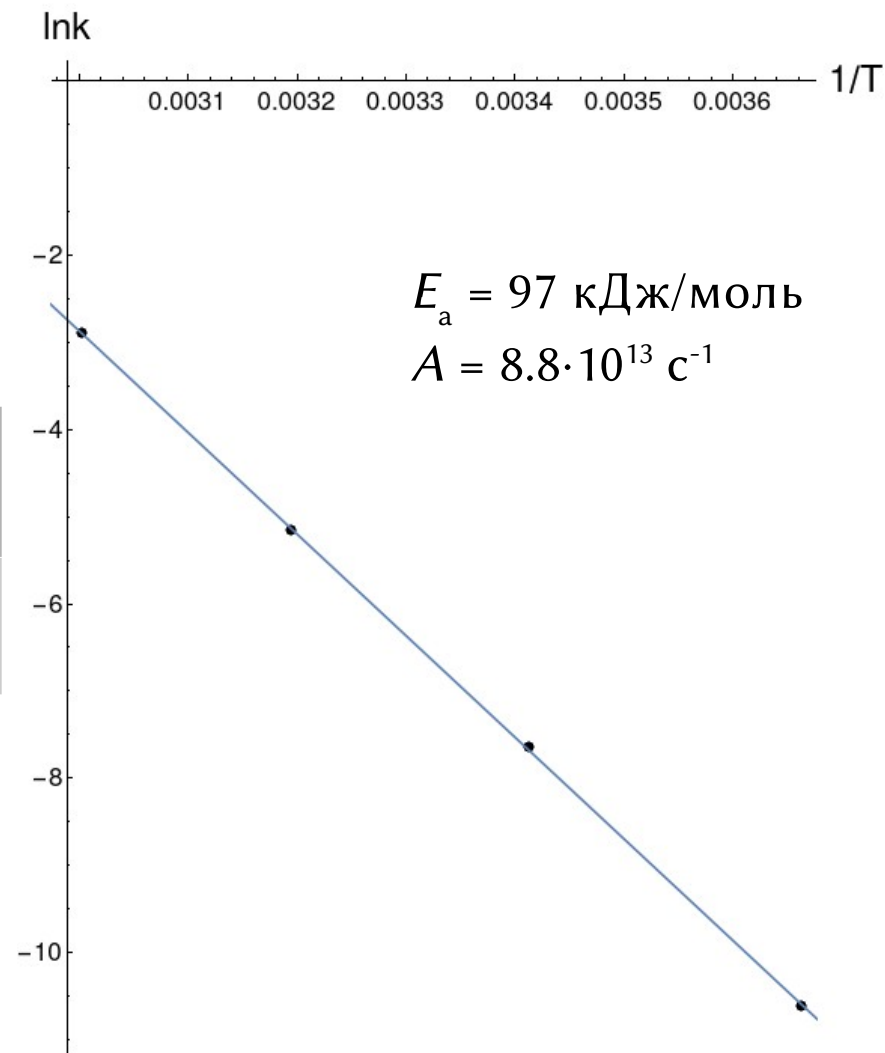
Температурная зависимость

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

T, К	273	293	313	333
$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	2.46	47.5	576	5480

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Пример 1

Скорость газофазной реакции описывается уравнением

$$r = k p_A^2 p_B$$

При каком соотношении между давлениями А и В начальная скорость реакции будет максимальна при фиксированном суммарном давлении?

Пример 1

Скорость газофазной реакции описывается уравнением

$$r = k p_A^2 p_B$$

При каком соотношении между давлениями А и В начальная скорость реакции будет максимальна при фиксированном суммарном давлении?

$$p_A + p_B = \text{const}, p_B / p_A = x \Rightarrow p_A + x p_A = \text{const}, p_A = \frac{\text{const}}{1+x}, p_B = \text{const} \frac{x}{1+x}$$

$$r = k \text{const}^3 \frac{x}{(1+x)^3}$$

$$\frac{dr}{dx} = k \text{const}^3 \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{(1+x)^3} \right) = 0$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x}{(1+x)^3} \right) = \frac{(1+x)^3 - 3x(1+x)^2}{(1+x)^6} = \frac{1+x-3x}{(1+x)^4} = 0 \Rightarrow x = 1/2$$

Пример 2

Для элементарной реакции $nA \rightarrow B$ обозначим период полураспада A через $\tau_{1/2}$, а время распада A на 75% - через $\tau_{3/4}$. Докажите, что отношение $\tau_{3/4}/\tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации, а определяется только порядком реакции m .

$$\tau_{\alpha} = \frac{1}{k(m-1)A_{t=0}^{m-1}} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{m-1}} - 1 \right)$$
$$\tau_{3/4} = \frac{1}{k(m-1)A_{t=0}^{m-1}} (4^{m-1} - 1)$$
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(m-1)A_{t=0}^{m-1}} (2^{m-1} - 1)$$
$$\Rightarrow \frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{4^{m-1} - 1}{2^{m-1} - 1}$$