



Кинетика. Базовые понятия.

Химическая кинетика

- **Химическая кинетика — наука о скоростях и механизмах химических реакций.**

Термодинамика или кинетика?



Быть или не
быть?

Когда
быть?



Химическая кинетика решает следующие задачи, перечисленные в порядке сложности их решения:

- 1. **Установление экспериментальным путем зависимости между скоростью химической реакции и условиями ее проведения**, т. е. концентрацией реагентов и продуктов, концентрацией катализатора (если он есть в системе), температурой, давлением и т. д.
- 2. **Установление механизма** химической реакции, т. е. выяснение элементарных стадий, из которых она состоит, и идентификация активных промежуточных частиц, ответственных за осуществление этих стадий.
- 3. Установление связи между **строением** химических соединений и их **реакционной способностью**.
- В сжатой форме эти три основные задачи химической кинетики можно сформулировать так: **изучение химических превращений, предсказание их и управление ими**.

Скорость химической

реакции

- **Скорость химической реакции** — это число актов превращения в единице объема в единицу времени.
- **Например**, для реакции:
- $v_A A + v_B B + \dots \longrightarrow v_x X + v_y Y + \dots$,
- где v_i — стехиометрические коэффициенты,
- Скорость химической реакции будет описываться уравнением, если i -е вещество **исходное**:

$$W = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$$

- Если j -е вещество — **продукт реакции**:

$$W = \frac{1}{v_j} \cdot \frac{dC_j}{dt}$$

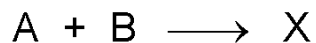
- ($V = \text{const}$, C_i — концентрация вещества i)

Кинетическое уравнение

- **Кинетическое уравнение** — это уравнение, описывающее зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси.



$$W = \frac{dC_A(t)}{dt} = -k \cdot C_A(t),$$



$$W = \frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = -k * C_A(t) \cdot C_B(t)$$

($V = \text{const}$, C_A — концентрация вещества А, C_B — концентрация вещества В)

Порядок реакции.

Порядок реакции. Если зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ представить в виде

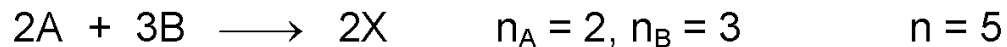
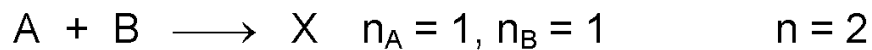
$$W = k \prod_{i=1}^n C_i^{n_i},$$

то величину n_i называют **порядком реакции по веществу i** .

Сумму порядков по всем веществам называют **порядком реакции**:

$$n = \sum_{i=1}^{n_i} n_i$$

Примеры для реакций:



Константа скорости

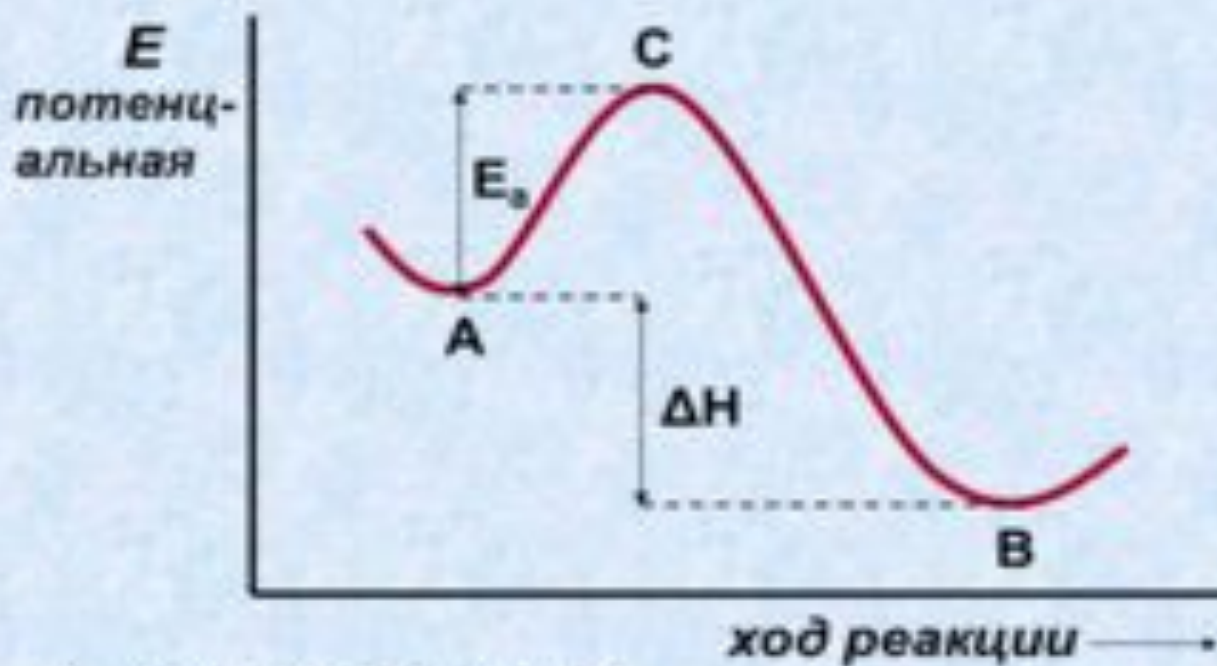
Константа скорости химической реакции. Множитель k в уравнении $W = k \prod_{i=1}^n C_i^{n_i}$

называют константой скорости.

Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрации всех реагирующих веществ, равной единице; k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от температуры.

Энергия активации

ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ.



- A — исходные вещества;
- B — конечные вещества;
- C — переходное состояние;
- E_a — энергия активации;
- ΔH — тепловой эффект реакции

Правило Вант-Гоффа

Правило Вант-Гоффа: В интервале температур от 0 °С до 100 °С при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Формальная кинетика

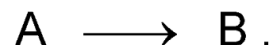
- **Формальная кинетика** — это раздел кинетики, рассматривающий временной ход превращений **вне** связи с конкретной природой объектов, участвующих в превращении. Для формальной кинетики важна лишь математическая форма уравнений, описывающих кинетику превращения, но не детальная природа превращения. Например, формальная кинетика одинакова для двух таких разных процессов, как распад или изомеризация молекул (это — химические процессы) и радиоактивный распад атомных ядер (это — физический процесс).

Закон действующих масс

- Кинетический закон действующих масс был сформулирован в шестидесятые годы XIX в. Тогда его формулировали так: скорость химической реакции пропорциональна концентрации взаимодействующих частиц.
- Сегодня ясно, что в такой формулировке закон действующих масс справедлив только для простых реакций, т. е. он формулируется так: скорость простой химической реакции пропорциональна концентрации взаимодействующих частиц.

Мономолекулярные реакции

Рассмотрим необратимое мономолекулярное превращение частиц А в частицы В:



$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_1 \cdot C(t)$$

Это и есть закон действующих масс для мономолекулярных реакций в дифференциальной форме. Он имеет вид дифференциального уравнения первого порядка.

Размерность константы скорости $[k_1] = [t^{-1}] = [c^{-1}]$.

Интегральная форма закона действующих масс

Интегрируя уравнение $\frac{dC(t)}{dt} = -k_1 \cdot C(t)$ в пределах по концентрации от C_0 до $C(t)$ и по времени от 0 до t , получаем

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k_1 t},$$

где C_0 – начальная концентрация вещества А, а k имеет размерность c^{-1} , $[k_1] = [c^{-1}]$.

Альфа распад

