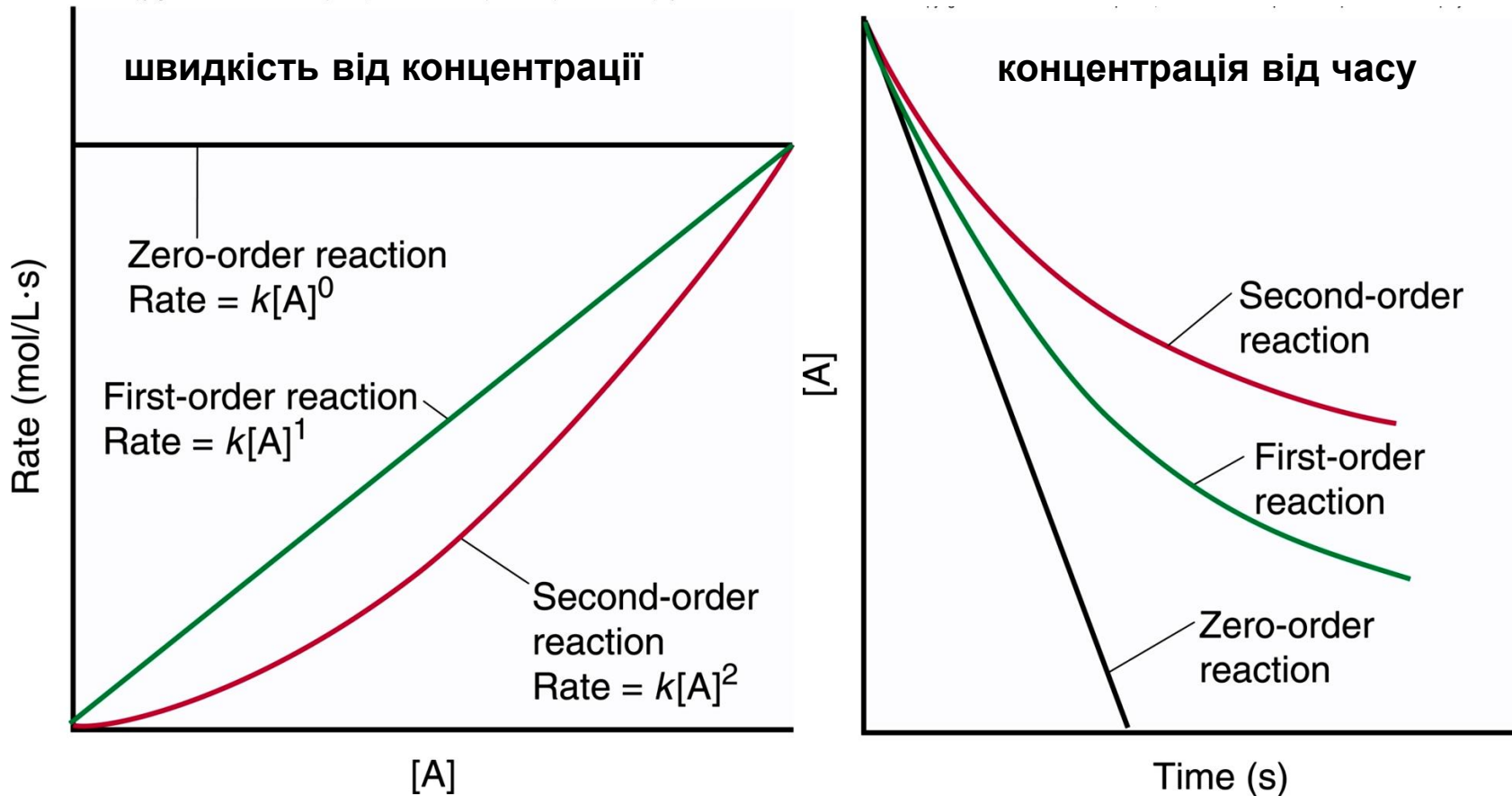
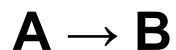


кінетичне рівняння – описує залежність концентрації від часу

в результаті інтегрування рівняння швидкості змінною стає час



кінетика реакцій першого порядку



$$dc/dt = -kc$$

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

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

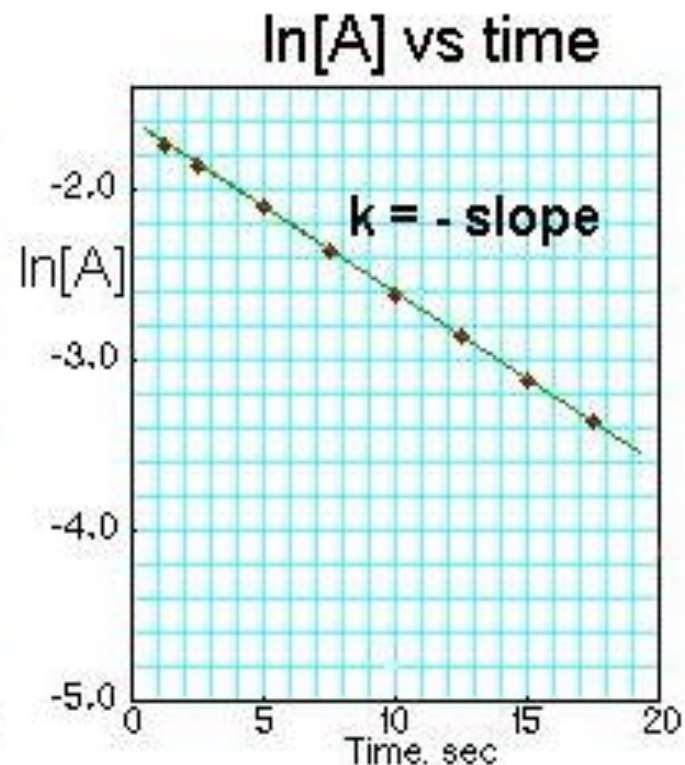
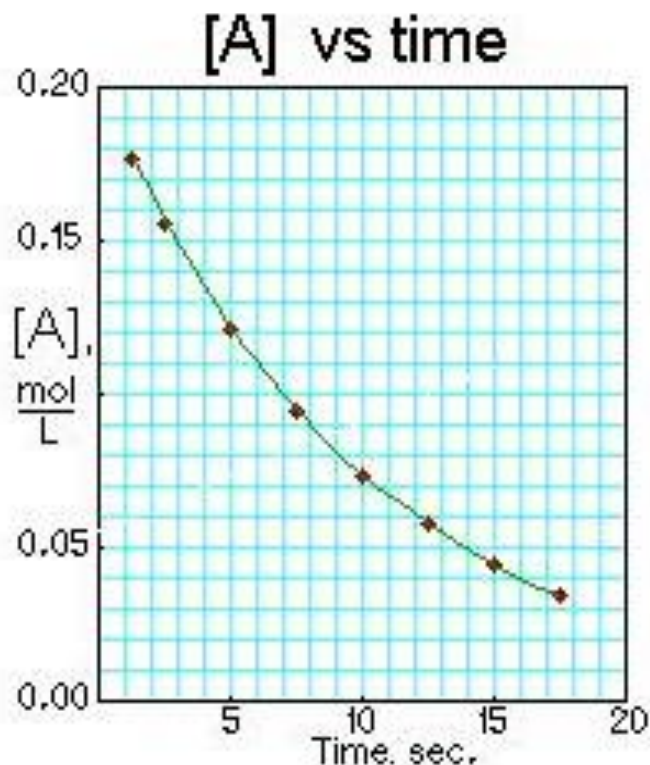
$$\ln C/C_0 = -kt$$

$$k = \ln(C_0/C) / t$$

розмірність константи швидкості s^{-1}

для визначення константи швидкості замість концентрації можна використовувати параметри, пропорційні до концентрації (оптичну густину, електропровідність і т.п.)

у випадку зворотної реакції концентрація прямує до певного рівноважного значення, C_p :
 $(C - C_p) = (C_0 - C_p) \cdot e^{-kt}$



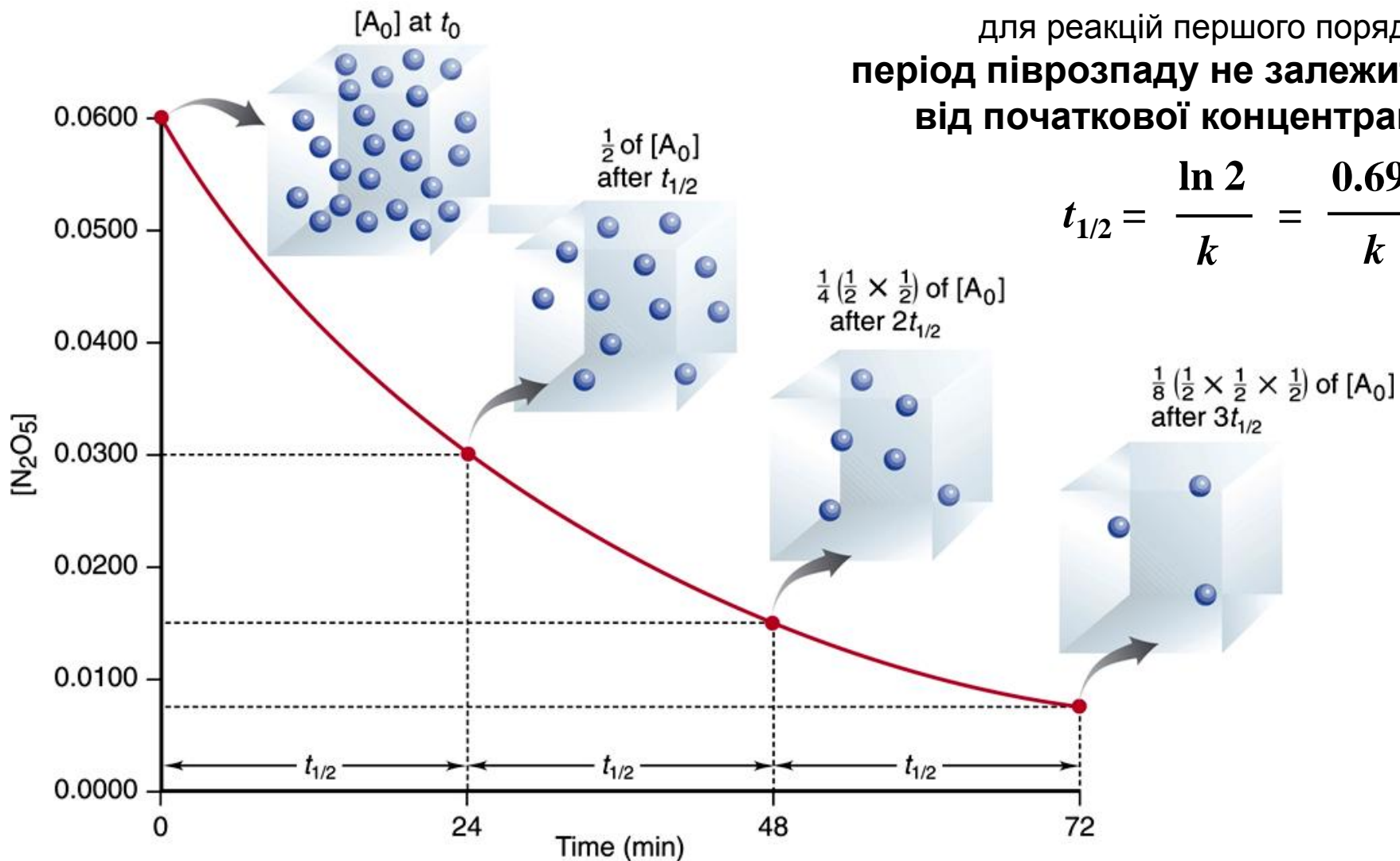
особливість реакцій першого порядку:

мольна частка перетворення за одиницю часу не залежить від початкової концентрації речовини

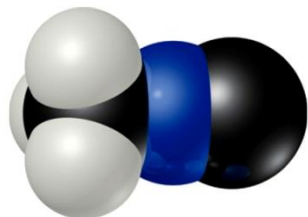
період піврозпаду – час до зменшення концентрації наполовину

для реакцій першого порядку
період піврозпаду не залежить від початкової концентрації

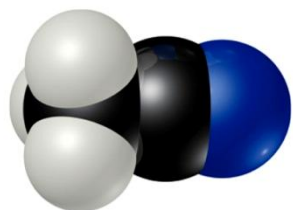
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



приклад реакції першого порядку
ізомеризація метилізонітрилу

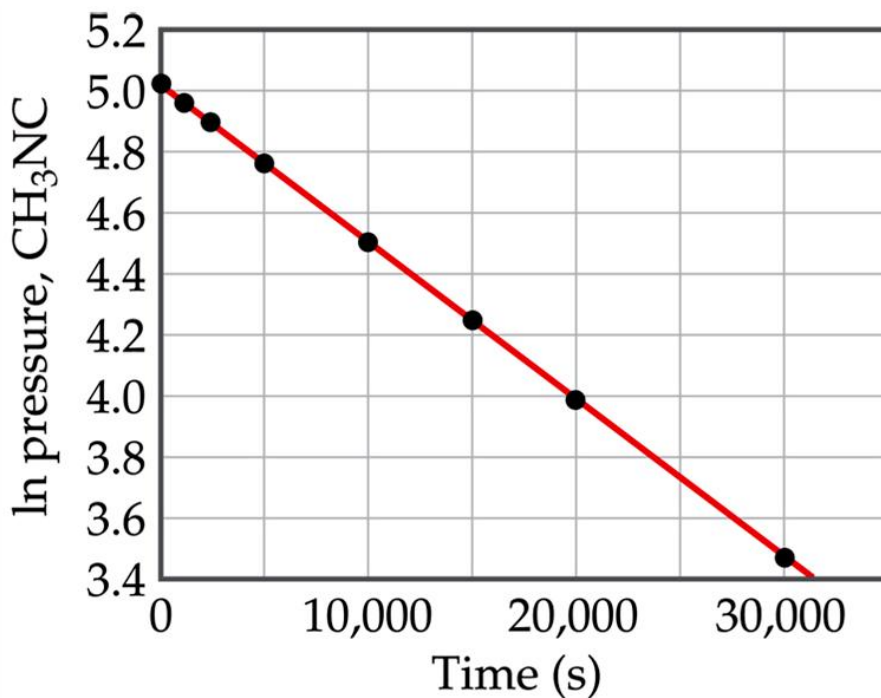
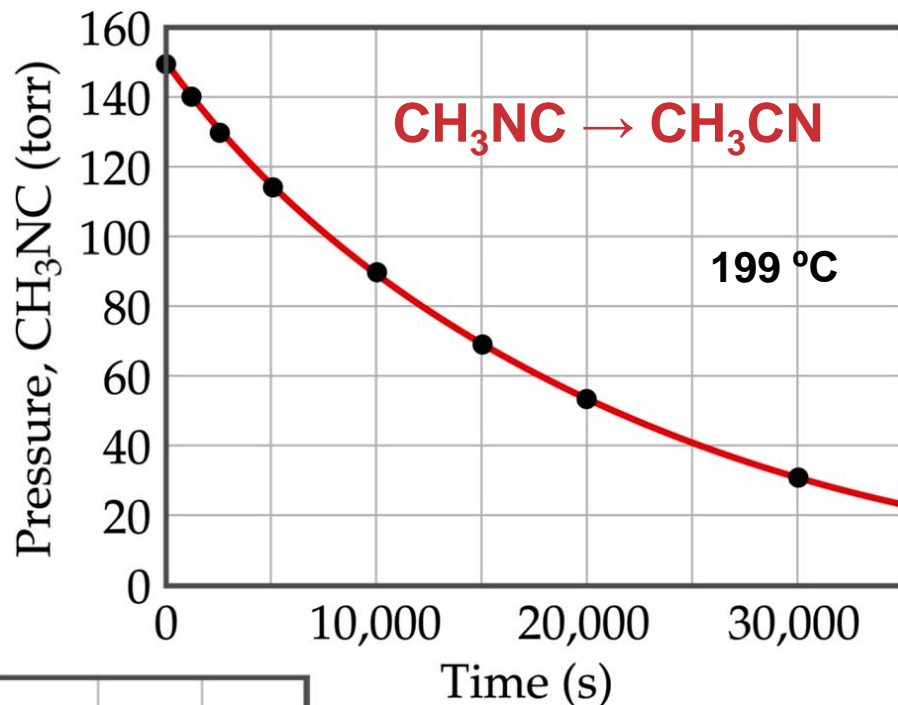


Methyl isonitrile



Acetonitrile

експериментальні
дані



ВИСНОВОК:
реакція першого порядку

коефіцієнт нахилу
 $k = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$

приклади реакцій першого порядку

- **радіоактивний розпад**

період піврозпаду ($t_{1/2}$ від мсек до тис.років) характеризує стабільність

- | | |
|--|------------------------------------|
| $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ | повільна (визначає порядок) |
| $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ | швидка |
| $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$ | швидка |
| $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2$ | швидка |
| $4\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4$ | швидка |

- перший порядок зустрічається у випадку **надлишку реагентів**

приклад: гідроліз сахарози: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

реакція бімолекулярна, але $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$ і тому $\omega = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$

- кінетика **гетерогенних реакцій** часто підпорядковується першому порядку (в таких випадках площа каталізатора S входить у величину константи k)

- реакціями першого порядку часто є **мономолекулярні стадії** складних реакцій

розрахунок концентрації реагентів для заданого часу

при 1000 °C циклобутан (C₄H₈) розкладається на дві молекули етилену (C₂H₄) згідно кінетики першого порядку з константою 87 с⁻¹

дано: початкова концентрація циклобутану становить 2,0 mol/L

визначити: концентрацію через 0,01 sec

розв'язання: використовуємо інтегральне кінетичне рівняння першого порядку:

$$\ln \frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]_t} = -kt$$

розрахунки:

$$\ln \frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]_t} = -kt \quad \ln \frac{2.00 \text{ mol/L}}{[\text{C}_4\text{H}_8]_t} = (87 \text{ s}^{-1})(0.010 \text{ s}) = 0.87$$

$$\frac{2.00 \text{ mol/L}}{[\text{C}_4\text{H}_8]_t} = e^{0.87} = 2.4$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4] = \frac{2.00 \text{ mol/L}}{2.4} = 0.83 \text{ mol/L}$$

визначення періоду напіврозпаду для реакції першого порядку

приклад: молекула циклопропану має неповне перекриття орбіталей,

оскільки кути між зв'язками 60°

внаслідок нестабільної структури циклопропан перебудовується при 1000°C з утворенням пропену за реакцією першого порядку з константою $9,2 \text{ сек}^{-1}$:

задача:

(а) визначити величину $t_{1/2}$

(б) визначити час до зменшення концентрації вчетверо

розв'язання:

(а) розраховуємо величину $t_{1/2}$ за формулою (див.вище)

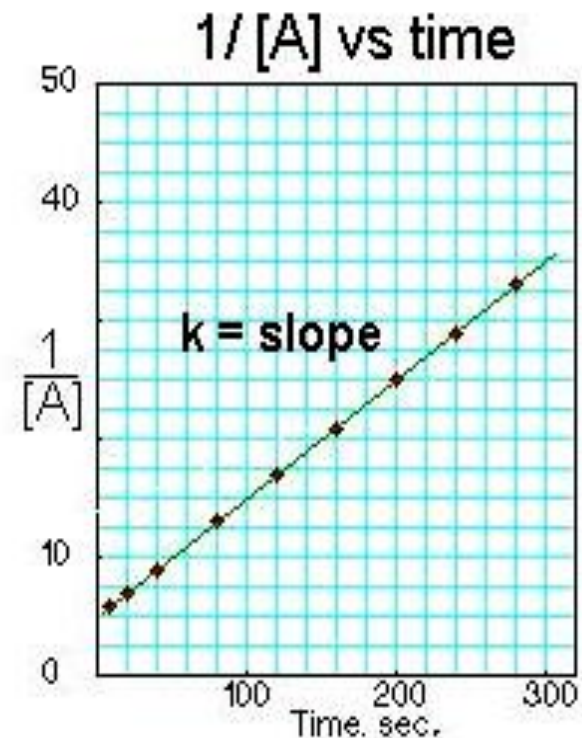
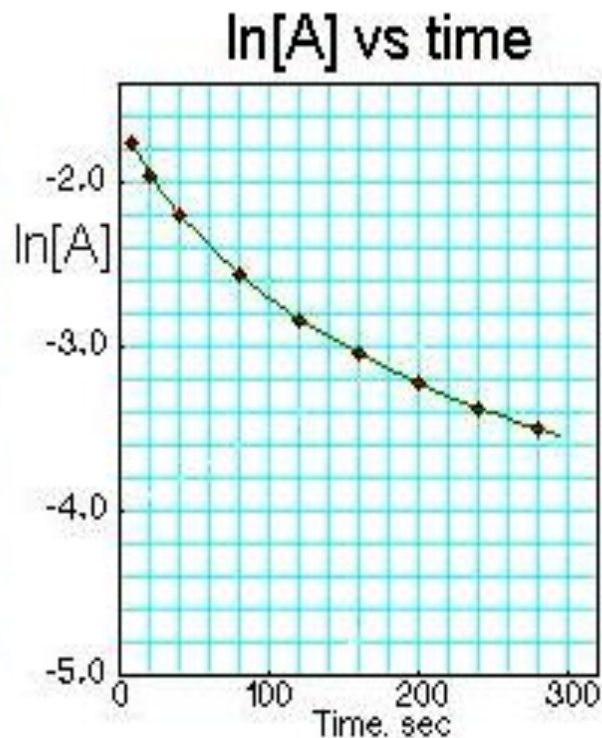
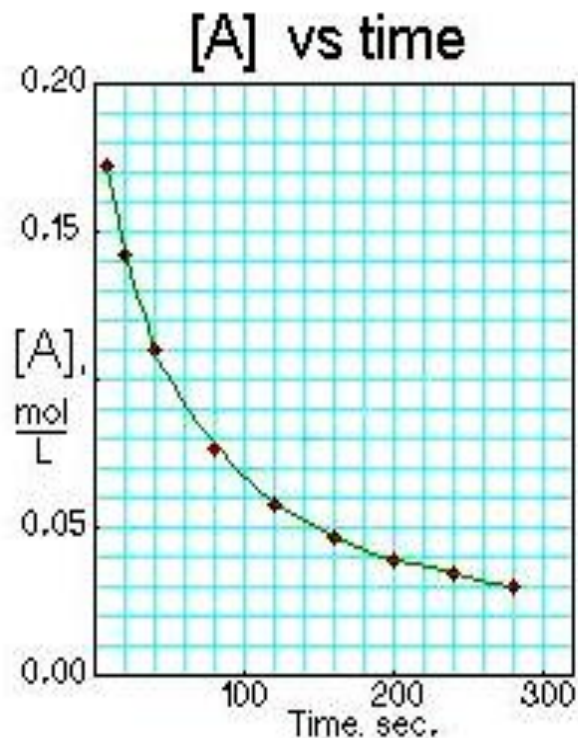
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{9.2 \text{ s}^{-1}} = \boxed{0.075 \text{ s}}$$

(б) час до зменшення концентрації вчетверо $= 2 t_{1/2}$

$$\boxed{2(0.075 \text{ s}) = 0.15 \text{ s}}$$

кінетика реакцій другого порядку

- $A + A \rightarrow P$
 $dC / dt = -k \cdot C^2$
 $k \cdot t = (C_0 - C) / (C_0 \cdot C)$ розмірність константи – л/(моль·с)
- $A + B \rightarrow P$
 $dC_A / dt = dC_B / dt = -k \cdot C_A \cdot C_B$
 $k \cdot t = \ln (C_{B0} (C_{A0} - x) / C_{A0} (C_{B0} - x)) / (C_{A0} - C_{B0})$
x – мольна частка перетворення



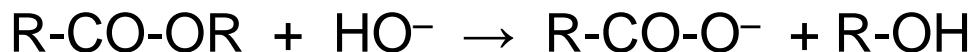
особливості кінетики реакцій другого порядку:

- мольна частка перетворення за одиницю часу залежить від початкової конц.
- **період піврозпаду залежить від початкової концентрації C_0 :**

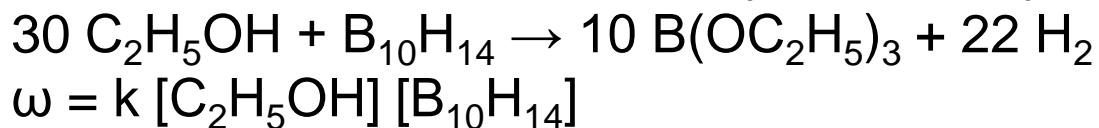
$$t_{1/2} = 1 / k C_0$$

- **в кінетичних розрахунках використовується тільки концентрація,** не можна використовувати замість концентрації пропорційні величини (оптичну густину, електропровідність)

приклад: **бімолекулярна реакція** другого порядку:



приклад: **формально проста реакція** другого порядку:



$$\omega = k [C_2H_5OH] [B_{10}H_{14}]$$

кінетика реакцій третього порядку



$$dc / dt = -k \cdot C^3$$

$$k \cdot t = (C_0^2 - C^2) / 2 \cdot C_0^2 \cdot C^2$$

розмірність константи швидкості - моль⁻²л⁻²с⁻¹

період піврозпаду залежить від C_0 : $t_{1/2} = 1,5 / (k \cdot C_0^2)$

приклад: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

досить імовірно, що тримолекулярна, але потребує уточнення

визначення порядку реакції

загальний порядок реакції = сума парціальних порядків за кожним з реагентів

визначити порядок за певним реагентом = усунути вплив інших реагентів:

- інші реагенти беруться у **великому надлишку**
- штучно підтримують **постійну концентрацію** інших реагентів (буферні розчини)
- визначають **початкову швидкість** реакції **при різних початкових концентраціях** даного реагента і однакових концентраціях інших реагентів

диференціальний метод визначення порядку реакції за даним реагентом

1. визначають **швидкість реакції при різних концентраціях реагента**

- диференціюють кінетичну криву
- вимірюють початкову швидкість реакції при різних початкових концентраціях

2. знаходять залежність швидкості від концентрації

- підбирають функцію методом проб
- будують графік логарифма швидкості від логарифма концентрації

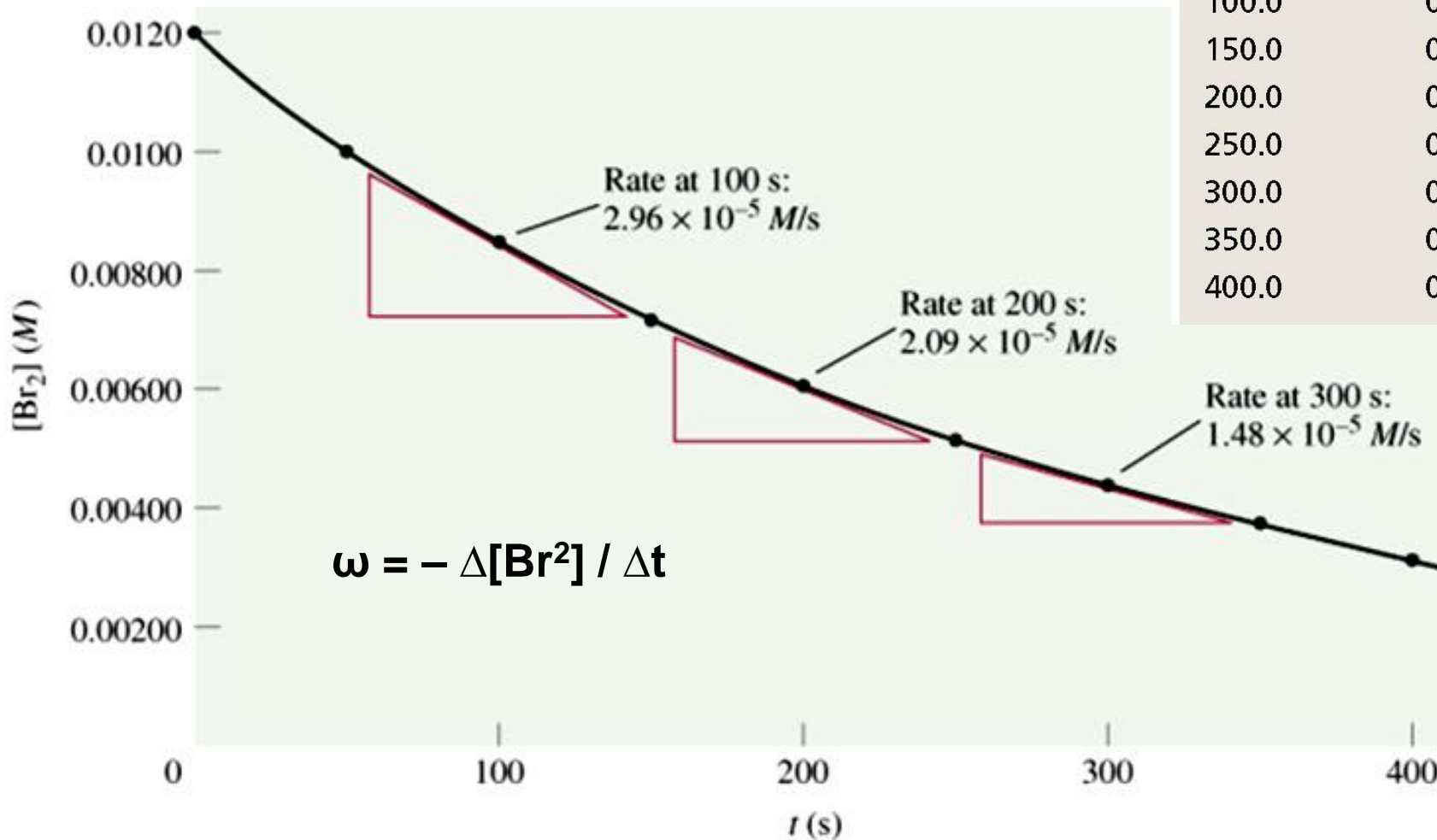
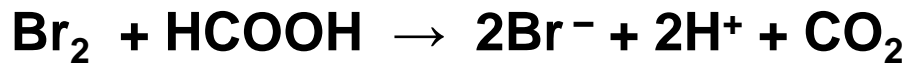
$$\lg \omega = \lg k + n \cdot \lg C$$

якщо лінія не пряма, то реакція не підпорядковується степеневій функції

недолік: диференціювання збільшує шуми (похибки, флуктуації)

тому експериментальні дані треба реєструвати якомога точніше

метод диференціювання кінетичної кривої



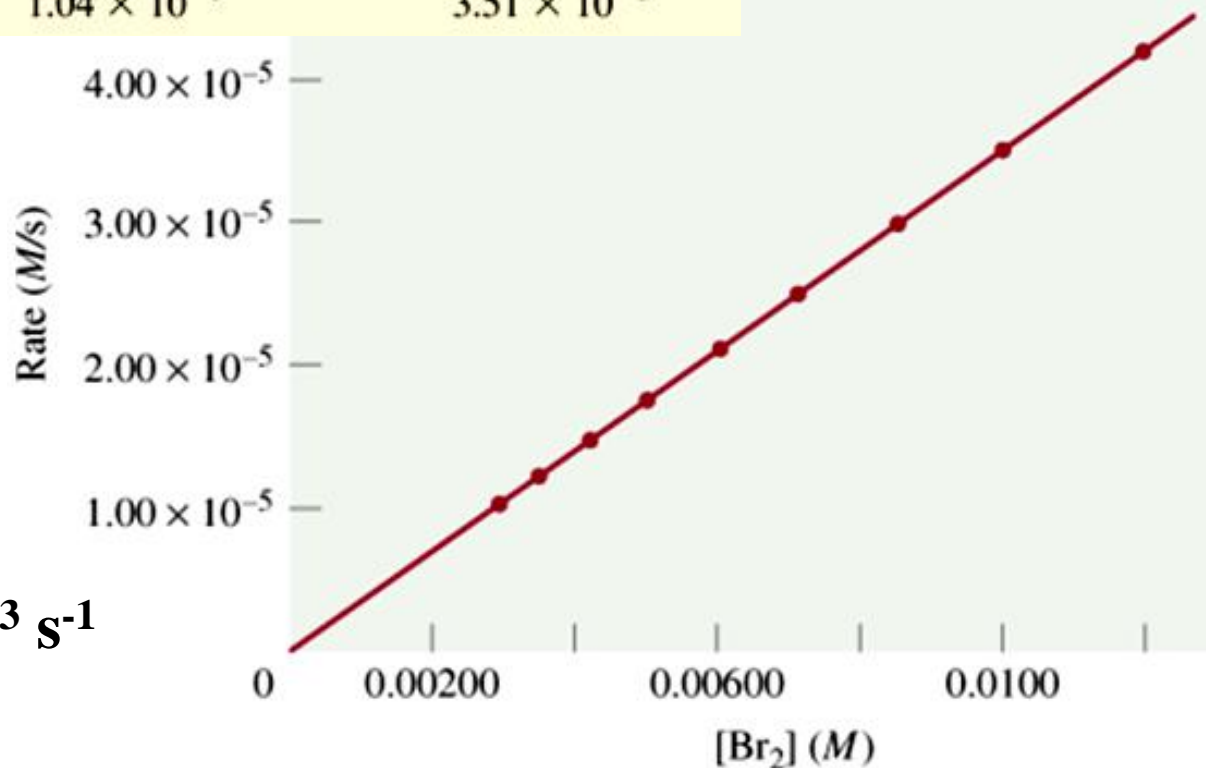
Time (s)	$[\text{Br}_2]$ (M)
0.0	0.0120
50.0	0.0101
100.0	0.00846
150.0	0.00710
200.0	0.00596
250.0	0.00500
300.0	0.00420
350.0	0.00353
400.0	0.00296

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	$k = \frac{\text{rate}}{[\text{Br}_2]} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

$$\omega \propto [\text{Br}_2]$$

$$\omega = k [\text{Br}_2]$$

$$k = \frac{\omega}{[\text{Br}_2]} = 3.50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$



інтегральні методи визначення порядку і константи швидкості реакції (забезпечують меншу похибку визначення порівняно з диференціальним)

• метод підстановки:

проводиться розрахунок величини k з використанням рівняння 1, 2, 3 порядку якщо величина k має постійне значення, то вірним є саме те значення порядку, за рівнянням якого проводилися розрахунки.

метод придатний тільки для цілочисельних порядків.

• метод побудови графіка в різних координатах:

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

$$1/C = 1/C_0 + kt$$

$$1/C^2 = 1/C_0^2 + kt$$

метод придатний тільки для цілочисельних порядків

• метод вимірювання часу напівперетворення:

проводиться кілька дослідів при різних початкових концентраціях C_0

$$t_{1/2} = \text{const} \quad \text{перший порядок}$$

$$t_{1/2} \approx 1/C_0 \quad \text{другий порядок}$$

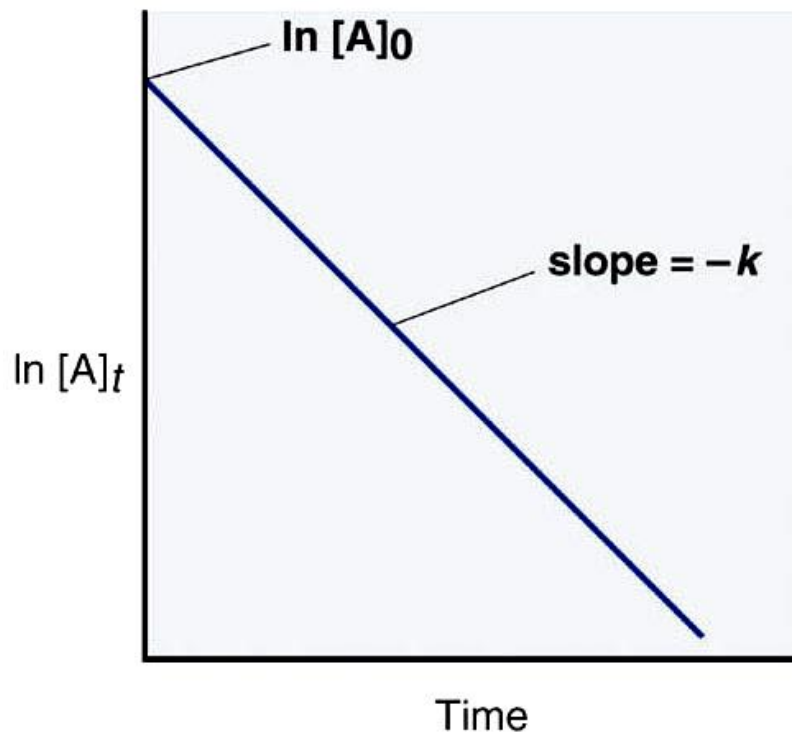
$$t_{1/2} \approx 1/C_0^2 \quad \text{третій порядок}$$

$$\text{в загальному випадку: } t_{1/2} = \text{const}/C_0^{n-1}$$

$$n = (\lg t_{1/2}'' - \lg t_{1/2}') / (\lg C_0'' - \lg C_0') + 1$$

метод побудови графіка

реакція першого порядку



інтегральне
рівняння швидкості

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = -kt$$

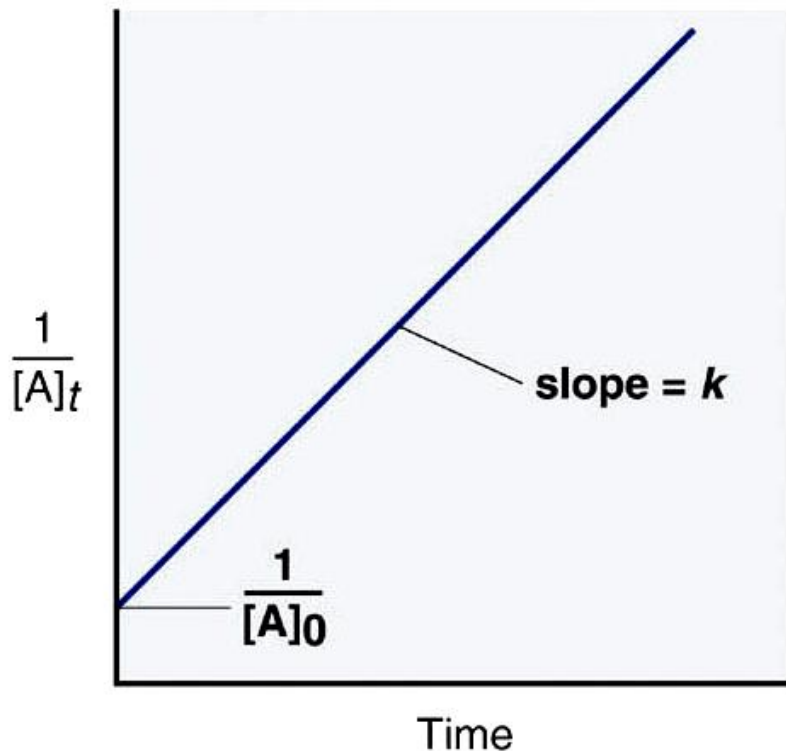
лінійна форма

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

графік $\ln C$ від t дає пряму лінію у випадку реакції першого порядку

метод побудови графіка

реакція другого порядку



інтегральне
рівняння швидкості

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

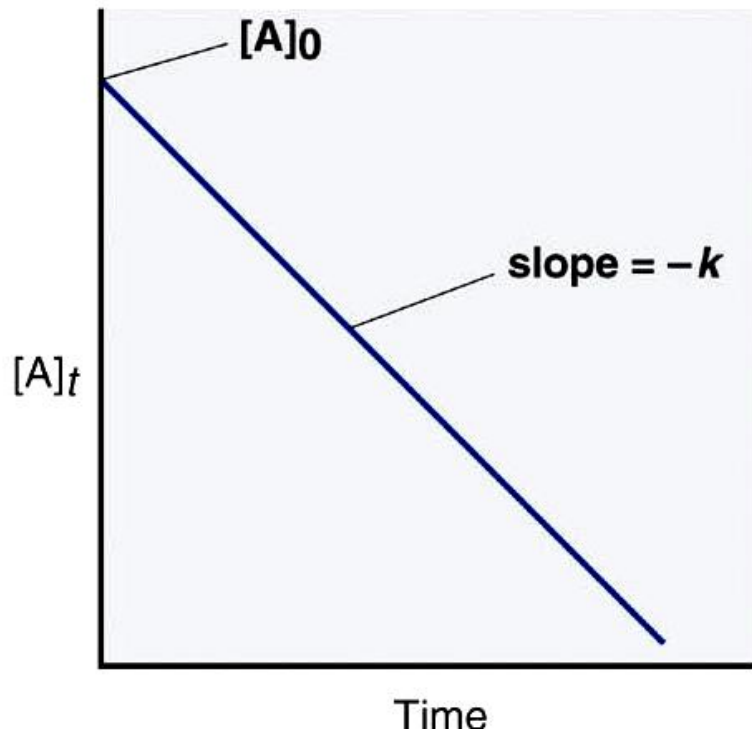
лінійна форма

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

графік $1/C$ від t дає пряму лінію у випадку реакції другого порядку

метод побудови графіка

реакція нульового порядку



інтегральне
рівняння швидкості

$$[A]_t - [A]_0 = -kt$$

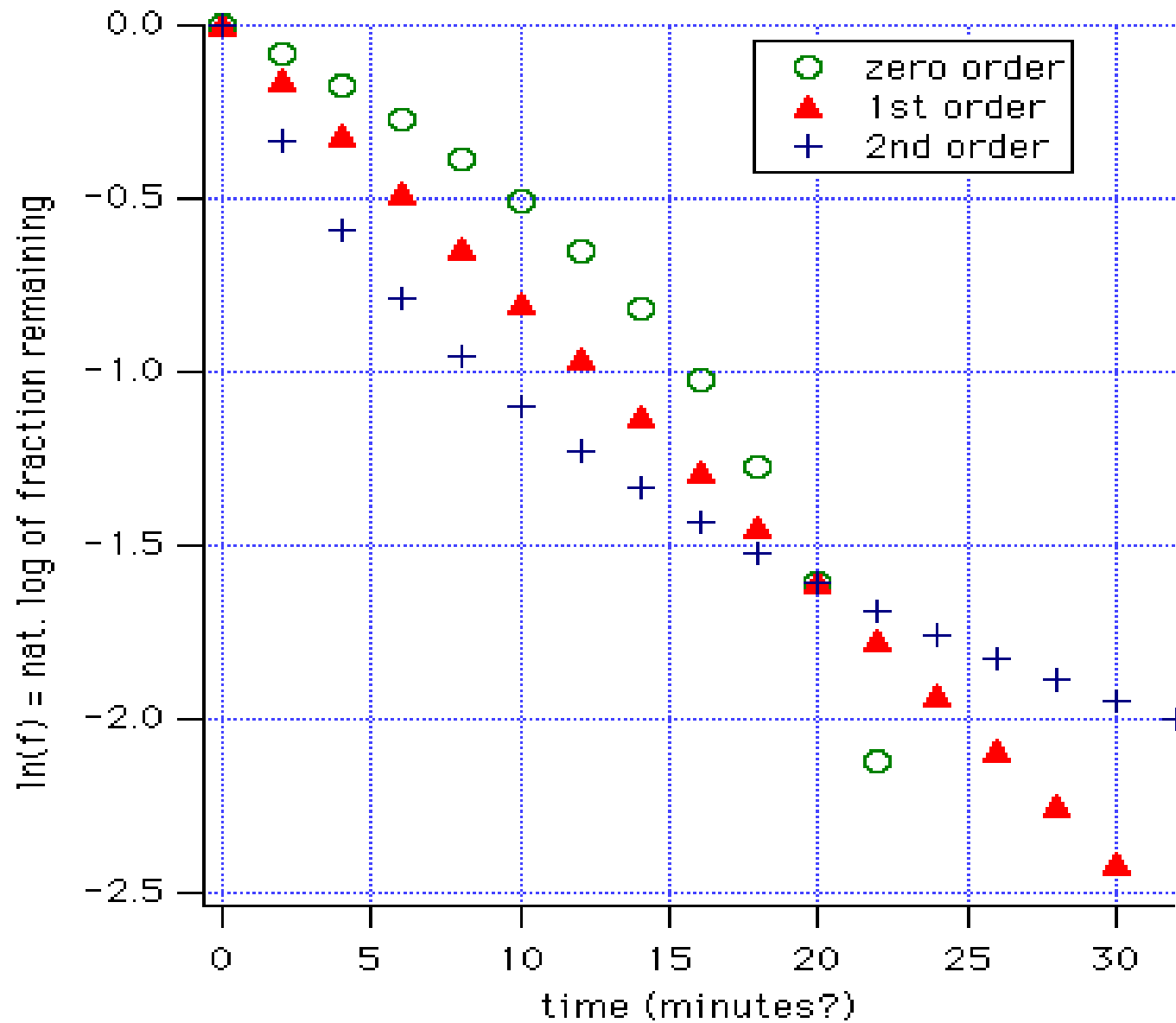
лінійна форма

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

графік $[A]_t$ від t дає пряму лінію у випадку реакції нульового порядку

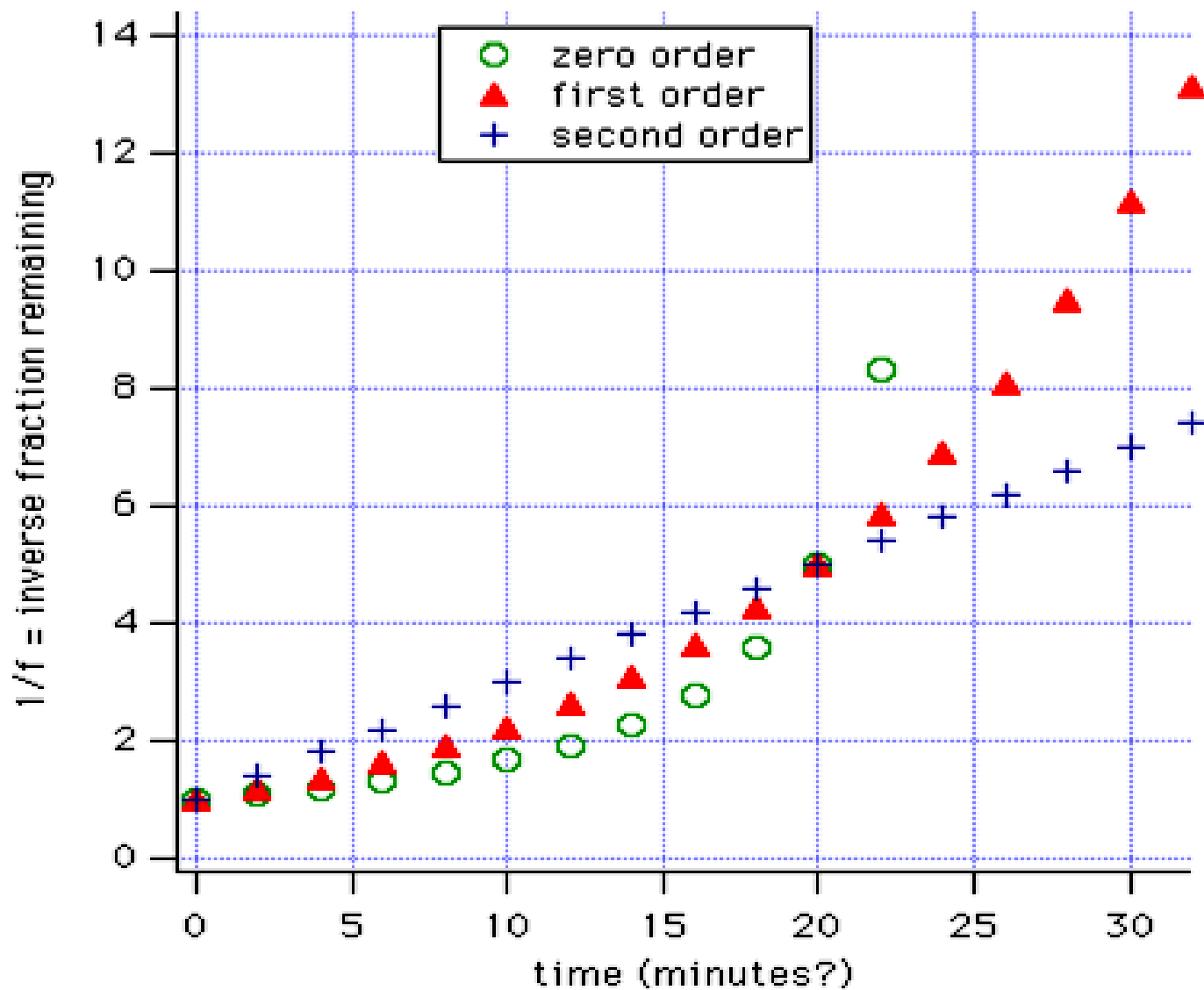
метод побудови графіка

$\ln[C]$ versus time



метод побудови графіка

$1/[C]$ versus time



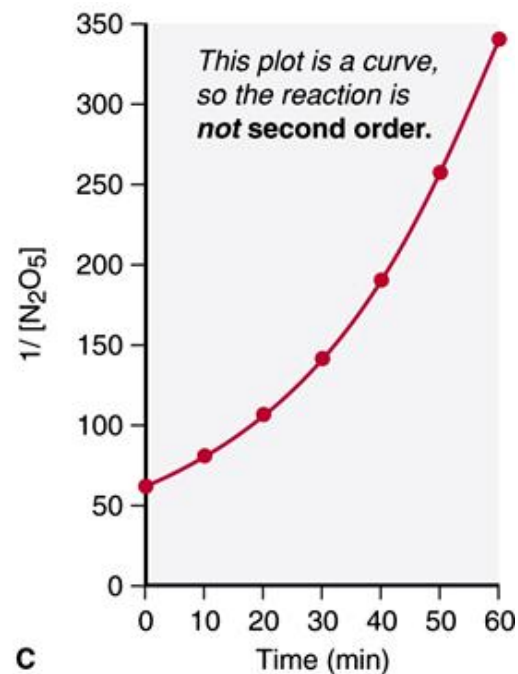
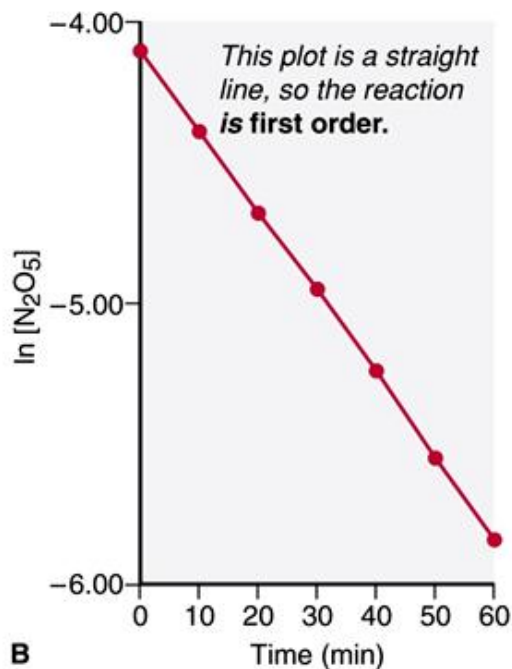
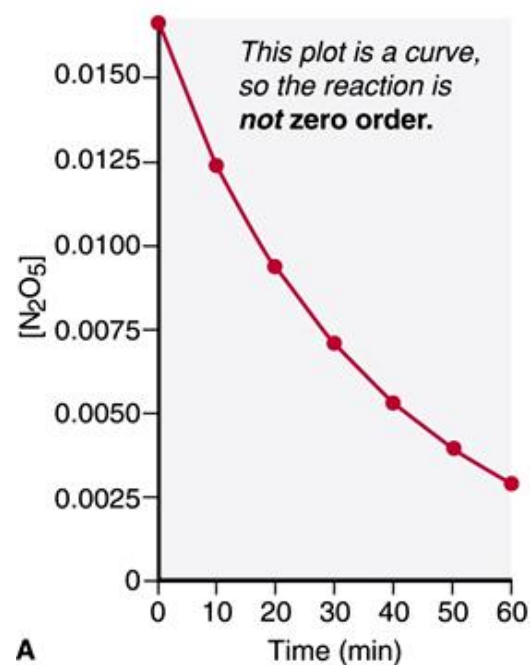
Time (min)	[N ₂ O ₅]	ln [N ₂ O ₅]	1/[N ₂ O ₅]
0	0.0165	-4.104	60.6
10	0.0124	-4.390	80.6
20	0.0093	-4.68	1.1 × 10 ²
30	0.0071	-4.95	1.4 × 10 ²
40	0.0053	-5.24	1.9 × 10 ²
50	0.0039	-5.55	2.6 × 10 ²
60	0.0029	-5.84	3.4 × 10 ²

приклад методу побудови графіка

розклад N₂O₅

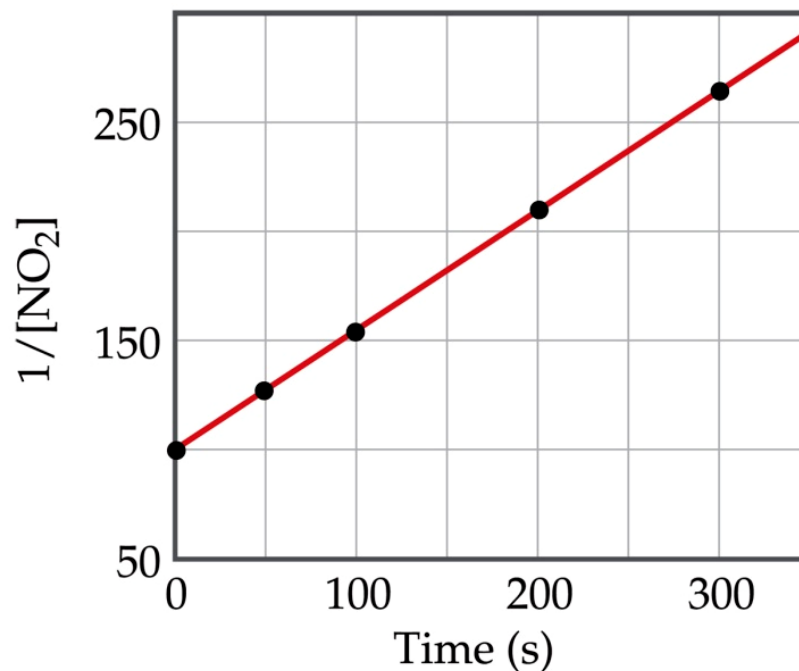
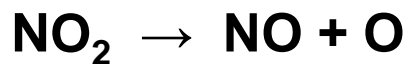
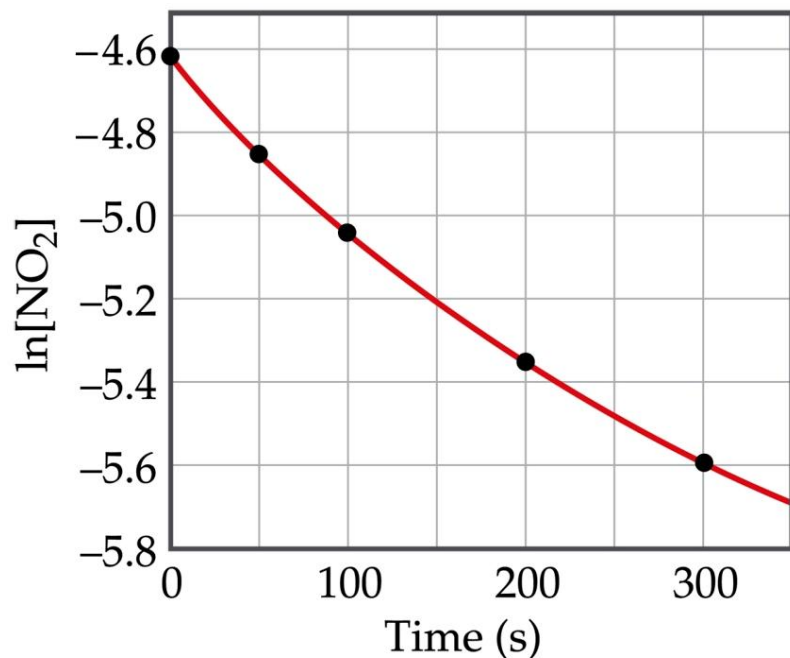
експериментальні дані побудовано в різних координатах

оскільки лінійним є графік ln [N₂O₅] від t то реакція першого порядку



приклад методу побудови графіка

розклад NO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$

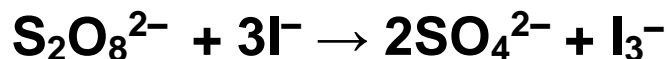


час (s)	$[\text{NO}_2], M$	$\ln [\text{NO}_2]$	$1/[\text{NO}_2]$
0.0	0.01000	-4.610	100
50.0	0.00787	-4.845	127
100.0	0.00649	-5.038	154
200.0	0.00481	-5.337	208
300.0	0.00380	-5.573	263

експериментальні дані побудовано в різних координатах

оскільки лінійним є графік $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$ від t
то реакція другого порядку

метод вимірювання початкової швидкості реакції



$$\omega = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]^y$$

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (mol/L)	$[\text{I}^-]$ (mol/L)	поч.шв., (mol/L·s)
0.036	0.060	$1.5 \cdot 10^{-5}$
0.072	0.060	$2.9 \cdot 10^{-5}$
0.036	0.120	$2.9 \cdot 10^{-5}$

$$\frac{k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_2^x [\text{I}^-]_3^y}{k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_1^x [\text{I}^-]_1^y} = \frac{k(0.072M)^x (0.060M)^y}{k(0.036M)^x (0.060M)^y} = 2^x$$
$$= \frac{2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}}{1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}} \sim 2 = 2^x \Rightarrow x = 1$$

$$\frac{k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]_3^y}{k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]_1^y} = \frac{k(0.036M)^x (0.120M)^y}{k(0.036M)^x (0.060M)^y} = 2^y$$
$$= \frac{2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}}{1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}} \sim 2 = 2^y \Rightarrow y = 1$$

висновок: сумарний другий порядок $\omega = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^1 [\text{I}^-]^1$

$$k = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s} / (0.036 \text{ mol/L}) (0.060 \text{ mol/L}) = 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$