

Предмет та завдання хімічної кінетики

Предметом хімічної кінетики є дослідження закономірностей перебігу процесів у часі

Можна виділити два головні **завдання хімічної кінетики**, що визначають її практичне і теоретичне значення:

1) експериментальне дослідження швидкості реакцій і їх залежність від умов перебігу (концентрації реагуючих речовин, температури, присутності інших речовин тощо);

2) встановлення механізму реакції, тобто числа елементарних стадій і складу проміжних продуктів, що утворюються.

Кількісний опис швидкості реакції у залежності від концентрації реагуючих речовин базується на основному постулаті хімічної кінетики і складає предмет формальної кінетики.

Основні поняття і визначення

Швидкістю реакції називають кількість молекул речовини, що реагують за одиницю часу. Порівняння швидкостей різних реакцій можливе лише у випадку, коли об'єми реагуючих систем однакові; тому швидкість відносять до одиниці об'єму:

$$v = \mp \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt}$$

де V - об'єм системи, dN -число молекул речовини, що прореагували за час t .

Знак плюс відноситься до випадку, коли швидкість визначається за речовиною, що утворюється в реакції, знак мінус - коли швидкість визначається за вихідною речовиною. Оскільки в хімічній реакції речовини реагують у певних співвідношеннях, то швидкість можна розрахувати за величинами dN будь-якої речовини, що бере участь реакції.

Якщо об'єм системи залишається незмінним, то можна замість числа частинок використати концентрацію, і тоді швидкість реакції дорівнює зміні концентрації за одиницю часу:

$$v = \mp \frac{dC}{dt}$$

Оскільки під час реакції концентрації речовин змінюються, швидкість є функцією часу. Можна ввести поняття середньої швидкості реакції у заданому інтервалі часу від t_1 до t_2 :

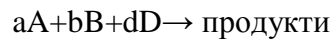
$$\bar{v} = \frac{1}{V} \cdot \frac{N_2 - N_1}{t_2 - t_1}$$

де N_1 і N_2 – число молекул речовини в моменти часу t_1 і t_2 .

У загальному випадку швидкість реакції залежить від багатьох чинників: природи реагуючих речовин, природи розчинника для реакцій у розчинах, концентрації, температури, присутності інших речовин (каталізаторів, інгібіторів) тощо. Для заданої реакції при постійних умовах її перебігу швидкість у кожний момент залежить від концентрації. Ця залежність виражається **основним постулатом хімічної кінетики**:

У кожний момент часу швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, зведених у деякі степені.

Так, для деякої реакції між речовинами А, В, D,...



$$v = k c_A^{n_1} c_B^{n_2} c_D^{n_3} \dots$$

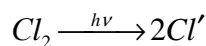
Показники степенів називаються **порядком реакції за речовинами А, В, D,...** (частковий порядок), а їх сумарне значення n називається **загальним порядком реакції**.

Коефіцієнт пропорційності k у кінетичному рівнянні називається **константою швидкості** реакції. Величина k чисельно дорівнює швидкості, реакції, коли концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці. Константи швидкості різні для різних реакцій і залежать від температури.

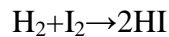
У багатьох випадках порядок не збігається зі стехіометричними коефіцієнтами у рівнянні реакції.

Це пов'язано з відмінностями у механізмах перебігу реакцій. Більшість реакцій відбувається у декілька стадій, що мають різні швидкості, тому стехіометричне рівняння являє собою сумарний результат усіх елементарних стадій, а *загальна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії* (її називають **лімітуючою стадією**).

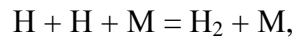
У зв'язку з цим для елементарних реакцій вводиться поняття *молекулярність* - число молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Якщо в елементарному акті бере участь 1 молекула (наприклад, відбувається розпад молекули), реакція є *мономолекулярною*.



Якщо в елементарному акті взаємодіють дві молекули, реакція називається *бімолекулярною*, наприклад, реакція водню з бромом або йодом.

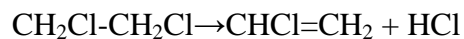


В тримолекулярних реакціях беруть участь три частинки, як, наприклад, у реакції рекомбінації атомів водню в молекулу:



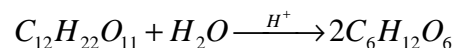
де М - молекула водню або будь-яка інша частинка.

На відміну від молекулярності порядок реакції може бути нульовим, цілочисельним, або дробовим. Лише для елементарних реакцій чисельні значення молекулярності і кінетичного порядку збігаються. Моно-, бі- і тримолекулярні реакції є в той же час реакціями першого, другого, і третього порядку, однак зворотний висновок може виявитися помилковим. Наприклад, реакція розкладу пари дихлоретану:



Але цю реакцію не можна назвати мономолекулярною, оскільки вивчення її механізму показало, що реакція перебігає через декілька елементарних стадій, моно- і бімолекулярних. У такому випадку взагалі не можна говорити про молекулярність реакції загалом, можна лише вказати на експериментально встановлений перший порядок.

У деяких випадках концентрації однієї або декількох із реагуючих речовин під час реакції змінюються дуже мало, і їх можна вважати постійними. Тоді концентрації цих речовин можна включити у константу швидкості рівняння, і *уявний* порядок реакції меншає, реакція стає псевдо n-ого порядку, де n — сума показників степенів при концентраціях, що змінюються, Так, для реакції інверсії очеретяного цукру, яка каталізується іонами водню:



кінетичне рівняння можна, записати у вигляді:

$$v = k c_{\text{цук}} c_{\text{води}} c_{\text{H}^+}$$

тобто це реакція третього порядку. Але концентрація іонів водню не змінюється під час реакції, а концентрація води, якщо вона взята у великому надлишку, також практично не змінюється. Таким чином, змінюється тільки концентрація цукру, і тоді кінетичне рівняння можна записати як

$$v = k' c_{\text{цук}}$$

тобто це реакція псевдопершого порядку.

Прості необоротні реакції

У системі одночасно і незалежно можуть відбуватися реакції з різною швидкістю, але у протилежних напрямках: через деякий час швидкості прямої і зворотної реакцій стають однаковими, і система досягає стану рівноваги. Такі реакції називаються *кінетично оборотними*. Кінетично оборотні реакції більш точно слід називати *двосторонніми*. Деякі з них за певних умов перебігають лише в одному напрямі до практично повного зникнення вихідних речовин, тобто рівновага у таких випадках дуже сильно зміщена у бік утворення продуктів. Такі реакції називаються *кінетично необоротними*, або *односторонніми*.

Реакції першого порядку.

Кінетичне рівняння реакції першого порядку має вигляд:

$$\frac{dC}{d\tau} = -kC \text{ - диференціальна форма;}$$

$$C = C_0 e^{-k\tau} \text{ - інтегральна форма;}$$

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = K\tau$$

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{C_0}{C_0 - x}$$

З останнього рівняння видно, що розмірність константи швидкості відповідає зворотному часу (τ^{-1}), і в залежності від величин швидкості її можна виразити в s^{-1} , $хв.^{-1}$, $год^{-1}$. Оскільки концентрації речовини входять у рівняння у вигляді відношення, то їх можна виразити у будь-яких одиницях, а чисельні значення константи швидкості від цього не залежать.

Зворотна величина константи швидкості реакції першого порядку має фізичне значення *середньої тривалості життя* окремої молекули ($k^{-1} = \bar{\tau}$).

Іншою важливою характеристикою реакції є *час напівреакції (період напіврозпаду)* $\tau_{1/2}$ - час, протягом якого прореагує половина вихідної кількості речовини.

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{K}$$

Як видно з рівняння, для реакцій першого порядку період напівреакції не залежить від вихідної кількості взятої речовини, а визначається тільки значенням константи швидкості реакції.