



@CHEM_RSMU1

Химическая кинетика

Химическая кинетика

Будучи огорченным качеством препода...

Сегодня поговорим о новом для вас разделе физической химии – **химической кинетике**.

Главная задача предыдущего раздела – химической термодинамики – заключалась в ответе на вопрос: *возможно ли протекание химической реакции в данных условиях? (это когда по знаку ΔG определяли, пойдет реакция или нет)*;

или, если перефразировать: *что надо сделать с температурой, давлением, концентрациями, чтобы реакция пошла туда, куда мы хотим? (это уже больше про равновесие)*.

Кинетика в свою очередь отвечает на вопрос: *с какой скоростью это все будет происходить?*

Также исследование зависимости скорости реакций от разных факторов помогают узнать механизм реакции (~~слава богу, в меде мы таким не страдаем~~).

1. Основные понятия

Чтобы уверенно рассуждать о скорости реакции, неплохо было бы сначала узнать какие реакции бывают, верно?

- 1) **Гомогенные реакции** – реакции, протекающие в одной фазе. То есть, между веществами в растворе, в газообразной среде.
- 2) **Гетерогенные реакции** – реакции, протекающие на границе раздела фаз. Например, кусок металла растворяют в кислоте. Твердая фаза – металл, жидкая фаза – раствор кислоты. Реакция будет протекать только на поверхности куска металла – то есть, на границе между двумя фазами.

Задания из теста про это:

8. Гетерогенные реакции:

- | |
|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> 1) $\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{C}(\text{тв}) \rightarrow 2 \text{CO}(\text{газ})$ |
| <input checked="" type="checkbox"/> 2) $\text{Mg}(\text{тв}) + 2\text{HBr}(\text{р-р}) \rightarrow \text{MgBr}_2(\text{р-р}) + \text{H}_2(\text{газ})$ |
| <input type="checkbox"/> 3) $\text{PCl}_3(\text{газ}) + \text{Cl}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{газ})$ |
| <input type="checkbox"/> 4) $\text{N}_2(\text{газ}) + 3 \text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{газ})$ |
| <input checked="" type="checkbox"/> 5) $\text{S}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{газ})$ |

10. Гомогенные реакции:

- | |
|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> 1) $2 \text{SO}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{газ})$ |
| <input type="checkbox"/> 2) $\text{Mg}(\text{тв}) + 2\text{HBr}(\text{р-р}) \rightarrow \text{MgBr}_2(\text{р-р}) + \text{H}_2(\text{газ})$ |
| <input checked="" type="checkbox"/> 3) $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{I}_2(\text{газ}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{газ})$ |
| <input checked="" type="checkbox"/> 4) $\text{KOH}(\text{р-р}) + \text{HCl}(\text{р-р}) \rightarrow \text{KCl}(\text{р-р}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ |
| <input checked="" type="checkbox"/> 5) $\text{CO}(\text{газ}) + \text{Cl}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{газ})$ |

Здесь нужно внимательно следить за агрегатным состоянием веществ, указанных рядом с веществом.

Примечание: (р-р) – раствор и (ж) – жидкость – все еще одна фаза – жидкая.

Дальше нам понадобятся термины (это все может быть в верно/неверно, лучше разобраться, чем не разобраться):

Элементарный акт – единичный акт превращения или взаимодействия частиц, в результате которого получается новая частица. По своей сути, это одна стадия какой-то сложной реакции.

Простая реакция – реакция из одного элементарного акта.

Сложная реакция – реакция из нескольких последовательных элементарных актов (рубрика трех факты: большая часть реакций в химии – сложные).

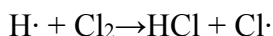
Молекулярность - число частиц, участвующих в одном элементарном акте.

Бывают:

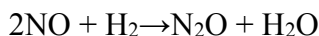
Мономолекулярные реакции – реакции, в которых участвует только одна частица (молекула/ион/радикал). Как правило это распады:



Бимолекулярные реакции – реакции, где друг с другом встречаются 2 частицы:



Тримолекулярные реакции – реакции, где сталкиваются сразу 3 частицы:

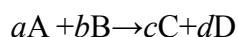


4-х и более молекулярных реакций не бывает – вероятность того, что 4 частицы одновременно окажутся в одной точке пространства крайне мала.

ВАЖНОЕ УТОЧНЕНИЕ: если в реакции большие коэффициенты, это еще не значит, что молекулярность реакции – 100500 миллионов (молекулярность в принципе не может быть больше 3). Коэффициенты отражают только соотношение реагирующих веществ, но никак не могут говорить о механизме реакции, поэтому если их сумма больше 3-х, ваша реакция сложная. Нужно запомнить: молекулярность – характеристика только простых реакций и стадий механизмов сложных реакций.

2. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ в зависимости от времени. Для реакции:



количественно скорость выражается таким образом (это называется **кинетическое уравнение**):

$$v_{(t)} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

где k - константа скорости; x, y - некоторые числа, которые называют *порядком реакции по веществам* А и В.

Отдельно разберем слова из этого сложного описания.

1) **Константа скорости** – параметр реакции, на который влияет изменение температуры, добавление катализатора/ингибитора, природы реагирующих веществ и тд, НО не влияет изменение концентрации реагирующих веществ. То есть, константа скорости остается постоянной при данных условиях и не зависит от того, сколько вещества реагирует в данный момент (поэтому и называется константой, хоть она и может меняться из-за действия факторов, перечисленных в начале).

2) **[Реагент в квадратных скобках]** – так в химии обозначают концентрацию вещества в конкретный момент времени. То есть, если концентрация веществ А и В в начальный момент времени была 2 моль/л и 4 моль/л, то скорость у этой реакции в начальный момент времени будет одной. Через полчаса концентрация А и В уменьшилась до 1 моль/л и 2 моль/л, поэтому мы подставим уже новые концентрации в уравнение и скажем, что скорость в этот момент времени (через полчаса) будет равняться новому числу.

Иногда составители тестов упрощают нам жизнь и просто пишут $c_A; c_B$ подразумевая концентрации из условия задачи.

Подробнее о том, как меняется скорость реакции в зависимости от концентрации реагента, читай ниже.

3) **Порядок реакции по веществу** – число в показателе степени, которое показывает, как изменение концентрации вещества будет влиять на скорость реакции.

СЕЙЧАС БУДЕТ МАТЕША: если показатель степени дробный, значит из числа нужно извлекать корень. Ничего сложнее степени 0,5 в тестах не бывает, поэтому разберем только этот пример.

Допустим, вам говорят, что порядок реакции по веществу В – 0,5, константа скорости – $3 \cdot 10^{-3}$, а порядок по веществу А – 2. При этом в данный концентрации А и В – 0,5 и 4 моль/л соответственно, а от вас вообще хотят скорость.

Кинетическое уравнение будет выглядеть так: $\nu_{(t)} = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^{0,5}$

Вы не растерялись, вспомнили что число в степени 0,5 это квадратный корень из него (для тех, кто растерялся, снова рубрика треш факты):

$$[B]^{0,5} = \sqrt{[B]}$$

Если подставить числа, получится вот такое число:

$$\nu_{(t)} = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5^2 \cdot \sqrt{4} = 0,003 \cdot 0,25 \cdot 2 = 0,0015$$

Вот так мы вспомнили математику и научились подставлять числа в уравнение, а теперь займемся тестами.

Подобное задание, но с небольшим усложнением:

1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $A + 2B \rightarrow C + D$ и имеет первый порядок и по веществу А и по веществу В. Начальные концентрации: $c(A)$ 1,5 моль/л и $c(B)$ 2,5 моль/л. Определите скорость реакции (в $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) в момент времени, когда концентрация вещества В оказалась 0,5 моль/л, если константа скорости равна 0,4 л/моль·с.

Основная проблема тут в том, что мы не знаем концентрацию вещества А в момент времени, в который авторы просят посчитать скорость. Но мы знаем исходные концентрации и концентрацию В! (пипец и че дальше то...)

А дальше воспользуемся БПС табличкой:

	А	В
Было	1,5	2,5
Прореагировало	?	?
Стало	?	0,5

Тут я заполнил те графы, значения которых нам известны. Попробуем узнать, сколько прореагировало вещества В.

Если было 2,5, а стало 0,5, то реагировало (и снова рубрика треш факты) $2,5 - 0,5 = 2$. Ого, вот это мы молодцы, запишем это в табличку со знаком минус (концентрация же уменьшилась):

	А	В
Было	1,5	2,5
Прореагировало	?	-2
Стало	?	0,5

Теперь зададимся вопросом, сколько прореагировало вещества А.

Мы знаем, что оно реагирует с веществом В по уравнению: $A + 2B \rightarrow C + D$ (кстати, на С и D мы благополучно забыли, потому что они не входят в кинетическое уравнение, и скорость реакции от них не зависит). По пропорции, получаем, что вещества А реагировало $2/2=1$. Мы снова молодцы и запишем в табличку -1, так как концентрация А тоже уменьшается:

	А	В
Было	1,5	2,5
Прореагировало	-1	-2
Стало	?	0,5

И теперь последний рывок, конечная концентрация вещества А, равна $1,5 - 1 = 0,5$ моль/л:

	А	В
Было	1,5	2,5
Прореагировало	-1	-2
Стало	0,5	0,5

Супер, мы узнали все, что необходимо для решения задачки, теперь запишем кинетическое уравнение и подставим чиселки.

Вид кинетического уравнения: $\nu_{(t)} = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^1$

Подставляем числа и считаем:

$$\nu_{(t)} = 0,4 \cdot 0,5^1 \cdot 0,5^1 = 0,1$$

Юхууу, ответ 0,1!

ПРИМЕЧАНИЕ: иногда в тексте заданий попадает формулировка: «слили два раствора равных объемов...». В этом случае нужно разделить каждую концентрацию на 2, так как объем увеличивается в 2 раза.

Все, самую сложную расчетную задачу разобрали, дальше будет легче.

3. Порядок химической реакции

Если вы обратили внимание, до этого порядок по веществам нам был известен заранее – авторы заданий сказали нам, какой он для каждого конкретного вещества. Но бывают случаи, когда это священное право становится доступно и нам, простым рнимушникам. Такое возможно только в случае простой реакции (отмотай назад и прочитай что это, если не понял, почему я это выделил). Поскольку мы в меде и не обязаны заморачиваться со заумными штуками, для нас коэффициенты в простой реакции численно равны порядку реакции по этому веществу.

6. Для простой реакции $2HI \rightarrow H_2 + I_2$:

- 1) кинетическое уравнение имеет вид: $v = k \cdot c^2$
- 2) общий порядок реакции равен 2
- 3) кинетическое уравнение имеет вид: $v = k \cdot c_1 \cdot c_2$
- 4) кинетическое уравнение имеет вид: $v = k$
- 5) порядок реакции по HI равен 2

В условии сказано, что реакция простая, поэтому порядок реакции по HI = 2 (пункт 5). В таком случае кинетическое уравнение выглядит как:

$$\nu_{(t)} = k \cdot [HI]^2 = k \cdot c^2$$

Поскольку у нас только один реагент, мы выбираем пункт 1, а пункты 3 и 4 идут нафег.

Общий порядок реакции – сумма порядков реакции по реагентам, поэтому фигачим галочку в пункт 2.

Разберем еще один номер:

1. Для простой реакции $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$:

- 1) общий порядок реакции равен 3
- 2) кинетическое уравнение имеет вид: $v = k \cdot c_1^2 \cdot c_2$
- 3) порядок реакции по H_2 равен 1
- 4) кинетическое уравнение имеет вид: $v = k$
- 5) кинетическое уравнение имеет вид: $v = k \cdot c^2$

В условии сказано, что реакция простая, поэтому порядок реакции по $\text{NO} = 2$, по $\text{H}_2 = 1$. Кинетическое уравнение $\nu_{(t)} = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1 = k \cdot c_1^2 \cdot c_2$

Общий порядок реакции $2+1=3$

Ответы: 123

Теперь пришло время взглянуть на понятие порядка реакции с другой стороны.

Мы уже говорили, что скорость химической реакции может зависеть от *концентрации реагирующих веществ*. По тому, как скорость зависит от концентраций, реакции можно делить на:

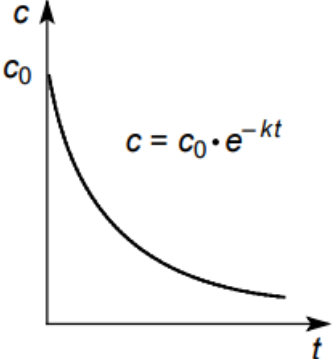
Реакции нулевого порядка – такие, у которых скорость не зависит от концентрации реагента вообще. Как правило, это гетерогенные реакции, протекающие на поверхности тяжелых металлов (примеры не особо нужны).

Реакции первого порядка – скорость этих реакций зависит от концентрации реагента. Кинетике реакций первого порядка подчиняются распады радиоактивных веществ, процессы выведения лекарственных препаратов из организма и т.д. (Эти реакции самые важные)

Реакции второго порядка - скорость таких реакций прямо пропорциональна произведению концентраций двух реагентов или одного из реагентов во второй степени. (тоже редко попадаются)

Формулы и графики, которые могут быть полезны (для письменной, в тесте это не требуется):

Порядок реакции	Вид кинетического уравнения	Зависимость концентрации от времени	Формула периода полупревращения
0	$\nu = k$ $c = c_0 - kt$		$\tau_{\frac{1}{2}} = c_0/2k$

1	$\nu = kc$ $c = c_0 e^{-kt}$		$\tau_{\frac{1}{2}} = 0,69/k$
2	$\nu = k * c^2$ $c = \frac{c_0}{(1 + kc_0 t)}$	забейте	$\tau_{\frac{1}{2}} = 1/kc_0$

Порядки сложных реакций всегда определяются экспериментально, эти данные могут помочь в выяснении механизма реакции. (что-то для химиков).

Порядок реакции может быть дробным.

Период полураспада

Период полураспада (полупревращения/полувыведения) $\tau_{\frac{1}{2}}$ – время, за которое распадется/прореагирует/выведется половина от исходного вещества.

То есть, если вам говорят, что $\tau_{\frac{1}{2}} \text{препарата} = 30 \text{ минут}$, то за 30 минут из организма выводится 50% от начального количества препарата. Вспоминаем, что все распады/выведения относятся к реакциям первого порядка, поэтому их скорости зависят от концентрации реагирующего вещества. Если вещества стало в 2 раза меньше, то и выводиться оно будет в 2 раза медленнее. Поэтому за следующие 30 минут выведется только 25% от исходного вещества. Можете сами поразмышлять, что будет в следующем полураспаде, а пока вот вам табличка из Леши-химика.

время	% оставшегося вещества	% прореагировавшего / распавшегося / вышедшего вещества
-	100%	0
1 полураспад	50%	50%
2 полураспада	25%	75%
3 полураспада	12,5%	87,5%

Пример теста:

4. Период полураспада радиоактивного изотопа составляет 10 лет. Через сколько лет активность изотопа составит 25%?

От нас хотят время, через которое останется 25% от исходного количества изотопа. 2 варианта: 1) тупо смотри в таблицу и умножай время на нужное число периодов полураспада; 2) тоже самое, только осмысленно:

Через сколько распадется 50% вещества? – за один период полураспада (10 лет). А еще 25% от исходного количества? – за второй период (еще 10 лет)

Итого через 20 лет распадется 75%, а останется 25%.

5. Зависимость скорости реакции от температуры

Мы обсудили, как влияет концентрация на скорость реакций, теперь время сказать про влияние температуры. Все просто: чем выше температура, тем выше внутренняя энергия молекул, тем быстрее они движутся. А чем быстрее они движутся, тем больше вероятность того, что они столкнутся и произойдет химическая реакция.

Количественно это описывает **правило Вант-Гоффа** – при повышении температуры на 10 градусов, скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

Вот формула: $\Delta\nu = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$,

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа, t_1 – начальная температура, t_2 – конечная температура,

Задания теста:

7. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на 20°C, если $\gamma = 4$? (ответ запишите в виде: увеличится или уменьшится в ... раз(а))

Подставляем числа и формулу и радуемся жизни:

$$\Delta\nu = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 4^{\frac{20}{10}} = 4^2 = 16$$

Самое сложное – не забыть ~~идиотек~~... часто забываемую формулировку **«увеличится в 16 раз»**

Теперь тоже самое, но наоборот:

8. При увеличении температуры на 20° скорость реакции возрастает в 16 раз. Температурный коэффициент скорости реакции:

Мы знаем изменение температуры и скорости, нужно угадать гамму.

$$\gamma^{\frac{20}{10}} = 16$$

$$\gamma^2 = 16$$

$$\gamma = 4$$

Ответ: 4

Теперь обсудим номер, где несколько нужно анализировать влияние нескольких факторов (куда больше то...)

9. Как изменится скорость реакции $2A + B \rightarrow C$, протекающей в газовой фазе, кинетическое уравнение которой $v = k \cdot c(A) \cdot c^{0.5}(B)$ и $\gamma = 2$?

увеличится в 4 раза

увеличится в 8 раза

увеличится в 2 раза

не изменится

1)	при повышении температуры на 30°C	увеличится в 8 раз
2)	при увеличении концентрации В в 16 раз	увеличится в 4 раз
3)	при увеличении концентрации С в 3 раза	не изменится
4)	при увеличении концентрации А в 2 раза	увеличится в 2 раз

1) Температура

По уравнению Вант-Гоффа считаем, во сколько вырастет скорость:

$$2^{\frac{30}{10}} = 2^3 = 8$$

Увеличится в 8 раз

2) Концентрация В

Порядок по веществу В = 0,5, соответственно мы должны извлекать квадратный корень из изменения его концентрации $\sqrt{16} = 4$

Увеличится в 4 раза

3) Концентрация С

Вещество С отсутствует в кинетическом уравнении, поэтому его концентрация никак не влияет на скорость.

Не изменится

4) Концентрация А

Порядок по веществу А = 1, поэтому скорость увеличивается прямо пропорционально

Увеличится в 2 раза

ВАЖНОЕ УТОЧНЕНИЕ: Иногда вместо изменения концентраций для газообразных веществ в условии вместо изменения концентраций указывают изменение давления. Изменение давления в N уменьшает все в степени, равной порядку по этому веществу.

Сложна, поэтому разберем пример

Кинетическое уравнение: $\nu_{(t)} = k * [A]^{0,5} * [B]^2$

Давление увеличиваем в 4 раза

Тогда скорость изменится в $\sqrt{4} * 4^2 = 2 * 16 = 32$ *раза*

6. Энергия активации

Последнее, но не менее важное.

Энергия активации E_a – энергетический барьер, который нужно преодолеть, чтобы запустить реакцию. Чем он выше, тем медленнее протекает реакция.

Катализаторы – вещества, понижающие этот энергетический барьер, и поэтому способствующие увеличению скорости реакции. Напоминаю, катализаторы не смешают химическое равновесие, а только ускоряют его установление.



А теперь обсудим задание из теста:

Нам даны 2 последовательные реакции и указано, что скорость всего процесса определяет вторая реакция. Это подводит нас к понятию лимитирующей стадии.

Лимитирующая стадия процесса – самая медленная часть реакции, определяющая скорость всего процесса. Почему так?

Представьте себе несколько последовательных сосудов, по которым течет жидкость. Самый узкий сосуд – своеобразное «бутылочное горлышко» - будет определять, как быстро будет течь весь поток жидкости. Таким же бутылочным горлышком будет и самая медленная реакция.

Крч, завязываем философствовать, решаем тест.

3. Последовательная реакция $2A \rightarrow B \rightarrow C$ протекает в 2 стадии (обе простые), Стадий, определяющей скорость всего процесса, является вторая. Для этого процесса верно:

- 1) с увеличением температуры увеличиваются скорости обеих реакций
- 2) $E_{a1} < E_{a2}$
- 3) $E_{a2} < E_{a1}$
- 4) скорость первой реакции меньше, чем скорость второй
- 5) $E_{a1} = E_{a2}$
- 6) скорость второй реакции меньше, чем скорость первой

Поскольку лимитирующая, а значит самая медленная стадия – вторая, то у нее будет самая высокая энергия активации (чем выше барьер, тем сложнее перепрыгнуть). Выбираем пункты 2 и 6.

Повышение температуры увеличивает скорость реакции всегда, поэтому всегда отмечаем вариант, где увеличивается скорость обеих реакций.

Немного утверждений на эту тему:

9. Верные суждения об энергии активации:

- 1) добавление катализатора уменьшает энергию активации
- 2) энергия активации не зависит от небольшого изменения температуры
- 3) стадия, определяющая скорость всего процесса, имеет минимальное значение энергии активации
- 4) стадия, определяющая скорость всего процесса, имеет максимальное значение энергии активации
- 5) энергия активации зависит от концентрации продуктов реакции

7. Верные суждения об энергии активации:

- 1) энергия активации не зависит от небольшого изменения температуры
- 2) для последовательно протекающих реакций скорость определяющей стадией является реакция с наименьшей энергией активацией
- 3) энергия активации не зависит от концентраций продуктов реакции, но зависит от концентраций реагентов
- 4) для последовательно протекающих реакций скорость определяющей стадией является реакция с наибольшей энергией активацией
- 5) энергия активации зависит от концентраций реагентов
- 6) энергия активации не зависит от концентраций реагентов

7. Для самых прошаренных

Для самых прошаренных добавляю формулу, связывающую изменение энергии активации и температуры с константой скорости реакции. Она называется уравнением Аррениуса:

Уравнение Аррениуса

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

The diagram shows the equation $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ with arrows pointing to each term and its definition:

- k : константа скорости реакции
- A : Предэкспоненциальный множитель (частотный фактор)
- E_a : Энергия активации
- R : Универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К)
- T : Температура (К)
- e : Основание натуральных логарифмов (2,71828...)

E_a – для данной реакции постоянно, если не меняется механизм!

В тесте она не потребуется, это скорее для самых извращенных сарсов и заданий в письменной части колка.

8. Конец

Вот и все, спасибо что дочитал до конца!

Будем рады, если ты поделишься этой методичкой с другими студентами и подпишешься на наш канал в телеграме: https://t.me/chem_rsmu1

Текст писал: Осин Дмитрий

Дизайн: Анна Япина

P.S. обо всех найденных косяках просим сообщать в личку.



@CHEM_RSMU1

Химическая кинетика