

6-Дәріс

Химиялық кинетика. 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

➔ $A + B = C + D$ 2-ретті реакциясы

➔ 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі:

1) егерде $c_{A0} = c_{B0}$; $c_A = c_B$

$$v = k c_A^2$$

2) егерде $c_{A0} \neq c_{B0}$

$$v = k c_A c_B$$

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

➔ 1) $c_{A0} = c_{B0}$ жағдайы үшін

$$\nu = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2;$$

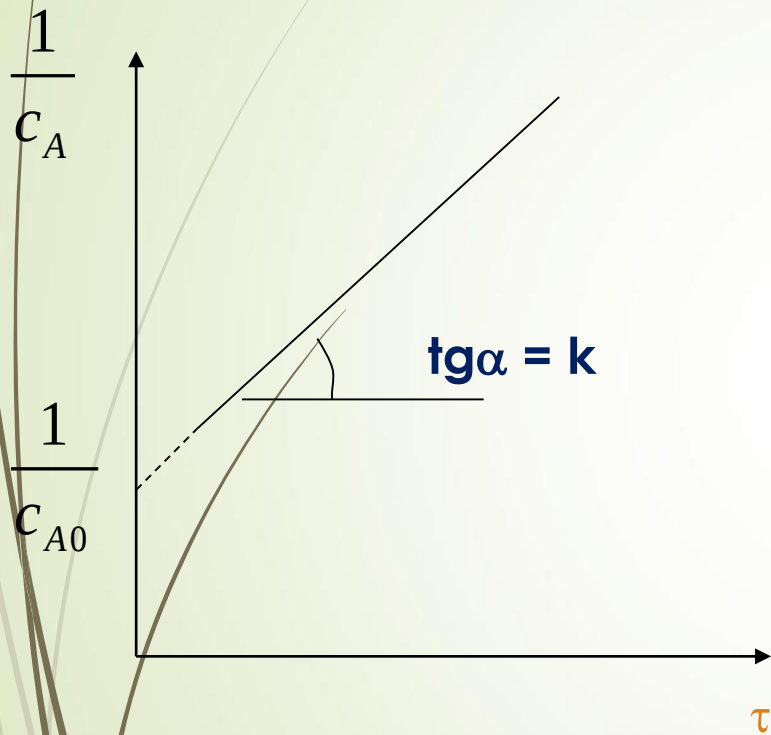
$$-\frac{dc_A}{c_A^2} = kd\tau;$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = k \int_0^{\tau} d\tau;$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k\tau;$$

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Жартылай ыдырау периоды:



$$c_A = \frac{c_{A0}}{2}; \quad \frac{2}{c_{A0}} - \frac{1}{c_{A0}} = k \tau_{1/2};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k c_{A0}}.$$

$$\ln (2 \cdot c_{A0} / c_{A0}) = k \tau_{1/2}$$

1-ретті реакция: $\ln (2) = 0,63 = k \tau_{1/2}$; $\tau_{1/2} = 0,63 / k$.

➔ Жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясына тәуелді.

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

2) $c_{A0} \neq c_{B0}$ болған жағдайда $A + B = C + D$

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_Ac_B;$$

Мына жағдай орындалады делік:

$$c_A - c_B = x; \quad c_{A0} - c_{B0} = x;$$

Онда

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A(c_A - x); \quad -\frac{dc_A}{c_A(c_A - x)} = k d\tau;$$

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Бөлшек санды қарапайым бөлшек сандар-дың қосындысы ретінде жазуға болады:

$$\frac{1}{c_A(c_A - x)} = -\frac{1}{xc_A} + \frac{1}{x(c_A - x)};$$

$\tau = 0$ уақыттағы заттың концентрациясын $c_A = c_{A0}$ деп белгілей отырып теңдеуді интегралдайық:

$$\frac{1}{x} \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} - \frac{1}{x} \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A - x} = k \int_0^{\tau} d\tau$$

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

► Интегралдаған соң мынадай теңдеу аламыз:

$$\frac{1}{x} \ln \frac{c_A}{c_{A0}} - \frac{1}{x} \ln \frac{c_A - x}{c_{A0} - x} = k\tau ;$$

$$\frac{1}{x} \ln \frac{c_A (c_{A0} - x)}{c_{A0} (c_A - x)} = k\tau ;$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{c_A c_{B0}}{c_{A0} c_B} = k\tau ;$$

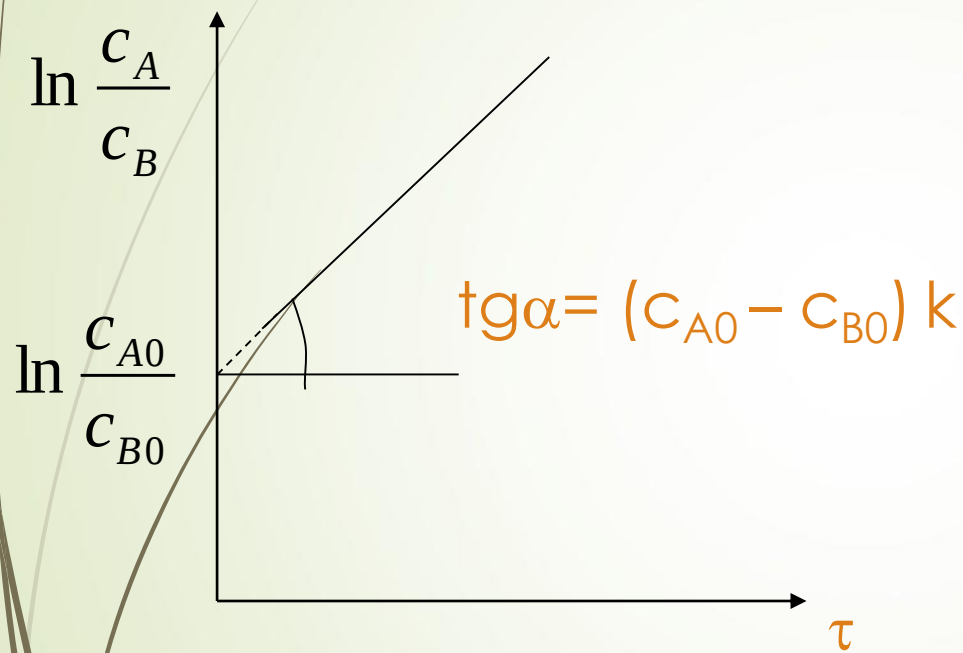
Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

➔ Соңғы теңдеуді басқаша былай жазуға болады:

$$\ln \frac{c_A}{c_B} = (c_{A0} - c_{B0}) k \tau + \ln \frac{c_{A0}}{c_{B0}}$$

Демек, $\ln(c_A / c_B) = f(\tau)$ функциясының графигі түзу
СЫЗЫҚТЫ.

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі



$\ln(c_A/c_B) = f(\tau)$ функциясының графигі

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі



1) $c_{A0} = c_{B0} = c_{C0}$ болған жағдайда

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_B c_C = kc_A^3$$

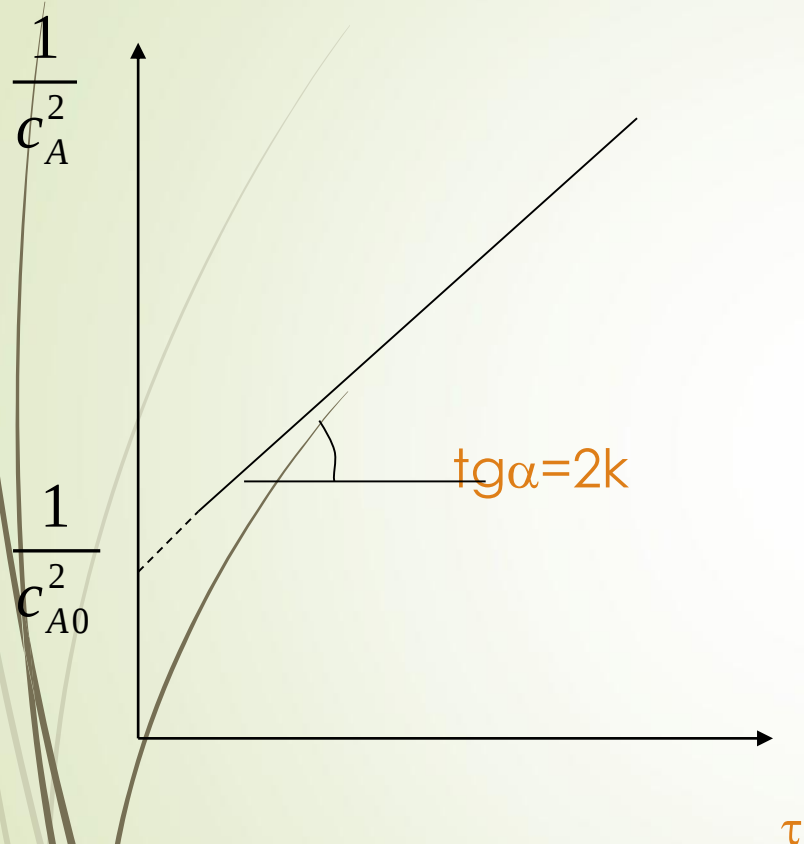
$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^3;$$

$$-\frac{dc_A}{c_A^3} = k d\tau;$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^3} = k \int_0^{\tau} d\tau;$$

$$\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} = 2k\tau;$$

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі



Жартылай ыдырау периоды:

$$c_A = \frac{c_{A0}}{2}; \quad \frac{4}{c_{A0}^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} = 2k\tau_{1/2};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k c_{A0}^2}.$$

Жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясына тәуелді.

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

$nA = dD + kK$ реакциясы үшін

$$\nu = k c_A^n;$$

$$\nu = -\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^n$$

$$-\frac{dc_A}{c_A^n} = k d\tau;$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = k \int_0^{\tau} d\tau;$$

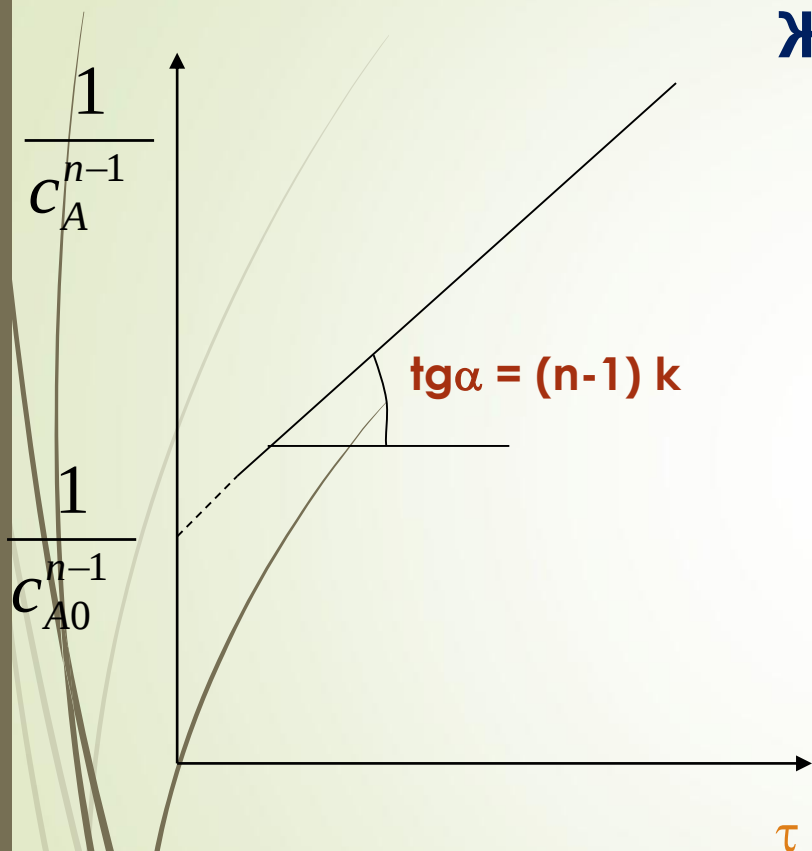
Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right] = k \tau;$$

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} = (n-1)k \tau$$

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Жартылай ыдырау периоды:



$$c_A = \frac{c_{A0}}{2} ; \quad \tau = \tau_{1/2} ;$$

$$\frac{2^{n-1}}{c_{A0}^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} = (n-1) k \tau_{1/2} ;$$

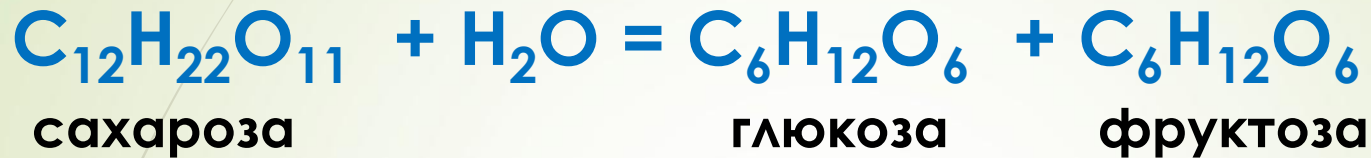
$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k c_{A0}^{n-1}} = \frac{Z}{k c_{A0}^{n-1}} .$$

$$\tau_{1/2} = \frac{Z}{k c_{A0}^{n-1}} ; \quad Z = \frac{2^{n-1} - 1}{n-1} .$$

Жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясына тәуелді.

Псевдо 1-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

► 2-ретті реакция



$$\nu = -\frac{dc_{сах}}{d\tau} = k c_{сах} c_{\text{H}_2\text{O}}$$

Әдетте суды көп мөлшерде алады, олай болса оның концентрациясын тұрақты $c_{\text{су}} = \text{const}$ деп алуға болады. Онда

$$\nu = -\frac{dc_{сах}}{d\tau} = k c_{сах} c_{\text{H}_2\text{O}} = k' c_{сах}.$$

Псевдо 1-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

➤ Демек, сахарозаның гидролиздену реакциясы псевдо 1-ретті реакция болып саналады:

$$v = -\frac{dc_{сах}}{d\tau} = k' c_{сах}.$$

мұндағы $k' = k \cdot c_{H_2O}$

Тапсырма

Бер: T $C = 5 \cdot 10^{-15}$ моль/л; $t_{1/2} = 12$ жыл;

$t = ?$ 90%.

$$^3T = ^2D + ^1_0n ; \quad \ln (C_{T0}/C_T) = k t;$$

$$t_{1/2} = 0,63 / k; \quad k = 0,63 / 12 \text{ жыл} = 0,05 \text{ жыл}^{-1}$$

$$1/C_A - 1/C_{A0} = k t$$

$$\ln (100 / 10) = 0,05 \text{ жыл}^{-1} t;$$

$$\ln 10 = 0,05 \text{ жыл}^{-1} t; \quad t = \ln 10 / 0,05 \text{ жыл}^{-1} = 2,3 / 0,05 \text{ жыл}^{-1} = 46 \text{ жыл}.$$