

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

(розділ фізичної хімії, що вивчає швидкість і механізм хімічних реакцій)

Продуктивність апаратури, що використовується в хімічній промисловості, насамперед залежить від швидкості перебігу хімічних процесів.

Кожний акт хімічного перетворення – це розрив хімічних зв'язків у молекулах реагентів, перегрупування атомів і утворення нових хімічних зв'язків

Хімічні реакції можуть відбуватися в **гомогенних** (складаються з однієї фази) і в **гетерогенних** (складаються з двох або кількох фаз) системах.

Фазою називається **однорідна** частина системи, що має **однакові** склад та властивості й відокремлена від інших частин системи поверхнями поділу.

Кінетика реакцій у *гомогенних* системах

Гомогенна реакція відбувається в усьому об'ємі системи.

Швидкість *гомогенної* реакції визначається числом елементарних актів хімічного перетворення в одиниці об'єму за одиницю часу.

Кількість молекул, які реагують в одиниці об'єму, відповідає **концентрації речовини**, що зазнає хімічного перетворення.

→ Під **середньою швидкістю *гомогенної*** хімічної реакції розуміють **зміну концентрації речовини за одиницю часу.**

Під час реакції концентрації речовин постійно змінюються, змінюється і її швидкість. Тому найчастіше користуються поняттям **миттєвої швидкості**, тобто зміни швидкості реакції за нескінченно малий проміжок часу.

Швидкість хімічної реакції залежить від :

□ ***природи реагуючих речовин;***

□ ***умов, за яких відбувається реакція:***

- 1) концентрація реагуючих речовин, 2) температура,
- 3) тиск, 4) розчинник, 5) наявність каталізатора

**Вплив *концентрації*
реагуючих речовин
на *швидкість* хімічної реакції**

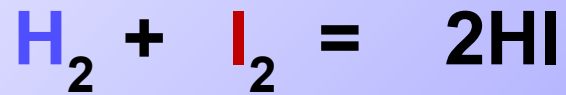
Закон діючих мас

(Гульдберг і Вааґе, норвезькі вчені, 1867р.):

***швидкість* хімічної реакції**

прямо пропорційна

***добутку* концентрацій реагуючих
речовин.**



швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин:

$$V = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2},$$

V - *швидкість* реакції;

C_{H_2} й C_{I_2} - концентрації *водню* H_2 і *йоду* I_2 ;

k - коефіцієнт пропорційності –

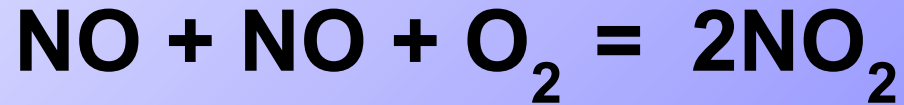
- *константа швидкості*

□ **Константа швидкості k чисельно дорівнює швидкості реакції, коли концентрації речовин дорівнюють 1 моль/л;**

□ **значення константи швидкості k залежить від:**

- а) природи реагуючих речовин,**
- б) температури t°**

Для реакції



швидкість хімічної реакції прямо пропорційна
добутку концентрацій реагуючих речовин:

$$\rightarrow V = k \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2}$$

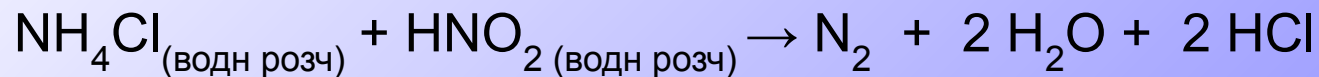
$$V = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

Кожній реакції відповідає свій математичний вираз закону діючих мас, який називають **кінетичним рівнянням реакції**.

Показник ступеню при концентрації кожної речовини у кінетичному рівнянні – це **порядок реакції за цією речовиною** (сума ж показників ступенів – **загальний порядок реакції**).

Порядки реакцій не завжди співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами. Їх знаходять **експериментально**, вивчаючи характер залежності швидкостей від концентрацій реагентів.

Для реакції



| | $\text{C}(\text{NH}_4\text{Cl}),$ моль/л | $\text{C}(\text{HNO}_2),$ моль/л | $V,$ моль/(л·с) |
|---|---|-------------------------------------|----------------------|
| 1 | 0,2 | 0,01 | $5,4 \cdot 10^{-7}$ |
| 2 | 0,2 | 0,02 | $10,8 \cdot 10^{-7}$ |
| 3 | 0,2 | 0,04 | $21,5 \cdot 10^{-7}$ |
| 4 | 0,02 | 0,2 | $10,8 \cdot 10^{-7}$ |
| 5 | 0,04 | 0,2 | $21,6 \cdot 10^{-7}$ |
| 6 | 0,08 | 0,2 | $43,3 \cdot 10^{-7}$ |

Порядок реакції за речовиною NH_4Cl дорівнює 1

Порядок реакції за речовиною HNO_2 дорівнює 1

Кінетичне рівняння

$$V = k \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot [\text{HNO}_2]$$

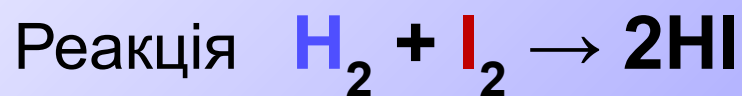
Число молекул, які беруть участь в елементарному акті реакції, називають її **молекулярністю** (визначається **механізмом** реакції).

Здебільшого хімічні реакції відбуваються за стадіями. Кожна стадія має свою **швидкість** і **молекулярність**.

Загальна швидкість реакції залежить від найбільш повільної стадії, яка і визначає швидкість багатостадійної реакції. Цю стадію називають **лімітуючою**.

Послідовність стадій реакції, що відповідає визначеному хімічному рівнянню, називають **механізмом реакції**.

Порядки збігаються з **молекулярностями** тільки для елементарних (одностадійних) реакцій.



є бімолекулярною і має:

- перший порядок реакції за речовиною H_2 ,
- перший порядок реакції за речовиною I_2 ,
- загальний порядок реакції дорівнює 2.

**Вплив температури
на *швидкість* хімічної реакції .**

Енергія активації.

За правилом Вант-Гоффа

(голландський вчений, 1884р.):

з підвищенням температури t° на 10 К *швидкість гомогенної* реакції збільшується в 2-4 рази:

$$V_{T+10} / V_T = \gamma$$

γ - *температурний коефіцієнт* реакції (2...4),

який показує у скільки разів зростає *швидкість* реакції з підвищенням t° на 10 К.

$$\uparrow T_5 = T_{4+10\text{K}} = T_{1+40\text{K}} \quad (\Delta T=40\text{ K}) \rightarrow V_{T5} = V_{T4} \cdot \gamma = V_{T1} \cdot \gamma^3 \cdot \gamma = V_{T1} \cdot \gamma^4$$

$$\uparrow T_4 = T_{3+10\text{K}} = T_{1+30\text{K}} \quad (\Delta T=30\text{ K}) \rightarrow V_{T4} = V_{T3} \cdot \gamma = V_{T1} \cdot \gamma^2 \cdot \gamma = V_{T1} \cdot \gamma^3$$

$$\uparrow T_3 = T_{2+10\text{K}} = T_{1+20\text{K}} \quad (\Delta T=20\text{ K}) \rightarrow V_{T3} = V_{T2} \cdot \gamma = V_{T1} \cdot \gamma \cdot \gamma = V_{T1} \cdot \gamma^2$$

$$\uparrow T_2 = T_{1+10\text{K}} \quad (\Delta T=10\text{ K}) \rightarrow V_{T2} = V_{T1} \cdot \gamma$$

$$\uparrow T_1 \rightarrow V_{T1}$$

$$V_{T2}/V_{T1} = \gamma^{(T2-T1)/10} = \gamma^{\Delta T/10}$$

Наприклад, якщо температурний коефіцієнт реакції $\gamma = 3$, а

Відомо, що молекули газів зазнають щосекунди величезної кількості зіткнень (у повітрі за н.у. близько 10^9), і лише дуже невелика частка цих зіткнень призводить до хімічної взаємодії

Чому ж більшість молекул при зіткненнях не зазнають хімічного перетворення?

Будь-яка реакція - це процес перебудови

хімічних зв'язків → у **вихідних** молекулах мають:

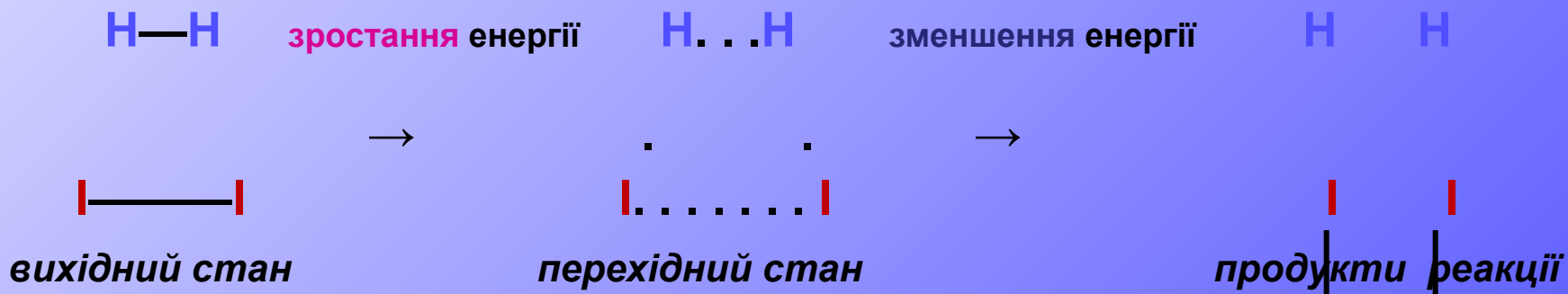
□ послабитись і навіть повністю зруйнуватися

зв'язки між атомами;

□ з'явитися *нові зв'язки*.

У реакції H_2 з I_2 від зіткнення молекул :

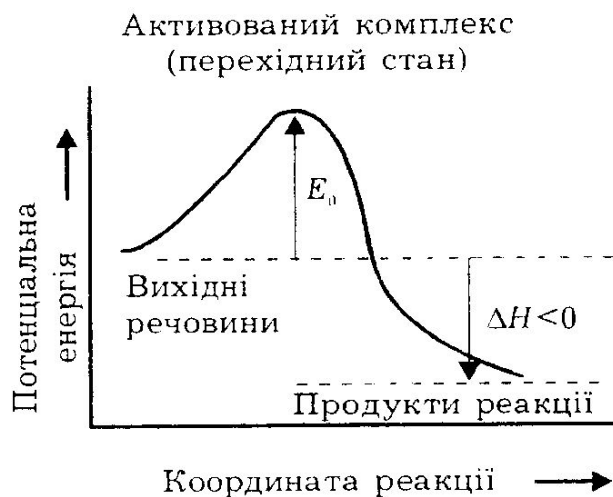
- починають видовжуватися зв'язки $\text{H}-\text{H}$ та $\text{I}-\text{I}$;
- з'являтися спочатку *слабкі нові зв'язки* $\text{H}\dots\text{I}$;
- утворюється **перехідний** стан - процес *енергетично більш вигідніший*, ніж повний розрив зв'язків у **вихідних** молекулах;
- завершується побудова *нових зв'язків* $\text{H}-\text{I}$:



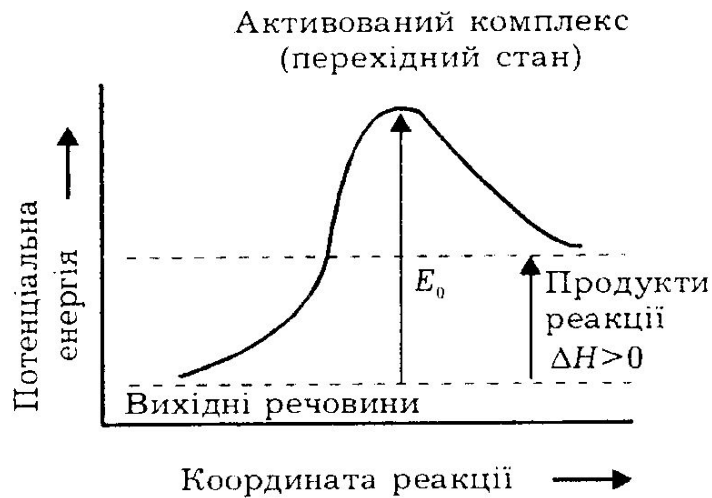
Енергія активації E_A (**потенціальний** бар'єр реакції) – це *мін* енергія, яка потрібна для **послаблення** зв'язків у **вихідних** молекулах (після чого E утворення **нових** зв'язків переважає затрати E для подальшого послаблення **вихідних** зв'язків):

$$E_A = E_{\text{перехід}} - E_{\text{вихід}}$$

Для **зворотної** реакції : $E'_A = E_{\text{перехід}} - E_{\text{прод}}$



a



б

Енергетичний профіль реакції — залежність потенціальної енергії від координати екзотермічної (*a*) та ендотермічної (*б*) реакцій

У хімічному перетворенні можуть брати участь тільки так звані **активні** молекули ($E_{\text{молекули}} \sim E_A \rightarrow$ **активні** молекули можуть подолати **потенціальний бар'єр**).

З підвищенням \uparrow температури t° частка **активних** молекул *різко* зростає \rightarrow збільшується **швидкість** хімічних реакцій.

Поняття про каталіз

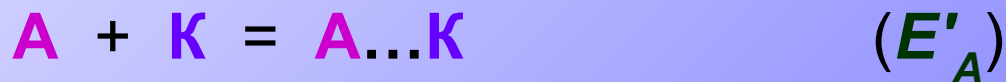
Як уже відомо, на **швидкість** реакції великий вплив має енергія **активації**. Чим нижчий потенціальний бар'єр (енергія **активації**), тим більше молекул можуть його подолати, і реакція проходитиме швидше.

Саме з цією метою (зниження **активаційного** бар'єру) використовують **каталізатори** – речовини, які беруть участь у проміжних стадіях, прискорюють реакції, але самі при цьому не витрачаються, тобто **не змінюють** свій якісний і кількісний склад.

Суть впливу **каталізаторів** полягає в тому, що вони приймають участь у проміжних стадіях реакції, яким відповідають менші значення енергії **активації**.

Нехай реакції $A + B = AB$ відповідає E_A .

При введенні *каталізатора* K речовина A (або B) дає з ним нестійку сполуку $A...K$:



Потім $A...K$ реагує з речовиною B , в результаті чого K виділяється у *незмінній* кількості та утворюється продукт

AB :



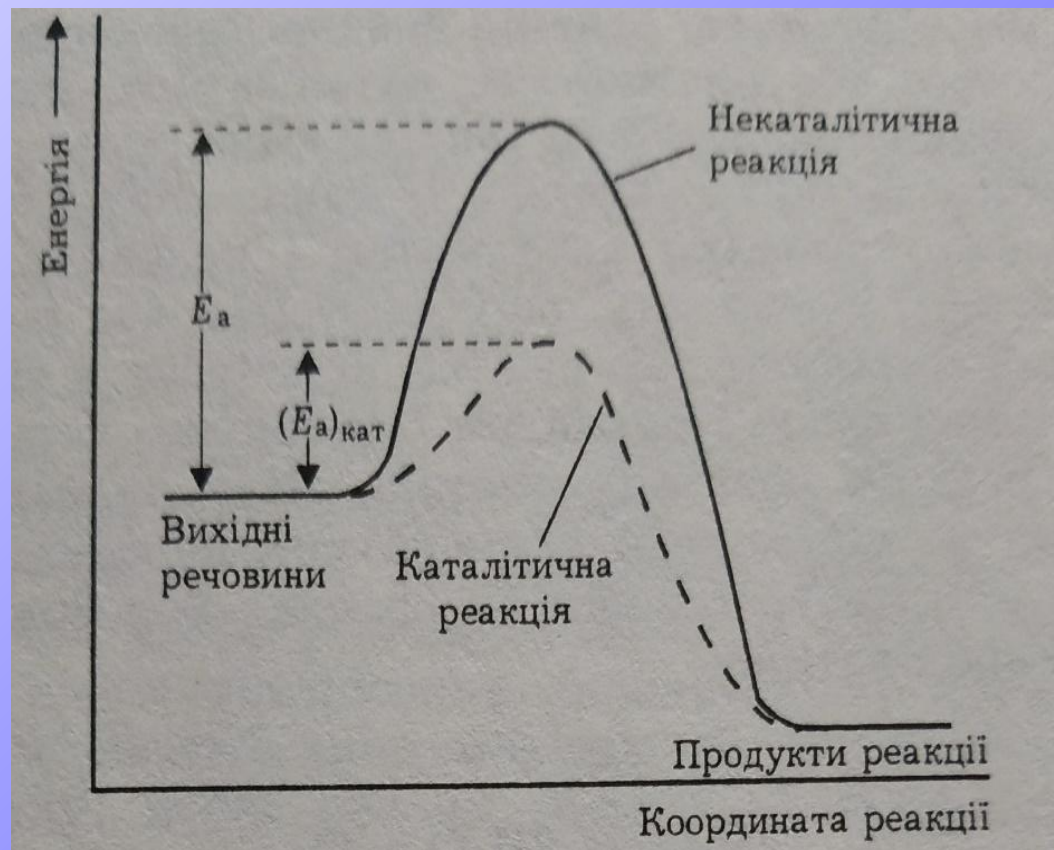
Якщо стадіям реакції з участю **каталізатора K**

відповідають менші значення E_A , ніж у *некаталітичній*

реакції: $E'_A < E_A$, $E''_A < E_A$, то більше молекул можуть

подолати ці **потенціальні** бар'єри \rightarrow **швидкість** реакції

зростатиме \uparrow .



Гомогенний каталіз (*каталізатор* перебуває в тій самій фазі, що й *реагуючі* речовини):

реакція:



прискорюється в результаті додавання іонів OH^- .

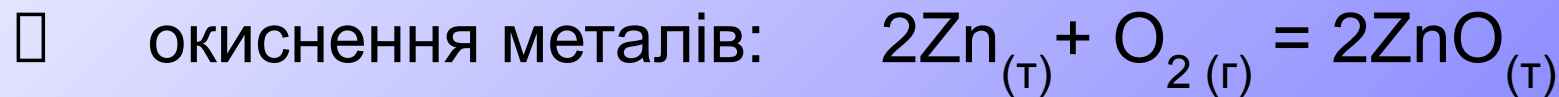
Гетерогенний каталіз: реакція розкладу пероксиду водню прискорюється в результаті додавання твердого MnO_2 .

У технології частіше використовується гетерогенний каталіз.

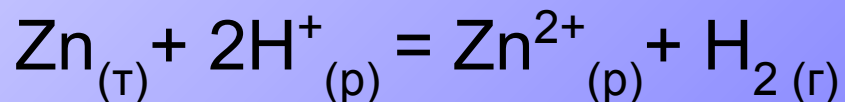
Кінетика реакцій
у гетерогенних системах

Гетерогенні реакції відбуваються на межі поділу

фаз:



□ розчинення металів у кислоті:



Гетерогенна реакція найчастіше включає три стадії:

- підведення реагента до поверхні розділу фаз,
- хімічне перетворення на поверхні,
- відведення продуктів реакції від поверхні.

Швидкість гетерогенної реакції - число

елементарних актів хімічної взаємодії, що відбуваються на

одиниці **поверхні** за **одиницю** часу →

→ чим більша↑ поверхня поділу фаз, тим вища↑

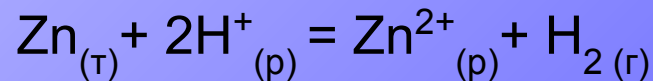
швидкість таких реакцій.

Швидкість гетерогенної реакції пропорційна

концентрації **газоподібної** або **розчиненої** речовини:



$$V = k \cdot C(O_2)$$



$$V = k \cdot C(H^+)^2.$$

Задача. Для реакції $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г})$ розрахувати, у скільки разів збільшиться швидкість реакції, якщо: а) концентрацію **йоду** I_2 збільшити в 10 разів; б) тиск в системі підвищити у 5 разів.

Початкові концентрації **водню** $C_1(\text{H}_2)$ моль/л, **йоду** $C_1(\text{I}_2)$ моль/л \rightarrow

\rightarrow Швидкість реакції відповідно до закону діючих мас: $V_1 = k \cdot C_1(\text{H}_2) \cdot C_1(\text{I}_2)$

а) при збільшенні концентрації $C_1(\text{I}_2)$ у 10 разів його $C_2 = \underline{10} \cdot C_1(\text{I}_2)$,

а швидкість реакції $V_2 = k \cdot C_1(\text{H}_2) \cdot C_2(\text{I}_2) = k \cdot C_1(\text{H}_2) \cdot \underline{10} C_1(\text{I}_2)$

$V_2 / V_1 = k \cdot C_1(\text{H}_2) \cdot 10 C_1(\text{I}_2) / k \cdot C_1(\text{H}_2) \cdot C_1(\text{I}_2) = 10 \rightarrow$ швидкість реакції зросте у 10 разів.

б) концентрації газів пропорційні їх парціальним тискам \rightarrow

З підвищенням тиску в 5 разів у стільки ж разів зростуть концентрації

газоподіних речовин $\rightarrow C_2(\text{H}_2) = \underline{5} \cdot C_1(\text{H}_2)$, $C_2(\text{I}_2) = \underline{5} \cdot C_1(\text{I}_2)$,

$\rightarrow V_2 = k \cdot C_2(\text{H}_2) \cdot C_2(\text{I}_2) = k \cdot \underline{5} \cdot C_1(\text{H}_2) \cdot \underline{5} \cdot C_1(\text{I}_2) = \underline{25} \cdot k \cdot C_1(\text{H}_2) \cdot C_1(\text{I}_2)$

$\rightarrow V_2$ в 25 разів перевищує V_1 , тобто швидкість зросла у 25 разів.

Задача

Розрахувати температурний коефіцієнт реакції γ , швидкість якої при зниженні температури на 40 К зменшилась у 16 разів.

Використаємо правило Вант-Гоффа

$$V_{T_2}/V_{T_1} = \gamma^{(T_2-T_1)/10}$$

$$V_{T_2}/V_{T_1} = 1/16 \rightarrow V_{T_1}/V_{T_2} = 16$$

$$\gamma^{(T_1-T_2)/10} = \gamma^{40/10} = \gamma^4$$

$$16 = \gamma^4$$

Температурний коефіцієнт $\gamma = 2$