

# 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**

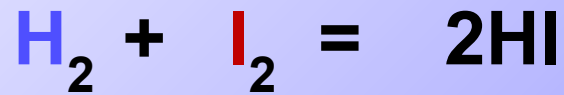
# ***Закон діючих мас***

(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;

$C_{\text{H}_2}$  й  $C_{\text{I}_2}$  - концентрації *водню*  $\text{H}_2$  і *йоду*  $\text{I}_2$ ;

$k$  - коефіцієнт пропорційності –

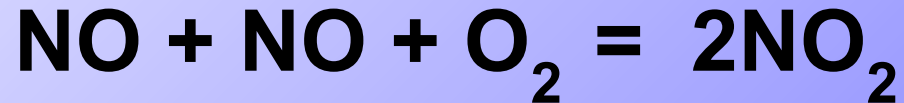
- константа швидкості

□ **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  $t^\circ$**

Для реакції



*швидкість* хімічної реакції прямо пропорційна  
добутку концентрацій реагуючих речовин:

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

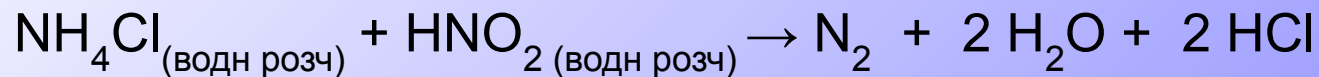
$$V = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

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



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

Порядок реакції за речовиною  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дорівнює 1

Порядок реакції за речовиною  $\text{HNO}_2$  дорівнює 1

Кінетичне рівняння

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

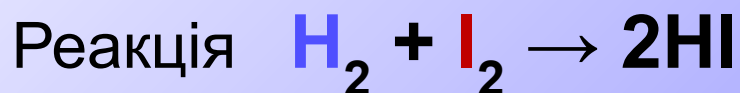
**Число** молекул, які беруть участь в елементарному акті реакції, називають її **молекулярністю** (визначається **механізмом** реакції).

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  $\text{H}_2$ ,
- перший порядок реакції за речовиною  $\text{I}_2$ ,
- загальний порядок реакції дорівнює 2.

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

**Енергія активації.**

# За правилом Вант-Гоффа

(голландський вчений, 1884р.):

з підвищенням температури  $t^{\circ}$  на 10 K *швидкість*  
*гомогенної* реакції збільшується в 2-4 рази:

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

$\gamma$  - *температурний коефіцієнт* реакції (2...4),  
який показує у скільки разів зростає *швидкість*  
реакції з підвищенням  $t^{\circ}$  на 10 K.

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

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

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

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

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

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

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

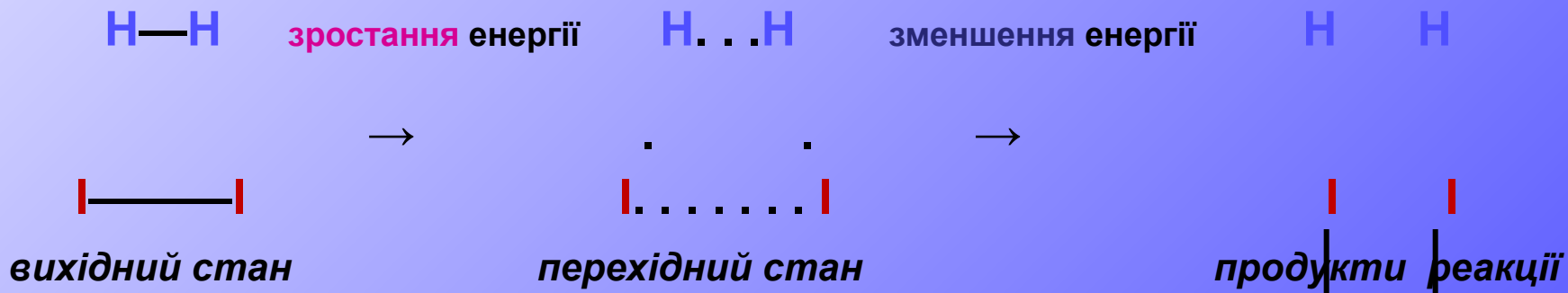
Чому ж більшість молекул при зіткненнях не зазнають хімічного перетворення?

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  $\text{H}_2$  з  $\text{I}_2$  від зіткнення молекул :

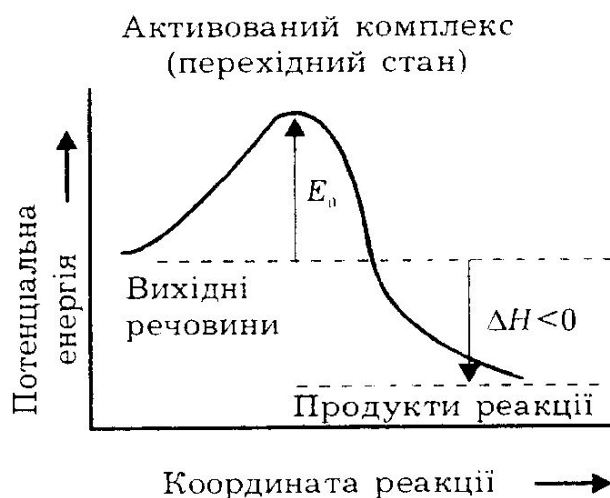
- починають видовжуватися зв'язки  $\text{H—H}$  та  $\text{I—I}$ ;
- з'являтися спочатку *слабкі нові зв'язки*  $\text{H...I}$ ;
- утворюється **перехідний** стан - процес енергетично *більш вигідніший*, ніж повний розрив зв'язків у **вихідних** молекулах;
- завершується побудова *нових зв'язків*  $\text{H—I}$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



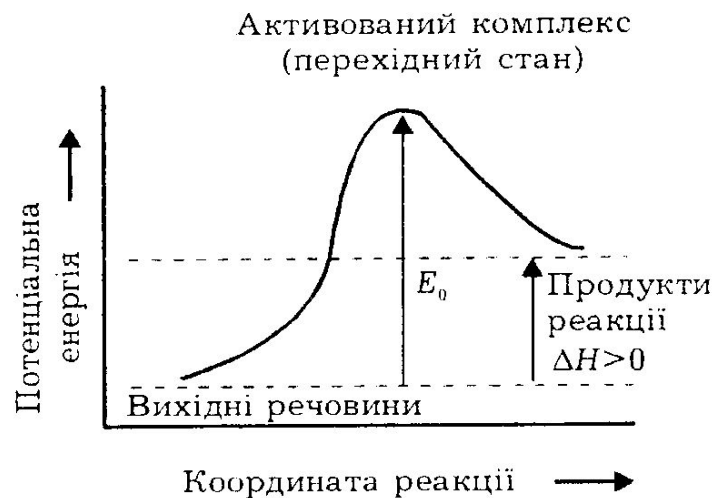
Енергія активації  $E_A$  (**потенціальний** бар'єр реакції) – це *мінімальна* енергія, яка потрібна для **послаблення** зв'язків у **вихідних** молекулах (після чого  $E$  утворення **нових** зв'язків переважає затрати  $E$  для подальшого послаблення **вихідних** зв'язків):

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

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



а



б

Енергетичний профіль реакції — залежність потенціальної енергії від координати екзотермічної (а) 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  $t^\circ$  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  $E_A$ .

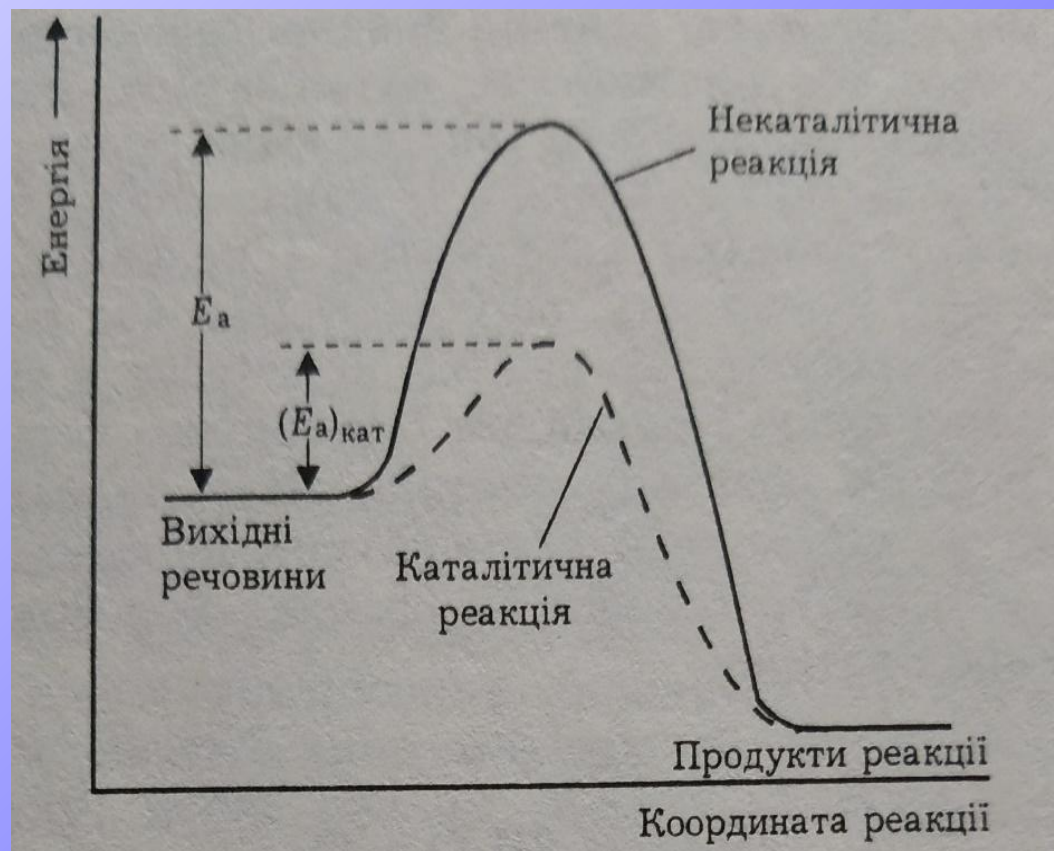
При введенні *каталізатора*  $K$  речовина  $A$  (або  $B$ ) дає з ним нестійку сполуку  $A...K$  :



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  $\text{OH}^-$ .

**Гетерогенний каталіз:** реакція розкладу пероксиду водню прискорюється в результаті додавання твердого  $\text{MnO}_2$ .

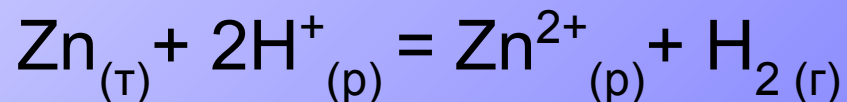
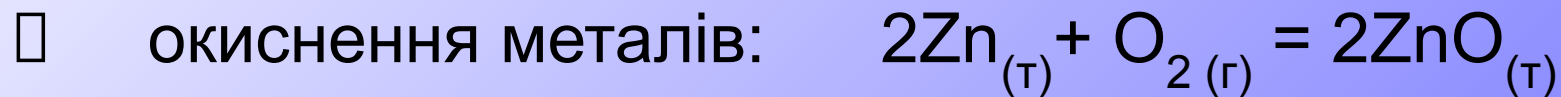
У технології частіше використовується гетерогенний каталіз.

# **Кінетика реакцій**

## ***у гетерогенних системах***

**Гетерогенні** реакції відбуваються на межі поділу

фаз:



**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

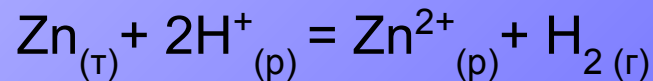
елементарних актів хімічної взаємодії, що відбуваються на  
одиниці **поверхні** за **одиницю** часу →

→ чим більша↑ поверхня поділу фаз, тим вища↑  
**швидкість** таких реакцій.

**Швидкість гетерогенної** реакції пропорційна  
концентрації **газоподібної** або **розчиненої** речовини:



$$V = k \cdot C(\text{O}_2)$$



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

**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**  $\text{I}_2$  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  $\gamma$ , швидкість якої при зниженні температури на 40 K 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  $\gamma = 2$