

Тема 5.

Хімічна кінетика

Хімічна термодинаміка дозволяє передбачити принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції, а також розрахувати рівноважні концентрації реагуючих речовин. Однак цього недостатньо для визначення швидкості і механізму реакції та керування процесом. Тривалість реакції найчастіше не пов'язана із значенням її енергії Гіббса. Наприклад, термодинамічна імовірність реакції



значно вища за імовірність реакції нейтралізації



Але перша реакція за звичайних умов без каталізатора майже не протікає, а друга реакція відбувається практично миттєво. Такі якісні та кількісні змінення процесів, що протікають протягом деякого часу, пояснює хімічна кінетика.

1.1. Загальні поняття

Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм перебігу реакцій.

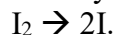
Отже, хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі:

1. визначення **механізму реакції**, тобто встановлення елементарних стадій процесу і послідовності їх протікання;
2. кількісний опис хімічної реакції, а саме: встановлення сурових співвідношень, що дають можливість обчислювати змінення кількості вихідних реагентів і продуктів протягом перебігу реакції.

Як правило, реакція протікає через декілька проміжних стадій, при складанні яких одержують сумарне рівняння реакції, тому **кінетичні рівняння**, які з урахуванням механізму реакції описують залежність швидкості від концентрації речовин, можна одержати лише експериментально. Встановлення механізму спирається на класифікацію реакції за **молекулярністю**,

*що визначається числом молекул, які беруть участь у так званому **елементарному акті** – одиничному акті взаємодії або перетворення частинок, внаслідок чого утворюються нові частинки продуктів реакції чи проміжних сполук.*

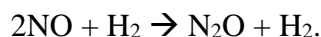
Мономолекулярними називаються реакції, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули. Наприклад:



Бімолекулярні – це такі реакції, елементарний акт у яких здійснюється при змінненні двох молекул:



У **тримолекулярних** реакціях елементарний акт здійснюється при одночасовому зіткненні трьох молекул:



Доведено, що одночасове зіткнення більш, ніж трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні хімічної реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм реакції, що містить певну кількість елементарних актів.

1.2. Швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладання частинок протягом певного часу.

Розглядаючи питання хімічної кінетики, необхідно розрізнявати **гомогенні реакції**, які протікають в одній фазі і відбуваються одночасно в усьому об'ємі системи, і **гетерогенні реакції**, перебіг яких можливий лише на поверхні поділу фаз.

Швидкістю гомогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного об'єму.

Оскільки відношення кількості речовини до одиниці об'єму є концентрація C , то швидкість гомогенної реакції дорівнює зміненню концентрації вихідних сполук чи продуктів реакції протягом часу. Причому, завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за зміненням концентрації здійснюється для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань. Розрізняють середню ϑ і миттєву (або істинну) швидкості реакції. **Середня швидкість** реакції визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$\vartheta = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (20)$$

де C_2 і C_1 – концентрації речовини у кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу. Знак \pm у рівнянні (20) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди додатна, то при використанні ΔC для вихідної речовини, концентрація якої протягом часу зменшується ($C_{2,\text{вих}} < C_{1,\text{вих}}$, $C_{2,\text{вих}} - C_{1,\text{вих}} < 0$), беруть знак мінус. Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрацій одного з продуктів реакції, для якого $C_{2,\text{прод}} > C_{1,\text{прод}}$ і $C_{2,\text{прод}} - C_{1,\text{прод}} > 0$, то відношення $\Delta C / \Delta t$ треба брати із знаком плюс.

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин: деякі реакції протікають миттєво (вибух), інші можуть продовжуватися роками (корозія). На швидкість реакції впливає ще багато чинників: концентрація вихідних реагентів, площа поверхні дотику фаз (для гетерогенних процесів), температура, каталізатор, зовнішні чинники (наприклад, опромінювання).

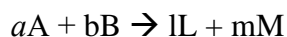
5.2.1. Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів

Будь-яка реакція може здійснюватися тільки за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867 р.) і одержала назву **закону діючих мас**, який був сформульований таким чином:

швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин

у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.

Математичний вираз закону діючих мас для реакції



має вигляд:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b, \quad (23)$$

де квадратні дужки позначають концентрацію, а k – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури. Із рівняння (23) випливає, що при концентраціях $C_A = C_B = 1$ моль/л, константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції. Отже, при постійній температурі константа швидкості має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.

Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки давали значну похибку. Це пов'язано з тим, що для більшості взаємодій сумарне рівняння реакції не відображає дійсного механізму процесу з безліччю проміжних стадій, а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів. Тому показники ступенів у рівнянні (23) не повинні дорівнювати стехіометричним коефіцієнтам. Насправді вони мають формальний характер і визначаються експериментально. При цьому закон діючих мас набуває математичного вигляду, який має назву **кінетичного рівняння**:

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}, \quad (24)$$

де n_A і n_B - частинні порядки реакції за речовинами А і В відповідно, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума $n_A + n_B = n$ є **загальним порядком реакції**, який і характеризує механізм процесу.

Порядок реакції за реагентом – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, в який необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням цього можна уточнити формулювання **закону діючих мас**:

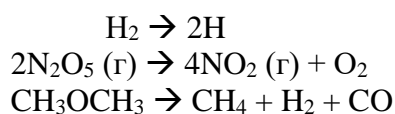
швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють частинним порядкам реакцій за реагентами.

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Якщо **порядок реакції нульовий**, швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин, $v = \text{const}$.

Швидкість реакції **першого порядку** характеризується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = kc \quad (25)$$

і залежить від концентрації лише одного реагента. До таких реакцій належать дисоціація або розкладання молекул:



Дорівнюючи рівняння (21) і (25) і розділяючи перемінні, одержимо:

$$\begin{aligned} kc &= - \frac{dc}{d\tau} \\ \frac{dc}{c} &= -k d\tau. \end{aligned}$$

Рішення даного рівняння за початкових умов $C_{t=0} = C_0$ дає вираз:

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (26)$$

Підставивши (7) у (6), знайдемо

$$V = k C_0 e^{-k\tau}. \quad (27)$$

Як видно, концентрація реагентів і швидкість реакції першого порядку зменшується за експоненціальним законом. Рівняння (27) можна записати у вигляді

$$\ln (C_0/C) = k\tau, \quad (28)$$

звідки константа швидкості реакції

$$k = \frac{\ln (C_0/C)}{\tau}. \quad (29)$$

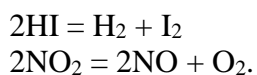
Швидкість реакції **другого порядку** для реагентів А і В підкоряється кінетичному рівнянню

$$\vartheta = k C_A \cdot C_B.$$

Якщо $C_A = C_B = C$, то

$$\vartheta = k \cdot C^2. \quad (31)$$

Другий порядок мають, наприклад, такі реакції:



Із зіставлення рівнянь (21) і (31) одержуємо:

$$\frac{dC}{C^2} = -k d\tau. \quad (32)$$

Розв'язок рівняння (32) для початкової умови $C_{\tau=0} = C_0$ має вигляд

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (33)$$

або

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}, \quad (34)$$

звідки константа реакції

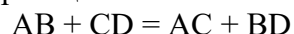
$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (35)$$

Таким чином, одиниці вимірювання константи швидкості залежать від порядку реакції.

5.2.2. Енергія активації

Під час хімічної реакції руйнуються одні молекули та виникають інші, відбувається змінювання хімічних зв'язків і перерозподіл електронної густини. При цьому реакційна система проходить через перехідний стан – так званий **активований комплекс**.

Наприклад, перебіг реакції



можна виразити умовною схемою:



В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але вже послаблені, нові зв'язки намітилися, але ще не утворилися. Час існування комплексу дуже невеликий (10^{-13} с). При його розпаданні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

Умовою елементарного акту хімічної взаємодії є зіткнення частинок. Як доводить молекулярно-кінетична теорія газів і рідин, кількість зіткнень настільки велика, що усі реакції повинні відбуватися миттєво. Однак цього не спостерігається, оскільки не всі зіткнення є **ефективними**, тобто такими, що завершуються хімічною взаємодією.

Для досягнення ефективних зіткнень необхідно, щоб кінетична енергія молекул була не тільки достатньою для послаблення чи розривання старих зв'язків, але і перевищувала енергію відштовхування (енергетичний бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

Внаслідок перерозподілу енергії частина молекул у системі завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією. Ці молекули здатні подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Такі реакційноздатні молекули називаються **активними**.

Енергія переходу речовини у стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною

для перебігу хімічної реакції, називається енергією активації.

Отже, під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом $E_{\text{вих}}$ у енергетичний стан продуктів реакції $E_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції $E_{\text{акт}}$. При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

$$\Delta H = E_{\text{прод}} - E_{\text{вих}}.$$

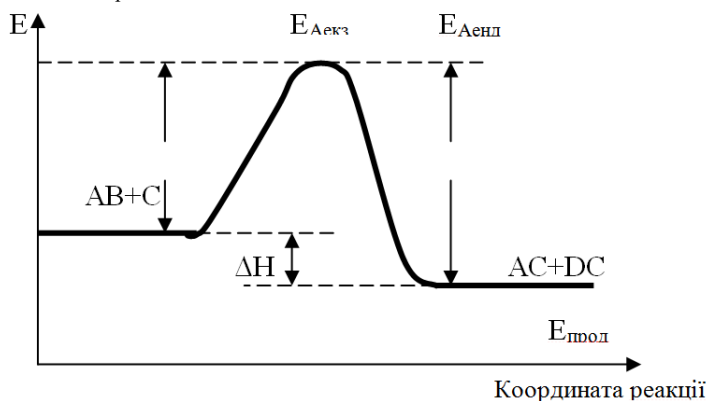


Рисунок 5.1 – Енергетична діаграма ходу реакції з утворенням активованого комплексу ABCD*

Система у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу енергію, ніж у вихідному і кінцевому станах (рис.4).

Як видно з рис. 4, екзотермічні реакції потребують з меншої енергії активації, ніж ендотермічні. Велика енергія активації (тобто високий енергетичний бар'єр) є причиною того, що багато хімічних реакцій при звичайних температурах не протікають, незважаючи на їх принципovu термодинамічну можливість ($\Delta G < 0$). Так, за умов низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоч для реакцій їх окиснення значення ΔG від'ємне.

5.2.3. Вплив температури на швидкість реакції

Підвищення температури зумовлює зростання загальної енергії реакційної системи, а це, в свою чергу, сприяє підвищенню швидкості руху і збільшенню відносного вмісту активних молекул. Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою емпиричного **правила Вант-Гоффа**:

підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (36)$$

де $T_2 - T_1 = \Delta T$ – збільшення температури, V_1 і V_2 – початкова і кінцева швидкість реакції, γ - температурний коефіцієнт швидкості, значення якого для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ($\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$). Для більшості реакцій γ змінюється у межах 2-4.

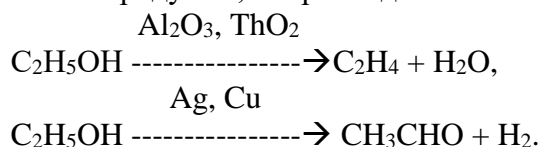
5.2.4. Каталіз

Найбільш потужним засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись. Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталізом**.

Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, а самі при цьому не змінюються, називаються **інгібіторами**.

Важливою властивістю каталізаторів є їх **селективність** (вибірність), тобто здатність спрямовувати взаємодію одних і тих же самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів, наприклад:



1.3. Швидкість гетерогенних реакцій

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз, яка і вважається реакційним простором.

Швидкістю гетерогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площини поверхні фаз.

$$v_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau},$$

де Δv - різниця між кількістю речовини в кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу ($\Delta v = v_2 - v_1$), S – площа поверхні. Необхідно зазначити, що площину поверхні твердого тіла не завжди легко виміряти, тому іноді швидкість гетерогенної реакції відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси чи до одиниці об'єму.

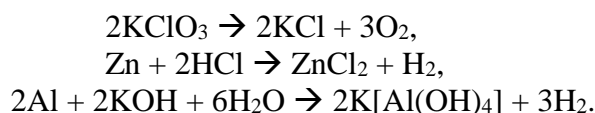
Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площини реакційної поверхні на швидкість реакції.

1.4. Хімічна рівновага

1.4.1. Необоротні і оборотні хімічні реакції

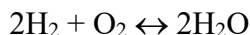
Необоротними називаються хімічні реакції, які відбуваються лише в прямому напрямку до повного витрачання вихідних реагентів.

З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння енергії Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і збільшенням ентропії ($+\Delta S$). Це означає, що енергія Гіббса за будь-яких умов завжди матиме від'ємне значення ($\Delta G < 0$). Приклади необоротних реакцій:

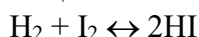


Оборотними називаються реакції, які одночасно відбуваються в прямому і в зворотному напрямках.

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і ентропії ($-\Delta S$) системи, причому ΔG може мати від'ємне значення (переважає ентальпійний фактор) або додатне (при високих температурах, коли переважає ентропійний фактор). Для таких процесів за певних умов можлива пряма чи зворотна реакція. Наприклад, реакція



при температурі 800-1500⁰C протікає в прямому напрямку, а при 3000-4000⁰C – у зворотному. А для реакції



при 300-400⁰C характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку.

1.4.2. Умова хімічної рівноваги

При деякій температурі ентальпійний і ентропійний фактори можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто $\Delta H = T \Delta S$ і $\Delta G = 0$. Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

Хімічною рівновагою називається такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними.

Хімічна рівновага має динамічний характер. Це означає, що швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної. При хімічній рівновазі концентрація (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, які не змінюються протягом часу, називаються **рівноважними концентраціями** (або рівноважними парціальними тисками).

1.4.3. Константа хімічної рівноваги

Для загальної реакції



швидкості прямої (V_1) і зворотної (V_2) реакцій, відповідно до закону діючих мас дорівнюють:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b,$$

$$V_2 = k_2 [\text{L}]^l \cdot [\text{M}]^m.$$

Але у стані хімічної рівноваги $V_1 = V_2$, тому

$$K_1 [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b = k_2 [\text{L}]^l [\text{M}]^m,$$

звідки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{L}]^l \cdot [\text{M}]^m}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}. \quad (41)$$

При даній температурі константи швидкості прямої k_1 і зворотної k_2 реакцій є величинами сталими, тому їх відношення k_1/k_2 теж стала величина, яка позначається великою літерою K і називається константою рівноваги:

$$K_c = \frac{k_1 [L]_l \cdot [M]^m}{k_2 [A]^a \cdot [B]^b} \quad (42)$$

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги для газофазних реакцій з використанням парціальних тисків (p'):

$$K_p = \frac{(p'_L)^l \cdot (p'_M)^m}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} \quad (43)$$

Рівняння (42) і (43) є варіантами математичного виразу **закону діючих мас** для стану рівноваги:

При постійній температурі відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою.

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (44)$$

то за відомим значенням ΔG можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT). \quad (45)$$

Якщо всі реагенти перебувають у газоподібному стані і підпорядковані законам ідеальних газів, то зв'язок між K_c і K_p можна виразити рівнянням

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad (46)$$

де Δv - змінення кількості молів газів внаслідок реакції,

$$\Delta v = (l + m) - (a + b).$$

Як впливає з рівнянь (45) і (46) константа рівноваги залежить від температури. Якщо в (44) підставити вираз енергії Гіббса ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$) і провести перетворення, то одержимо:

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_p,$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R},$$

або

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT) \exp(S^0/R). \quad (46)$$

Із зростанням абсолютного значення ΔH і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

1.4.4. Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу

Стан хімічної рівноваги за постійних умов може зберігатися будь-який час. Проте при змінюванні умов стан рівноваги порушується.

Процес змінювання концентрацій, викликаний порушенням рівноваги, називається зміщенням, або зсувом рівноваги.

Змінювання зовнішніх чинників може по-різному впливати на швидкість прямої та зворотної реакції. Внаслідок цього хімічна рівновага зміщується у той чи інший бік. Якщо відбувається збільшення концентрацій речовин, що стоять у правій частині рівняння реакції, то вважають, що рівновага зміщується вліво, тобто у напрямку прямої реакції. А при збільшенні концентрації речовин, що стоять у лівій частині рівняння реакції, рівновага зміщується вправо, у напрямку зворотної реакції.

Через деякий час у системі знову встановиться рівновага, але вже за інших умов.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначається за **принципом Ле Шател'є** (1882 р.):

Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.

Принцип Ле Шател'є випливає із закону діючих мас. Якщо система перебуває у рівновазі за умов постійної температури, то при зовнішній дії константа рівноваги залишається сталою. Тому будь-яке змінювання рівноважних концентрацій (або парціальних тисків) однієї чи декількох речовин приводить до такого змінювання рівноважних концентрацій (парціальних тисків), яке забезпечує сталість константи рівноваги.

З принципу Ле Шател'є випливає ряд загальних положень:

-- при збільшенні концентрації деякої речовини, що бере участь у рівновазі, рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення;

-- при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;

-- підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а при зниженні тиску – у бік утворення більшої кількості молекул газу; якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінювання тиску не впливає на стан рівноваги;

-- каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Принцип Ле Шательє має велике практичне значення, особливо для хімічної промисловості. Однак він справедливий не тільки для хімічних реакцій, а поширюється на всі системи, що перебувають у стані динамічної рівноваги.