

## ЛЕКЦІЯ 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.

### 5.1 ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

*Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкість і механізм перебігу хімічних реакцій.*

Отже, хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі:

#### 1. Визначення механізму реакції.

*Механізм реакції – це сукупність і послідовність елементарних стадій, через які проходить хімічна реакція від вихідних речовин до продуктів.*

Звичайне рівняння реакції містить інформацію тільки про склад і кількість речовин, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, але не відображає реальних процесів, які відбуваються у дійсності, тобто не описує елементарних стадій.

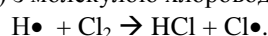
*Елементарні стадії – це проміжні одиничні процеси протягом хімічної реакції, які не можуть бути розділені на простіші акти хімічної взаємодії і які включають зіткнення реагуючих частинок, розрив зв'язків у вихідних сполуках, утворення проміжних продуктів і взаємодію між ними, виникнення нових зв'язків і одержання продуктів реакції.*

Встановлення механізму пов'язано з класифікацією реакцій за молекулярністю.

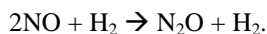
*Молекулярність реакції – це характеристика, яка визначається числом молекул, що беруть участь в елементарній стадії при взаємодії чи перетворенні частинок.*

За молекулярністю розрізняють такі реакції:

- **Мономолекулярні**, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули (ізомерізація, дисоціація тощо), наприклад:  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$ .
- **Бімолекулярні** – такі реакції, елементарний акт в яких здійснюється при змінненні двох частинок (молекул, йонів, радикалів, атомів), наприклад, взаємодія між атомом Гідрогену, який має неспарений електрон (на схемі позначений точкою) з молекулою хлороводню:



- **Тримолекулярні** – в таких реакціях елементарний акт здійснюється при одночасовому зіткненні трьох молекул, наприклад:



Доведено, що одночасне зіткнення більше трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм, який складається з декількох елементарних актів.

## 2. Кількісний опис хімічної реакції за допомогою кінетичного рівняння.

**Кінетичне рівняння** – це математичний вираз, який описує залежність швидкості реакції від концентрації речовин і дає можливість визначати змінення кількостей вихідних реагентів і продуктів реакції протягом перебігу реакції.

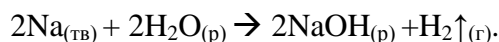
## 5.2 ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладання частинок протягом певного часу. Але взаємодія між частинками може відбуватися тільки при їх безпосередньому контакті, який певним чином визначається особливостями реакційного середовища, або *реакційного простору*. За ознакою фазового складу реакційного простору в хімічній кінетиці розрізняють такі реакції:

- **гомогенні**, які перебігають в одній фазі одночасно по всьому реакційному простору, причому, між речовинами в реакційній системі відсутня межа поділу, наприклад, рідкофазна реакція



- **гетерогенні**, при яких між речовинами в реакційній системі існує поверхня поділу фаз, наприклад



**Швидкістю реакції  $W(\mathcal{Q})$**  називається фізична величина, яка визначається кількістю речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного простору, тобто в одиниці об'єму для гомогенних реакцій чи на одиниці площі реакційної поверхні – для гетерогенних.

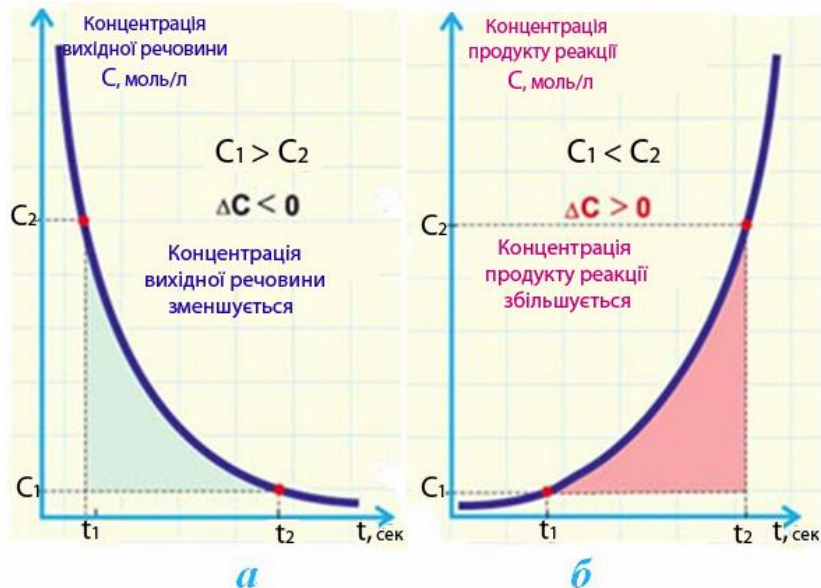
Однак відношення кількості речовини  $\nu$  до одиниці об'єму  $V$  – це молярна концентрація  $C$  ( $C=\nu/V$ ). Тому швидкість гомогенної реакції дорівнює зміненню концентрації вихідних сполук чи продуктів реакції протягом часу. Причому, завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за зміненням концентрації здійснюється для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань.

Розрізняють середню  $\mathcal{Q}$  і миттєву (або істинну) швидкості реакції.

**Середня швидкість** реакції  $\mathcal{Q}_{\text{ср}}$  визначається різницею концентрацій  $\Delta C$  речовини протягом певного часу  $\Delta t$ :

$$\mathcal{Q}_{\text{ср}} = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t,$$

де  $C_2$  і  $C_1$  – концентрації речовини у кінцевий  $\tau_2$  і початковий  $\tau_1$  моменти часу. Знак « $\pm$ » у рівнянні (7.1) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди має додатне значення, то при використанні величини  $\Delta C$  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, кількість якого поступово зростає ( $C_{2,\text{прод}} > C_{1,\text{прод}}$ ,  $C_{2,\text{прод}} - C_{1,\text{прод}} = \Delta C > 0$ ), то відношення  $\Delta C / \Delta t$  треба брати із знаком плюс.



У ході реакції змінюються концентрації реагуючих речовин і відповідно змінюється швидкість реакції. Чим коротший проміжок часу  $\Delta t$ , тим менше змінення концентрацій  $\Delta C$  і тим ближче відношення  $\Delta C/\Delta t$  до **істинної** (або миттєвої) швидкості реакції. Однак концентрації речовин у хімічному процесі змінюються безперервно, тому правильніше говорити не про середню, а про **істинну швидкість реакції**, яка є похідною від концентрації за часом:

$$v_{\text{ист}} = \frac{dC}{dt}$$

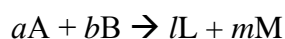
На швидкість реакції впливають різні чинники, у першу чергу – **природа реагуючих речовин**: (деякі реакції перебігають миттєво, інші можуть продовжуватися роками, наприклад, вибух і корозія); **концентрація реагентів**, **площина поверхні дотику фаз** (для гетерогенних процесів), **температура**, **каталізатор**, **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 (1867р.) і одержала назву **закону діючих мас**:

*швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.*

Для реакції між умовиними речовинами А і В з утворенням продуктів L і M, (буквами  $a$ ,  $b$ ,  $l$  и  $m$  позначені коефіцієнти)



математичний вираз закону діючих мас має вигляд:

$$v = k C_A \cdot C_B = k [A]^a \cdot [B]^b, \quad (7.3)$$

де  $C_A=[A]$  і  $C_B=[B]$  – різні варіанти позначення концентрацій вихідних реагентів А і В,  $k$  – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури. Із рівняння (7.3) впливає *фізичний зміст константи швидкості*: при концентраціях вихідних реагентів  $C_A=C_B=1$  моль/л (або за умови  $C_A \cdot C_B=1$ ) константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції. Отже

*при постійній температурі константа швидкості реакції між певними сполуками 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 (7.3) не завжди повинні співпадати з стехіометричними коефіцієнтами. Насправді показники ступенів мають формальний характер і визначаються експериментально. При цьому закон діючих мас набуває математичного вигляду, який має назву *кінетичного рівняння*:

$$\vartheta = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}, \quad (7.4)$$

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.

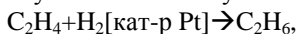
*Порядок реакції за реагентом* – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, в який необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням поняття *порядок реакції* можна уточнити сучасне формулювання *закону діючих мас*:

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

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові.

1. При *нульовому порядку реакції* (рис.7.5) швидкість реакція постійна протягом часу ( $\vartheta=\text{const}$ ) і не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Нульовий порядок характерний для гетерогенних реакцій в тому випадку, коли швидкість дифузії реагентів до поверхні поділу фаз менше, ніж швидкість їх хімічного перетворення. Наприклад, гідрування етилену на платиновому катализаторі

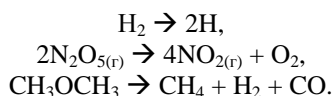


для якого  $n_A+n_B=0$ . При цьому швидкість реакції не залежить від концентрації  $C_2H_4$  і  $H_2$ , а визначається лише зовнішніми умовами і поверхнею катализатору. Тому кінетичне рівняння для цієї реакції має вигляд:  $\vartheta = k[C_2H_4]^0[H_2]^0$ .

2. Швидкість реакцій *першого порядку* відображується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = k \cdot C \quad (7.5)$$

и залежить від концентрації *тільки одного реагенту*. До таких реакцій належить дисоціація і розклад молекул, наприклад:



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

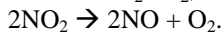
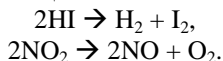
$$\ln(C_0/C) = k\tau,$$

звідки константа швидкості реакцій першого порядку дорівнює:

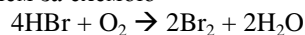
$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau}.$$

Вираз  $\ln(C_0/C)$  безрозмірний, тому константа швидкості реакції першого порядку вимірюється в  $[s^{-1}]$ .

3. *Другий порядок* мають, наприклад, такі реакції:



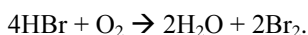
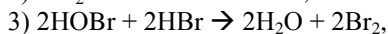
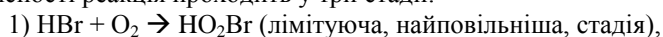
Окиснення бромоводню киснем за схемою



теж є реакцією другого порядку, незважаючи на те, що відповідно до рівняння реакції з однією молекулою кисню взаємодіють чотири молекули бромоводню. Розбіжність між коефіцієнтами в рівнянні реакції і математичним виразом для її швидкості

$$v = k [O_2][HBr]$$

пов'язана з тим, що у дійсності реакція проходить у три стадії:



Перша стадія в розглянутому механізмі – найповільніша, а друга і третя – дуже швидкі, тому вони практично не впливають на тривалість реакції. Отже, швидкість реакції у цілому визначається найповільнішою стадією, яка називається *лімітуючою*. Саме тому взаємодія між  $HBr$  і  $O_2$ , швидкість якої однаково залежить від концентрацій обох реагентів, належить до реакцій другого порядку.

## 5.2.2 ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ

Загальною умовою елементарного акту хімічної взаємодії є зіткнення частинок. Однак не кожне зіткнення реакційно здатних молекул завершується хімічною взаємодією між ними. Для того, щоб реакція почала проходити реально, необхідна *геометрична відповідність між активними центрами частинок*, яка називається *стеричним фактором*. Тобто на початковий момент перебігу реакції впливає взаємна просторова орієнтація частинок, що зіткаються. Найбільшого значення стеричний фактор набуває при взаємодії великих за розміром і громіздких молекул, які особливо часто зустрічаються серед органічних сполук.

Під час хімічної реакції руйнуються одні молекули та утворюються інші, відбувається змінювання хімічних зв'язків і перерозподіл електронної густини. Внаслідок перерозподілу енергії у системі частина молекул – так звані *активні молекули* – завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією реакційної системи.

*Активними називаються молекули, які внаслідок невпорядкованих зіткнень і перерозподілу енергії в системі набувають певного надлишку енергії та стають здатними вступити у хімічну взаємодію*

Як доводить молекулярно-кінетична теорія газів і рідин, кількість зіткнень настільки велика, що усі реакції повинні відбуватися миттєво. Але цього не спостерігається і лише окремі зіткнення завершуються хімічною взаємодією, оскільки не всі частинки мають достатню енергію для подання енергетичного бар'єру.



Спрощена схема перебігу реакції через подання енергетичного бар'єру

Виникнення енергетичного бар'єру зумовлюється необхідністю енергетичних витрат для розриву зв'язків у молекулах вихідних реагентів і відштовхуванням між їх електронними оболонками. Отже, не кожне зіткнення є *ефективним*.

**Ефективні зіткнення** – це такі, при яких енергія молекул є не тільки достатньою для розриву старих зв'язків у молекулах вихідних реагентів, але і перевищує енергію відштовхування (тобто енергетичний бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

При ефективних зіткненнях реакційна система проходить через проміжний стан, який називають *активованим комплексом*.

**Активований комплекс** – це перехідний стан системи при протіканні хімічної реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів ще не розірвані, але вже ослаблені, а нові намітилися, але ще не утворилися.

Наприклад, хід реакції, що описується рівнянням загального вигляду



можна виразити умовною схемою, в якій рисочками позначені існуючі хімічні зв'язки, точками – ті, що розриваються чи починають утворюватися, а буквами ABCD\* – активований комплекс, при запису якого перелічують і відмічають зірочкою всі його складові частини.





– Схема перебігу реакції  $AB+CD \rightarrow AC+BD$  через активований комплекс  $ABC D^*$

Час існування активованого комплексу дуже невеликий (приблизно  $10^{-13}$ с). При його розпаданні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

*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.*

Під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом  $E_{\text{вих}}$  в 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:

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

### 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 емпіричного **правила Вант-Гоффа**:

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

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 \cdot \gamma^{(T_2-T_1)/10},$$

де  $(T_2-T_1) = \Delta T$  – змінення температури,  $\vartheta_1$  і  $\vartheta_2$  – початкова і кінцева швидкість реакції,  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на десять градусів. Значення температурного коефіцієнта для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ( $\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$ ). Для більшості реакцій  $\gamma$  змінюється у межах 2-4.

Якщо перетворити рівняння Вант-Гоффа, поділивши ліву і праву його частини на  $\vartheta_1$ , одержимо рівняння вигляду

$$\vartheta_2 / \vartheta_1 = \gamma^{(T_2-T_1)/10},$$

за допомогою якого легко обчислювати, у скільки разів швидкість реакції  $\vartheta_2$  при температурі  $T_2$  більше (чи менше) швидкості  $\vartheta_1$  при температурі  $T_1$ .

Рівняння зручно використовувати лише для приблизних розрахунків, тому що воно є справедливим за умови не дуже високих температур і невеликого інтервалу температур. Точніше вплив температури на швидкість реакції відображає **рівняння Арреніуса** (1889р.):

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}$$

де  $k$  – константа швидкості реакції,  $E_A$  – енергія активації (для хімічних реакцій  $E_A = 40-400\text{кДж/моль}$ ),  $k_0$  – передекспоненційний множник Арреніуса, пропорційний числу зіткнень між молекулами.

Згідно з рівнянням Арреніуса *константа швидкості зменшується при зростанні енергії активації*. Це рівняння дозволяє обчислювати константи швидкості (і саму швидкість) реакцій при різних температурах.

### 5.3.4 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.*

Раніше каталізом називали будь-яке змінення швидкості реакції під впливом сторонніх речовин, які не витрачалися протягом реакції. Залежно від того, прискорюється чи сповільнюється швидкість, виділяли відповідно позитивний і негативний типи, причому негативні каталізатори називали інгібіторами. Такий поділ і дотепер можна зустріти у літературі, але останнім часом до нього звертаються все рідше.

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

Механізм дії інгібіторів є аналогічним дії каталізаторів – участь у проміжних стадіях процесу, наслідком чого є зниження числа активних молекул реагенту, які забезпечують перебіг реакції. Наприклад, атоми багатьох важких металів (Hg, Cd) в організмі людини реагують з молекулами білків, сповільнюючи життєво важливі біохімічні процеси.

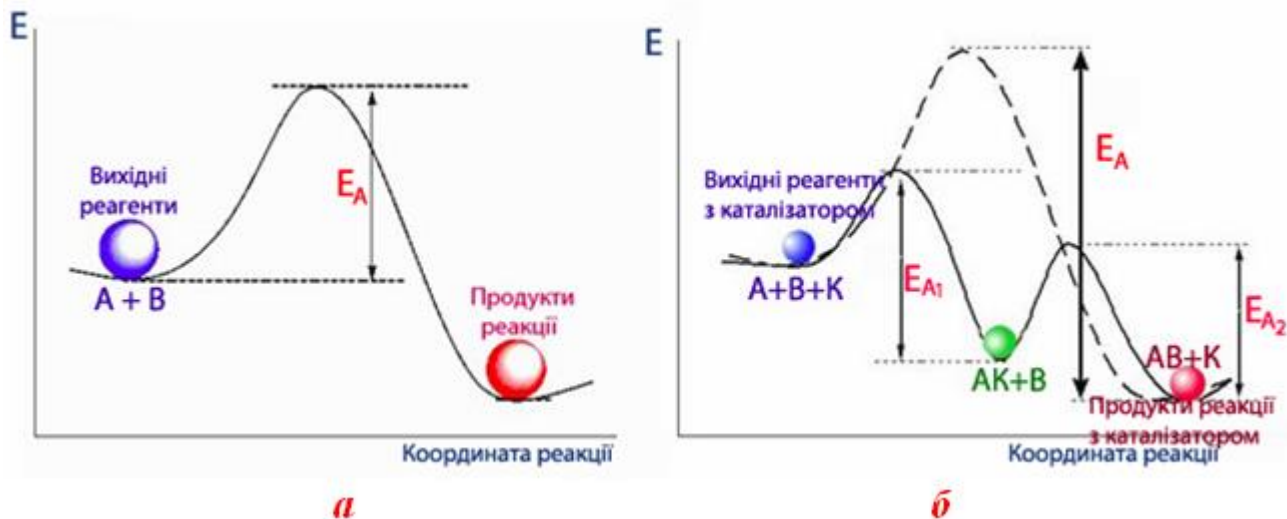
Однак надалі зосередимося тільки на прискорюючому впливі каталізаторів.

Каталізаторам притаманні деякі специфічні особливості. Не піддаючись якісним і кількісним змінням внаслідок реакції, вони зменшують енергію активації, але не впливають при цьому на термодинамічні показники реакції ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) і на константу хімічної рівноваги, рівною мірою збільшуючи швидкість як прямої, так і зворотної реакцій.



Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак достовірно доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який у присутності каталізаторів протікає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованний комплекс з участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізатору, тому енергія активації каталітичної реакції  $E_{A,k}$  нижча за енергію активації некаталітичної реакції  $E_A$ , тобто молекулам реагентів для взаємодії між собою необхідно подолати значно нижчий енергетичний бар'єр.





Енергетична діаграма реакції: а) без каталізатора; б) за наявності каталізатора

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на *гомогенні* і *гетерогенні*.

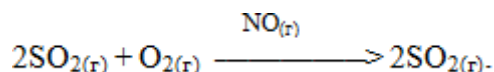
При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). Механізм гомогенного каталізу пояснюється на основі проміжних сполук, які каталізатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації. Наприклад, реакція між умовними реагентами А і В, яка проходить через активований комплекс АВ\* за схемою



у присутності каталізатора протікає через два (чи більше) проміжних стана:



До класичних прикладів гомогенного каталізу можна віднести реакцію окиснення Сульфур (IV) оксиду  $SO_{2(g)}$  киснем  $O_{2(g)}$  у присутності каталізатора  $NO_{(r)}$  при виробництві сульфатної кислоти (рис.7.16):



Типовим прикладом гетерогенного каталізу є процес окиснення Сульфур (IV) оксиду  $SO_{2(g)}$  киснем  $O_{2(g)}$  на поверхні твердого каталізатору  $V_2O_{5(тв)}$  (рис.7.19).

Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає при додаванні невеликих кількостей **проторів** – каталітично неактивних речовин, присутність яких посилює дію каталізаторів. Наприклад, швидкість окиснення  $SO_3$  на каталізаторі  $V_2O_5$  зростає у сотні разів при додаванні проторів – сульфатів лужних металів.

У той же час існують речовини, які погіршують каталітичну активність – **каталітичні отрути**. Так, до каталітичних отрут платинових каталізаторів належать сполуки Сульфуру, Арсену, Меркурію.