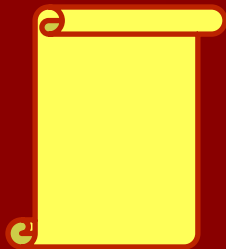


Кінетика хімічних реакцій



ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Загальні поняття
2. Швидкість хімічних реакцій
3. Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів
4. Енергія активації
5. Вплив температури на швидкість реакції
6. Каталіз
7. Особливості гетерогенних реакцій

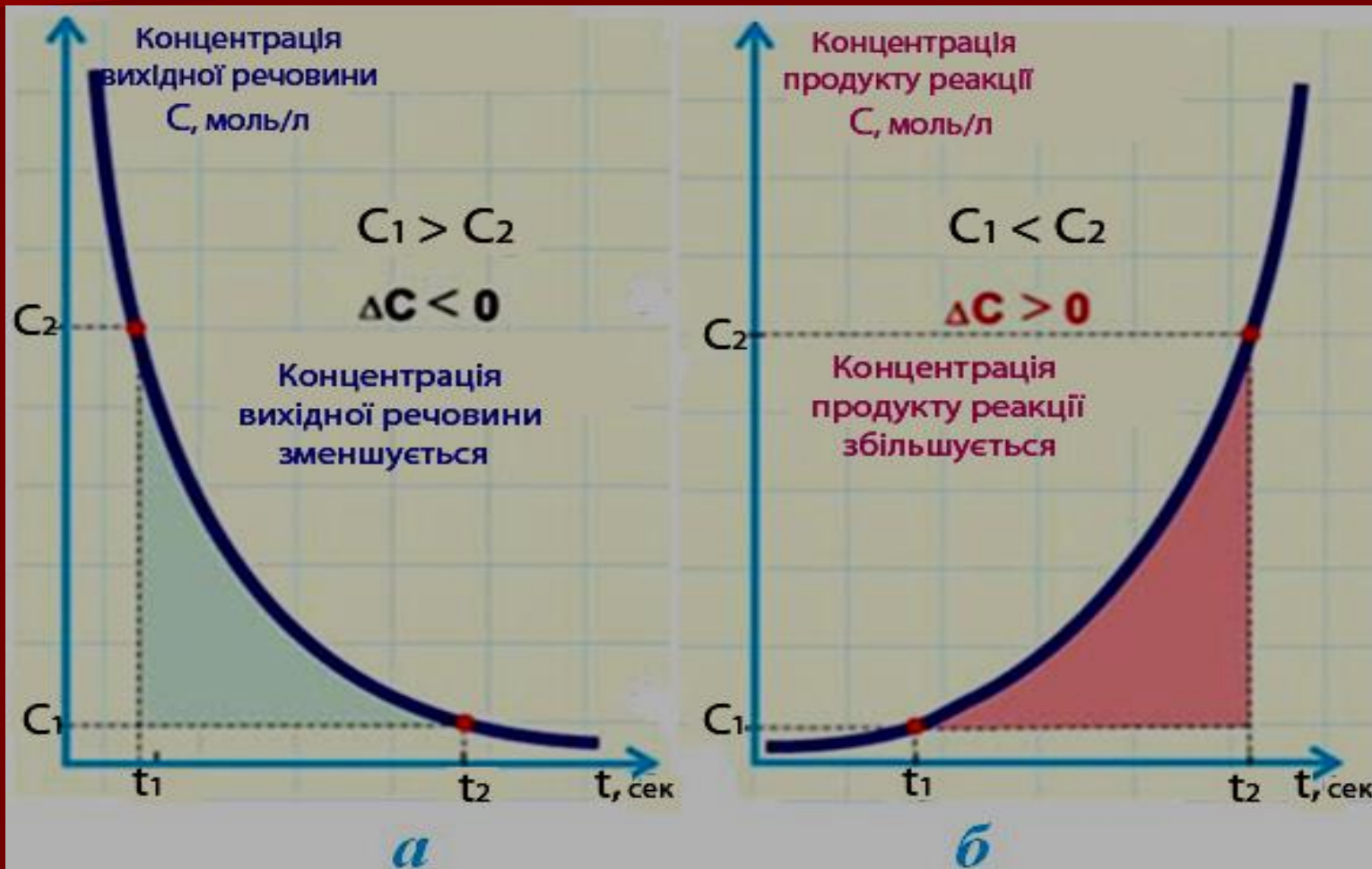
Загальні поняття хімічної кінетики

- **Хімічна кінетика** – це розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм перебігу хімічних реакцій

Задачі:

- визначення механізму реакцій;
- визначення зміни концентрацій реагентів і продуктів протягом часу;
- визначення молекулярності:
 - мономолекулярна ($I_2 \rightarrow 2I$);
 - бімолекулярні ($H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$);
 - тримолекулярна $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2$

Зміна концентрації вихідної речовини (а) і продукту реакції (б) протягом реакції



Швидкість хімічних реакцій



- **Швидкість хімічної реакції** (у випадку гомогенних реакцій) визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу в одиниці об'єму, чи на одиниці поверхні поділу фаз (у випадку гетерогенних реакцій).

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

$$v = \pm \frac{\Delta C}{S \Delta \tau}$$

- Істинна швидкість

$$v = \operatorname{tg} \alpha$$

Фактори, що впливають на швидкість реакції



Природа взаємодіючих речовин



Концентрація



Температура



Наявність чи відсутність каталізатора

3. Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів



Закон діючих мас

(Гульдберг і Вааге, 1867р.)

- При постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Наприклад:



$$v = k \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{O}_2)$$



- **Порядок реакції** – це експериментально визначена величина, що відповідає показнику ступеня, до якого необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість дорівнювала практичній

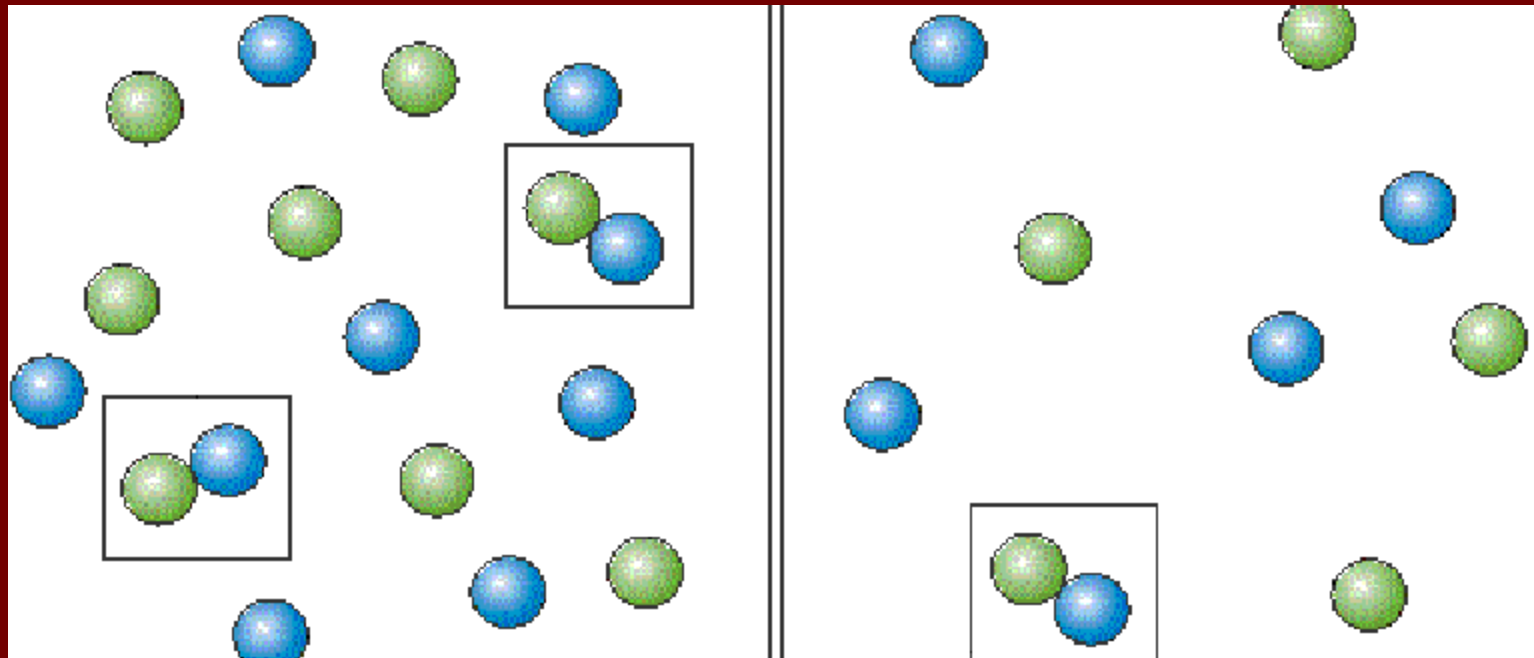
Сучасний математичний вигляд **закону діючих мас** – кінетичне рівняння:

$$\mathfrak{J} = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B},$$

де n_A і n_B – відповідно **частинні порядки реакції за речовинами** A і B, які визначаються експериментально для кожної окремої реакції, а сума $(n_A + n_B) = n$ є **загальним порядком реакції**, який і характеризує механізм процесу.

Для перебігу реакції
необхідно, щоб відбувалися **ефективні**
зіткнення

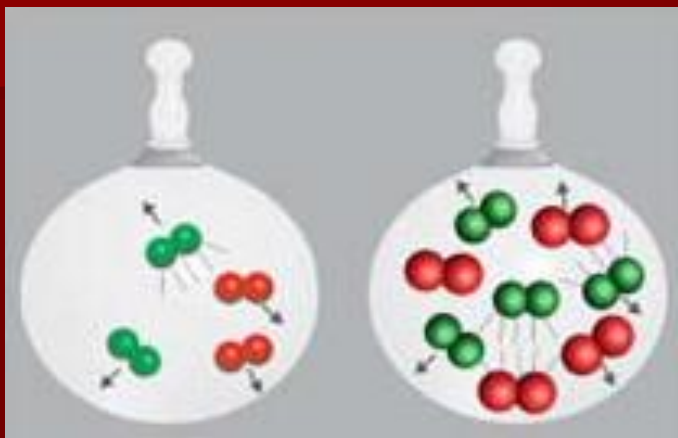
між **активними молекулами** взаємодіючих
речовин



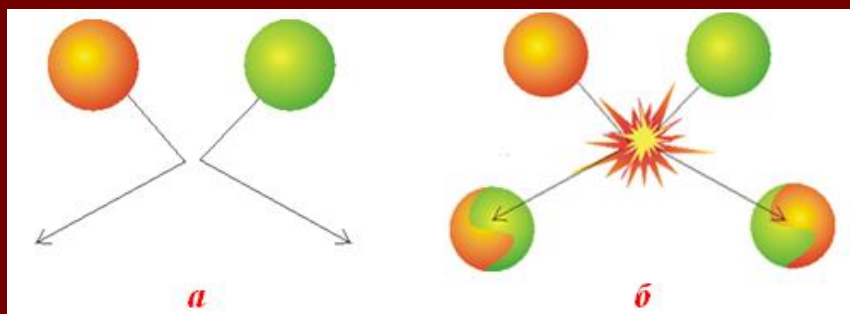
■ **Активні молекули,**
це молекули, які внаслідок неупорядкованих зіткнень і перерозподілу енергії в системі набувають певного надлишку енергії та стають здатними подолати *енергетичний бар'єр*, щоб вступити в хімічну взаємодію.

■ **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.

Умови перебігу хімічних реакцій



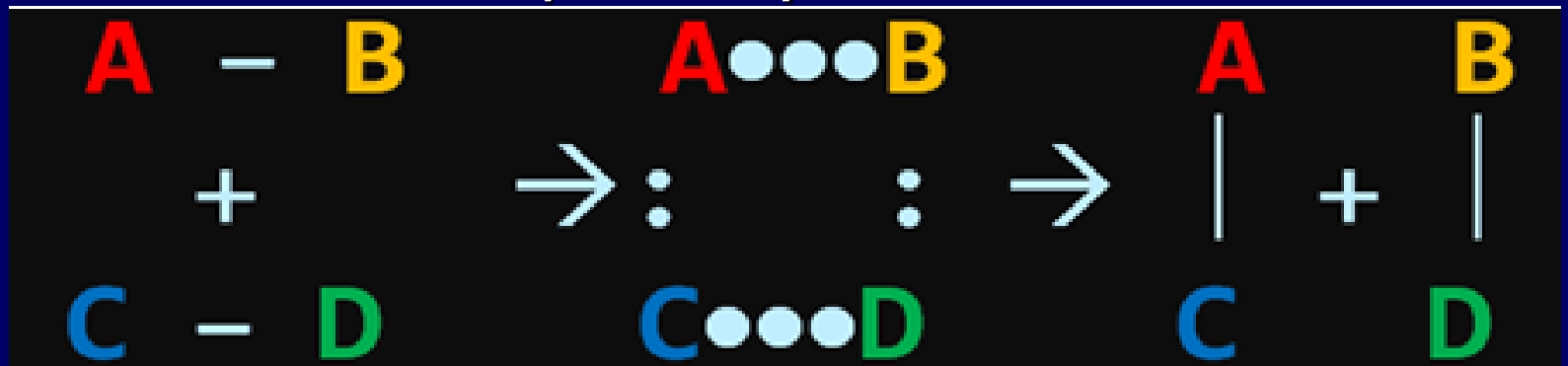
- **1) наявність активних молекул**
- **2) частота зіткнень між частинками ;**
- **3) ефективні зіткнення між частинками під час взаємодії.**



Перебіг реакції



де $ABCD^*$ - активований комплекс
можна виразити умовною схемою:



Вихідні
молекули

Активований
комплекс

Продукти
реакції

ABCD* - активований комплекс
Час існування комплексу (10^{-13} с).

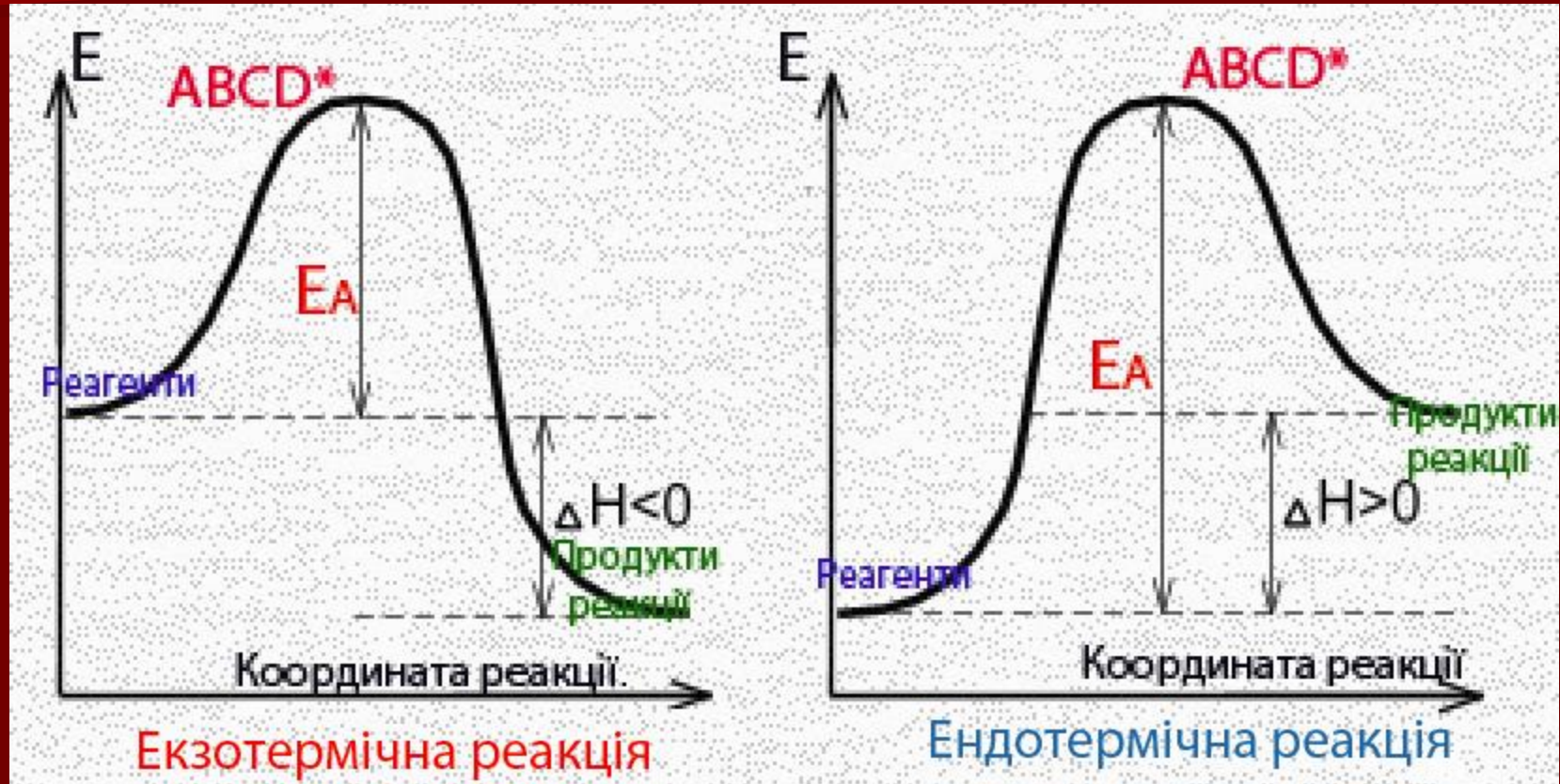
Активований комплекс – це перехідний стан системи під час перебігу хімічної реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів вже послаблені, але ще не розірвані, а нові зв'язки в молекулах продуктів реакції тільки намітилися, але не утворилися

Енергія активації E_a



- Енергія переходу речовин у стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції називається енергією активації

Енергія активації для екзотермічних та ендотермічних реакцій



Залежність швидкості реакції від температури

правило Вант-Гоффа

- ***швидкість збільшується приблизно в 2÷4 рази при підвищенні температури на кожні 10 градусів***

$$v_t = v_0 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$$

Рівняння Арреніуса

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} E_a$$

- Залежність швидкості реакції від температури й енергії активації визначається рівнянням Арреніуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

де, А – множник, E_a – енергія активації, R – універсальна газова стала, T - температура

- Інтегруванням рівняння Арреніуса одержуємо вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними про константи швидкості при двох температурах

$$E_a = \frac{R T_1 T_2 \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{T_2 - T_1}$$

Каталіз

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



Механізм дії каталізатора



Механізм дії каталізатора - зниження енергії активації за рахунок утворень нових проміжних стадій з реагуючими речовинами

Типи каталізаторів

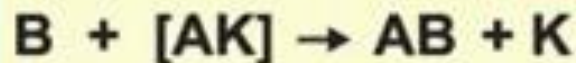
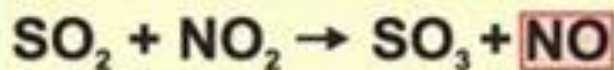
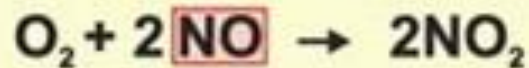
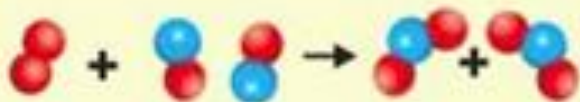
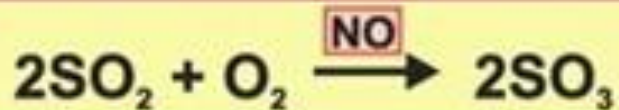


Гомогенні

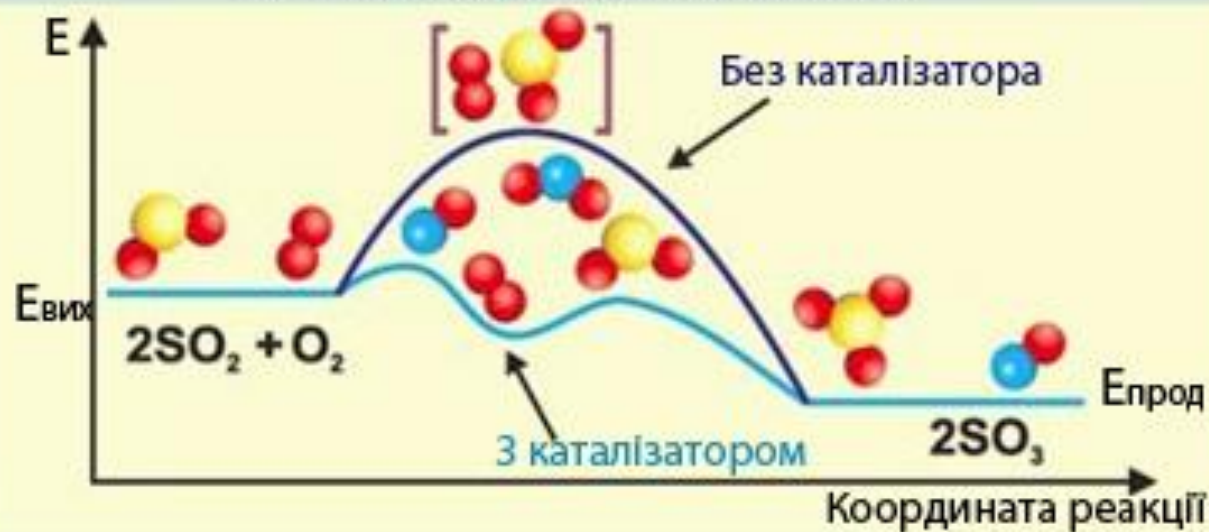


Гетерогенні

ПРИКЛАД ГОМОГЕННОГО КАТАЛІЗА

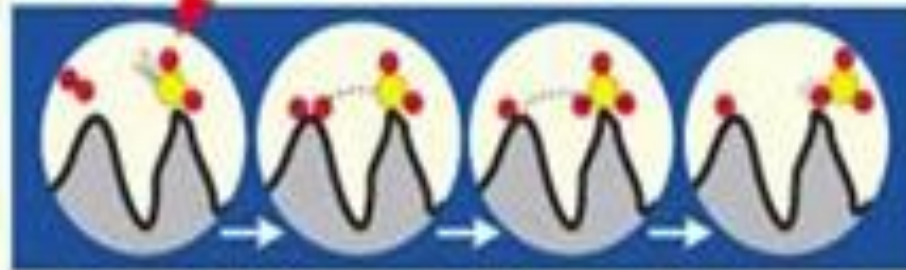
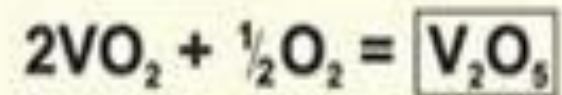
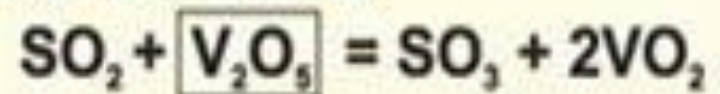
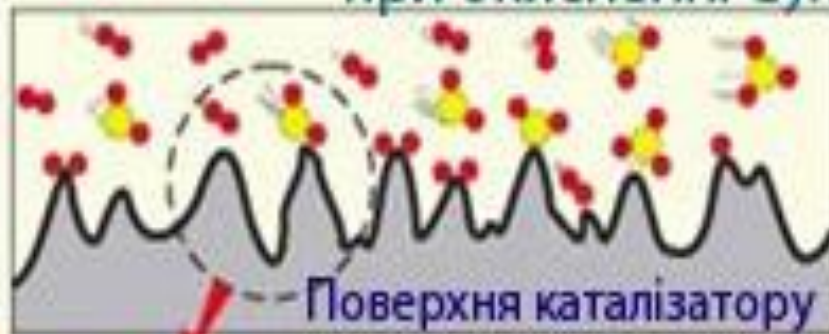


Енергетична діаграма реакції



ПРИКЛАД ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗА

Модель гетерогенного каталізу
при окисненні Сульфур (IV) оксиду

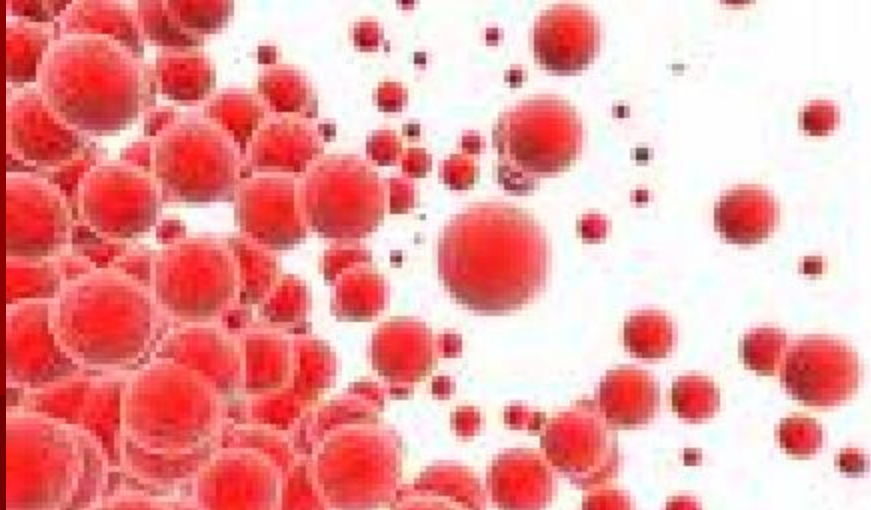


● - атом Оксигену

● - атом Сульфур

●● - Сульфур (IV) оксид

●● - Сульфур (VI) оксид

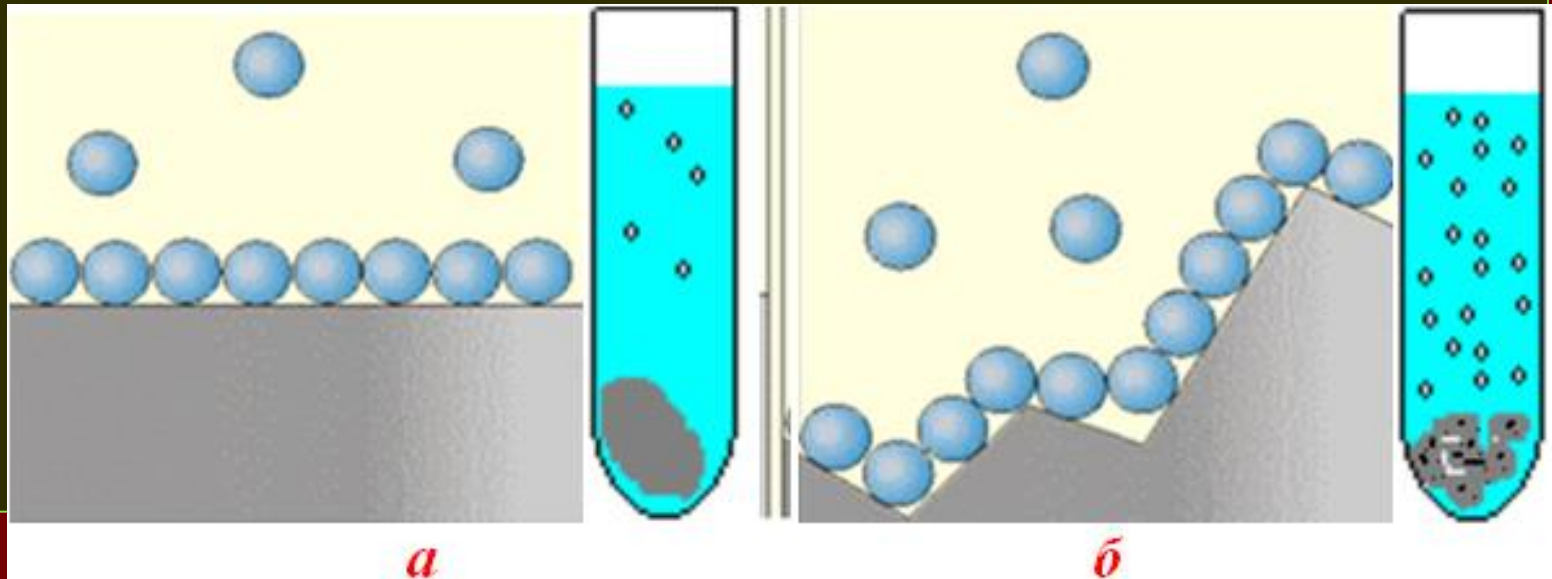


7.

ОСОБЛИВОСТІ
ГЕТЕРОГЕННИ

X

Особливістю гетерогенних реакцій є вплив на неї площини реакційної поверхні: **швидкість гетерогенної реакції прямопропорційна площині поверхні дотику реагентів**



Стадії гетерогенних реакцій

1

**Підведення однієї
реагуючої речовини до
поверхні
іншої;**

2

**Хімічна взаємодія на
поверхні;**

3

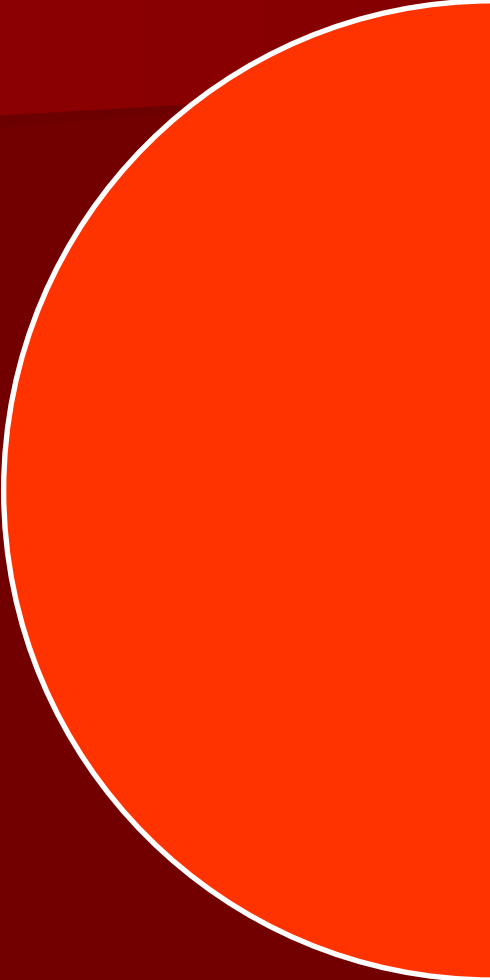
**Відведення продукту
від поверхні.**



***Повільніша
стадія, яка
визначає
швидкість
реакції,
називається
лімітуючою.***



Якщо швидкість дифузії нижча, ніж швидкість хімічної взаємодії, то лімітуючою стадією є дифузія. В такому випадку говорять, що має місце дифузійний контроль.



Коли швидкість
дифузії достатньо
висока, то
спостерігається
кінетичний контроль,
при якому процес
лімітується власне
хімічною реакцією.



ХІМІЧНА РІВНОВАГА



1. Необоротні та оборотні реакції



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

ОЗНАКИ НЕОБОРОТНИХ РЕАКЦІЙ



Утворення малодисоційованої сполуки



Поява газу



Виділення енергії



Випадіння осаду

Cu(OH)_2

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

Наприклад, реакції



за певних умов можуть проходити переважно у прямому чи зворотньому напрямках.

Хімічна рівновага



- **Хімічною рівновагою** називається такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними, а швидкості прямої та зворотної реакцій є однаковими.



*Термодинамічною умовою
рівноваги є*

рівноважування двох
протилежних тенденцій у
системі – ентальпійного і
ентропійного факторів,

тобто $\Delta H = T \Delta S$ і
 $\Delta G = 0$.



Динамічний характер
хімічної рівноваги полягає в тому, що
незважаючи на **незмінність**
концентрації кожної речовини в
системі, відбувається перебіг **прямої**
та зворотної реакцій, але з
однаковими швидкостями.

- У стані хімічної рівноваги концентрації всіх речовин в системі не змінюються, вони називаються **рівноважними концентраціями** і позначаються так:

$$[\text{NO}_2]_{\text{рівн}} = c_{\text{рівн}}(\text{NO}_2),$$

або просто $[\text{NO}_2]$

ЗАКОН 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 і називається константою рівноваги.

Константа хімічної рівноваги

■ Реакція відбувається за рівнянням:



$$v_{\text{прям}} = v_{\text{зворот}}$$

$$\vec{v}_{\text{прям}} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B;$$

$$\vec{v}_{\text{зворот}} = k_2 \cdot C_D \cdot C_E$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

K – константа рівноваги

$$\Delta G_0 = -RT \ln K$$

Зміщення рівноваги

- **Принцип Ле-Шательє:**

Якщо на систему, що знаходиться в стані рівноваги подіяти зовнішнім фактором, то рівновага зміститься в бік тієї реакції, яка зменшить вказану дію.

- **Вплив концентрацій** реагуючих речовин та продуктів реакції
- **Вплив температури**
- **Вплив тиску** на газоподібні системи
 - Вплив каталізатора



Увеличение $[N_2]$ и $[H_2]$

$$V_{\text{пр}} > V_{\text{обр}} \rightarrow$$



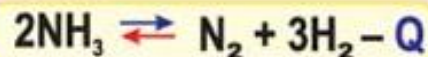
Увеличение $[NH_3]$

$$\leftarrow V_{\text{пр}} < V_{\text{обр}}$$

Температура T



$+Q$ — экзотермический процесс



$-Q$ — эндотермический процесс

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса

