Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії

Фізична хімія

Лекція 13
Кінетика і механізм хімічних реакцій

Харків 2022

ЗМІСТ

1. Головні визначення
2. Принципи класифікації хімічних реакцій
3. Особливості перебігу
4. Чинники впливу
5. Постулати
6. Молекулярність і порядок реакції
7. Вплив температури
8. Правило Вант-Гоффа

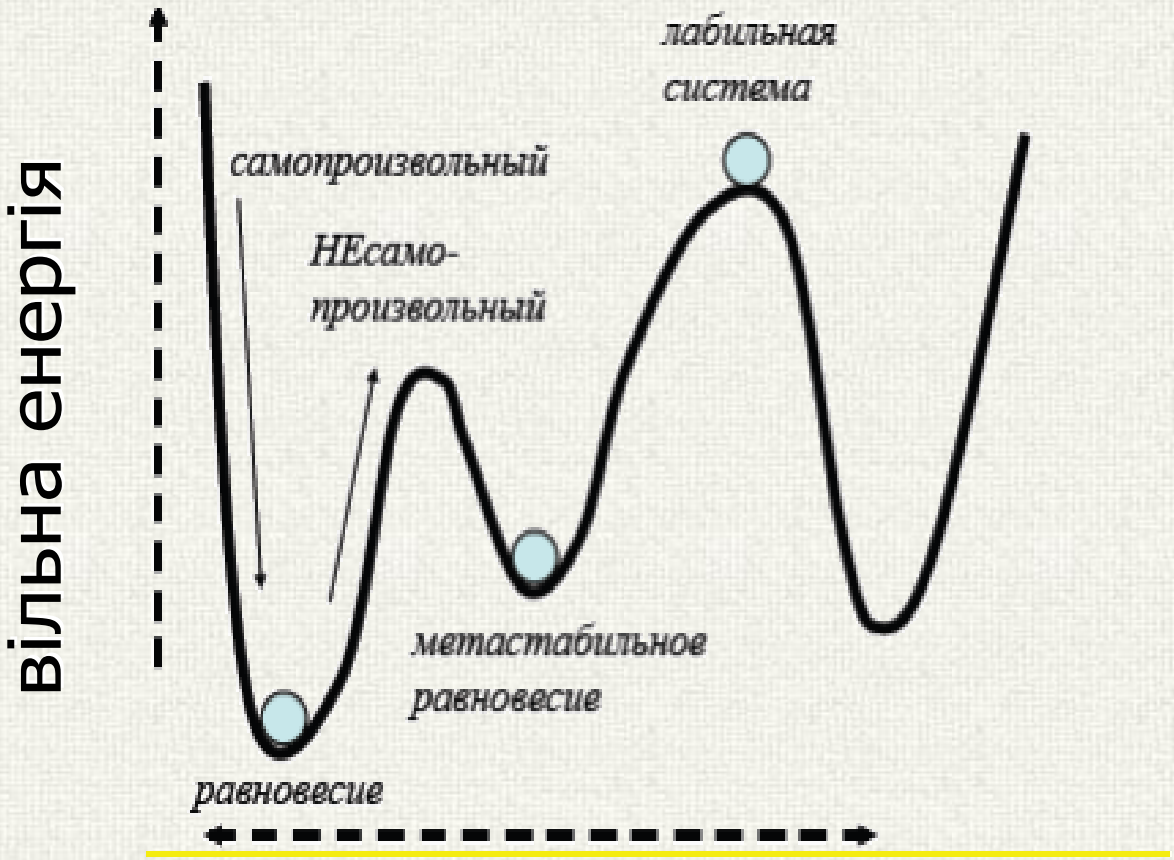
Головні визначення

Імовірність і реальність

Розділи фізичної хімії	**Імовірність реакції**	**Час**	**Шлях реакції**	**Величини**
Термоди-наміка	Чи можлива взагалі	Нескінченність (не залежить)	Не впливає, рівновага (не залежить)	Вільна енергія
Кінетика	Якщо імовірна: як швидко перебігає	10^{-9}с – 10^{3} років (зазвичай – секунди та години)	Як саме перебігає? (перехід до рівноваги, механізм)	Швидкість реакції

Хімічна кінетика: «звичайні параметри» - T, p, V, c, hv,.. але
-**чинник часу**
-**механізм перебігу** («шлях», каталізатор,..)
-вільна енергія не знаходиться у прямому зв'язку зі швидкістю реакції

Напрямок перебігу процесів



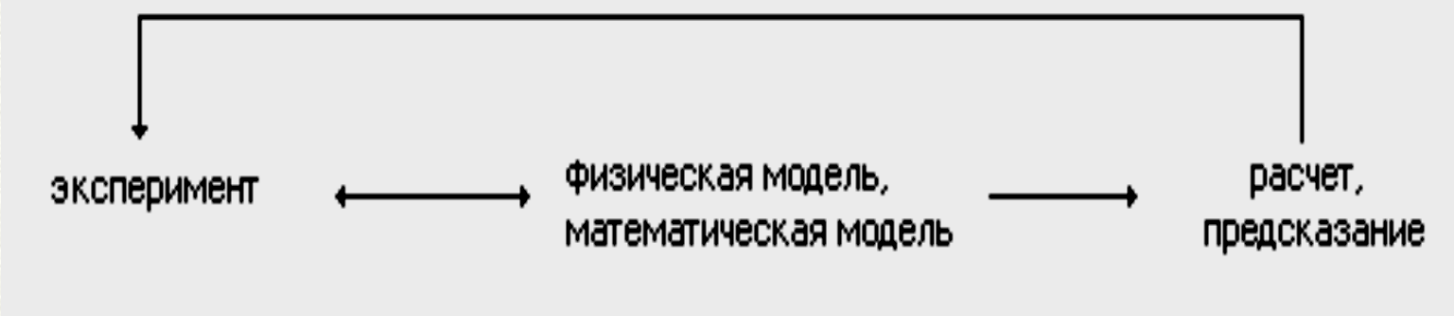
Визначення

- ***Предметом*** розділу ***Кінетика хімічних реакцій***

  є встановлення механізму і швидкості перебігу самодовільних реакцій.

  Розділ складається з двох частин :

- ***Формальна кінетика*** дозволяє кількісно описувати перебіг хімічного процесу у часі в залежності від концентрації та фазового складу, а не природи конкретних речовин та механізму самої реакції
- ***Молекулярна кінетика*** – вчення про механізм хімічної взаємодії.



Типи реакцій

1. • **Гомогенні** (*~ концентрація*)
   - – газ, розчин, розплав, ...
   - – різний порядок, молекулярність
   - – складні реакції
   - • паралельні, спряжені, ...
   - • послідовні
   - • оборотні
   - • (комбінації (цикл Креббса, ...))
   - – каталіз, автокаталіз, інгібіювання
   - – фотохімічні, ланцюгові
2. • **Гетерогені** (*~ межа/площа розділу*)
   - – гетерофазні
   - • каталіз
   - • осад в розчині, ...
   - – твердофазові
3. • **Електрохімічні (***електродний потенціал***)**

Хімічная кінетика

- Природа речовин
- Концентрація
- Температура
- Тиск
- Каталізатор

Закон діючих мас

Закон Вант-Гоффа
Теорія активованого комплекса

Класифікація реакцій за напрямком

Хімічні реакції

Необоротні

Тільки пряма реакція

→

реактанти перетворюються на продукти реакції, а продукти *не можна* конвертувати зворотньо в реактанти

Оборотні

Пряма та зворотня реакції перебігають в обох напрямах

↔

реактанти перетворюються на продукти реакції, як і продукти реакції - в реактанти

Класифікація реакцій за агрегатним станом

Хімічні реакції

Гомогенні
перебігають в **однорідних** середовищах
(газові суміші або розчини)

Гетерогенні
перебігають в **неоднорідних** середовищах між
речовинами в різних станах

Швидкість хімічних реакцій

Швидкість реакції

- **Середня** – кінцева зміна концентрації $c_2 - c_1$ за кінцевий проміжок часу $t_2 - t_1$

$$V_{середн} = \pm(c_2 - c_1)/(t_2 - t_1)$$

- **Істинна (миттєва)** – дотична до кривої зміни концентрації (реактантів або продуктів) від часу.

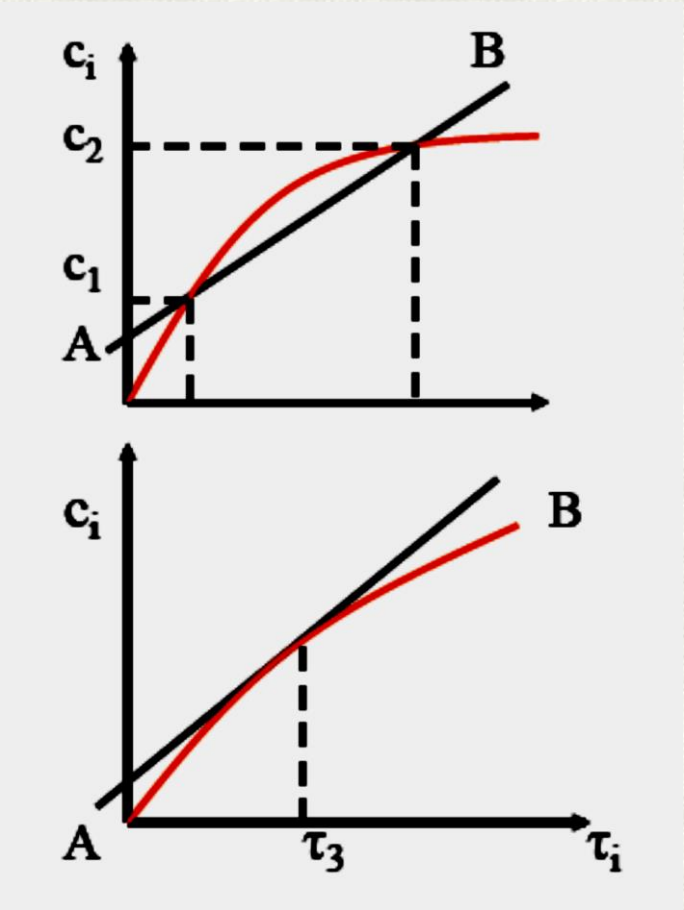
При фіксованій температурі **істинна** швидкість гомогенної реакції V_i визначається зменшенням або зростанням концентрації реагента dC_i за нескінченно малий термін часу $d\tau$:

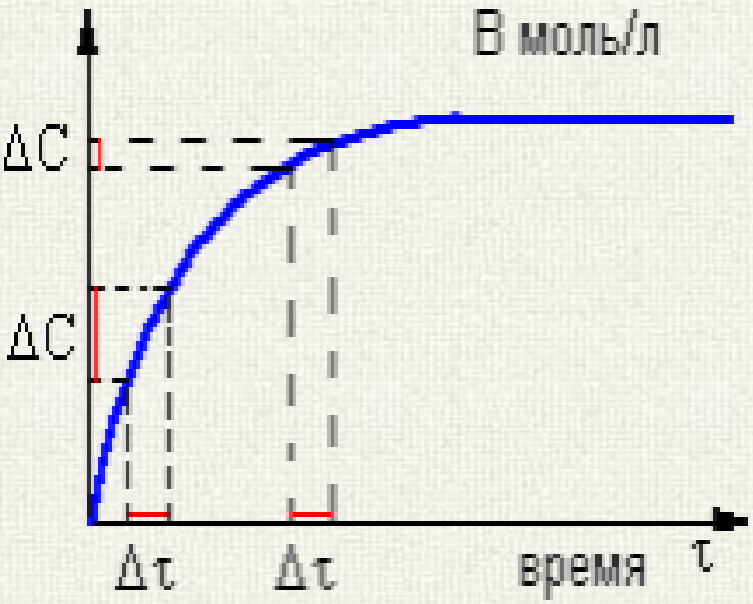
$$V_i = \pm dc_i / d\tau$$

Наприклад, для реакції **N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)**:

$$V_i = - dc(N_2) / d\tau = - (1/3)\ dc(H_2) / d\tau = (1/2)\ dc(NH_3) / d\tau$$

Визначення швидкості реакції





Швидкість деяких перетворень

Процеси	Час, с
Фізичні	
Зіткнення молекул у рідині	$10^{-13} – 10^{-14}$
Коливальна релаксація	$10^{-12} – 10^{-13}$
Коливання атомів у молекулі	$10-^{12} – 10^{-13}$
Обертання молекул	$10-^{10} – 10^{-12}$
Хімічні	
Пряма дисоціація	$10^{-13} – 10^{-14}$
Окремі стадії фотосинтезу	$10^{-11} – 10^{-12}$
Переддисоціація	$10^{-9} – 10^{-11}$

Чинники впливу на швидкість реакції

Чинники впливу на швидкість реакції

Природа взаємодіючих речовин

Концентрація

Температура

Наявність чи відсутність каталізатора

Чинники впливу на швидкість реакції

- Природа реагентів
- Фізичний стан (фази реагентів)
- Концентрація (для гомогенних)
- Тиск (для реакцій в газовій фазі)
- Температура
- Наявність каталізаторів
- Площа поверхні (для гетерогенних реакцій) - питома та істинна

Природа реагентів

- В залежності від природи реагентів швидкості хімічних перетворень суттєво різняться:
  - Кислотно-основні реакції, утворення солей, реакції іонного обміну перебігають **дуже швидко**;
  - Коли відбувається утворення ковалентного зв’язку між атомами або формування молекул великих розмірів, то реакції перебігають **дуже повільно**;
  - **Природа і міцність зв’язків** в молекулах реактантів суттєво впливає на швидкість їх перетворення у продукти реакції.

Природа реагентів: приклади

1. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ (Cl–Cl – **одинарний зв'язок**) v_1

2. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$(O=O – **подвійний зв'язок**) v_2

3. $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ (N≡N – **потрійний зв'язок**) v_3

$$v_1 > v_2 > v_3$$

Фізичний стан (тверде, рідина або газ)

- Коли реактанти знаходяться ***в одній фазі***, як у водних розчинах, теплові блукання ведуть до їх контакту.
- Коли реагенти знаходяться ***у різних фазах***, реакція обмежується міжфазовою межею:
  - **Реакція перебігає тільки в зоні контакту,** у випадку контакту рідини та газу - тільки на поверхні рідини.
- **Гомогенні реакції перебігають швидше гетерогенних**.

Концентрація : передмова

- **Закон діючих мас**: *швидкість хімічної реакції пропорційна концентрації реактантів і продуктів реакції.*
- Це дає підстави для контролю швидкості реакції за рахунок зміни концентрації реактантів
- В загальному вигляді для реакції

$$aA + bB + \ldots \rightarrow$$

рівняння для швидкості має вигляд

$$v = k(c_A)^a(c_B)^b \ldots ,$$

де c_A, c_B – концентрації реактантів, моль·л$^{-1}$;

k – константа швидкості, що залежить від природи реактанта і температури;

a, b – показники ступенів, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Кінетичне рівняння - закон діючих мас для елементарних стадій

Закон діючих мас

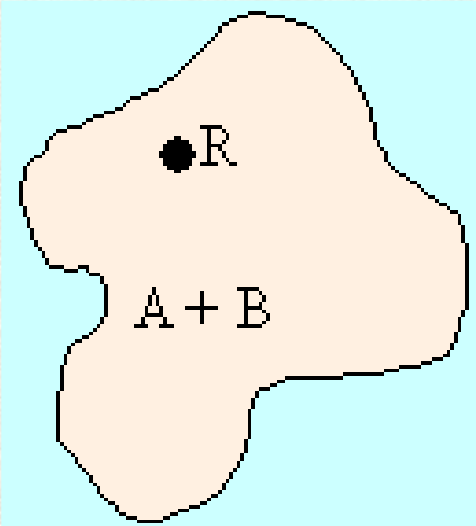
Норвезькі фізико-хіміки
Като Максиміліан Гульдберг
(1836 - 1902) ,
і Петер Вааге (1833 - 1900)

Головний постулат хімічної кінетики : витоки

- Реакція відбувається в деякій точці R через зіткнення.
- [ ]- молярні концентрації
- Імовірність знаходження A в точці R дорівнює $\omega_A = \alpha[A]$.
- Імовірність знаходження B в точці R $\omega_B = \beta[B]$,
- Імовірність одночасної присутності реактантів A і B в точці зіткнення

$$\omega_A \cdot \omega_B = \alpha[A] \cdot \beta[B].$$

- Тільки частина зіткнень веде до реакції
- $V_{AB} = \gamma \cdot \alpha[A] \cdot \beta[B] = \gamma\alpha\beta[A][B]$.
- $\gamma \cdot \alpha \cdot \beta = k, \quad \longrightarrow \quad V_{AB} = k\,[A]\,[B]$



Головний постулат хімічної кінетики

К.Гульдберг-П.Вааге, 1867 р. ***закон діючих мас*** :

$$v = k(c_A)^a(c_B)^b$$

«Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам цих речовин в рівнянні хімічної реакції».

Фізичний зміст константи швидкості можна встановити, якщо прийняти всі концентрації рівними 1моль/літр. Тоді **v = k,** тобто ***константа швидкості хімічної реакції дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин, рівних одиниці***.

Константа швидкості, як і швидкість, залежить від природи реактантів, температури, наявності каталізатора, але **не залежить від концентрації.**

Вплив концентрації (для газоподібного і рідкого стану речовин)

1. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $\quad v_1 = k_1 c(H_2) c(Cl_2)$

2. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ $\quad v_2 = k_2 c^2(H_2) c(O_2)$

3. $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ $\quad v_3 = k_3 c^3(H_2) c(N_2)$

- **Порядок реакції *p*** є сумою показників концентрацій у кінетичному рівнянні

$$p_1 = 2;\ p_2 = 3;\ p_3 = 4$$

Тиск (виключно для реакцій у газовій фазі)

- ***рівняння Менделєєва-Клапейрона***

$$P \cdot V = m \cdot R \cdot T / M,$$

з урахуванням :

c – концентрація, $c = m/M \cdot V = n/V$ *маємо:*

$$P = c \cdot R \cdot T$$

$$P \sim c$$

Кінетичні рівняння реакцій, в яких враховано тиск (P)

1. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

$v_1 = k'_1 p(H_2) p(Cl_2)$ $\quad v_1 \sim P^2$ $\quad k'_1 = k_1/(RT)$

2. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2$

$v_2 = k'_2 p^2(H_2) p(O_2)$ $\quad v_2 \sim P^3$ $\quad k'_2 = k_2/(R^2T^2)$

3. $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$

$v_3 = k'_3 p^3(H_2)\, p(N_2)$ $\quad v_3 \sim P^4$ $\quad k'_3 = k_3/(R^3T^3)$

Визначення

- ***Молекулярність реакції*** – мінімальна кількість молекул, що беруть участь у хімічному процесі

Мономолекулярна: $N_2O_5 = N_2O_4 + ½ O_2$

Бімолекулярна $H_2+I_2= 2HI$

Тримолекулярна $2NO + H_2 = N_2O+ H_2O$

- ***Порядок реакції*** **.** Якщо реакція перебігає через декілька послідовних гомо- або гетерогенних елементарних стадій, то замість "молекулярності" застосовують ***формальний показник при концентрації компонентів*** **– порядок реакції**
- PS *молекулярність* – ціле число, *порядок реакції* – може бути дробовим;
- молекулярність < 3, порядок реакції – може бути >3

Розбіжності порядку і молекулярності реакцій: приклади

Порядок і молекулярність збігаються лише для простих одно-стадійних реакцій.

Причини розбіжності порядку і молекулярності:

1. Сталість концентрації одного або декількох учасників реакції. Наприклад, у реакції омилення етеру

$$C_2H_5COOCH_3 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COOH$$

концентрація води практично стала (обмежується низькою розчинністю води в етері), тому швидкість реакції :

$$v = k \cdot c(\text{етеру}) \cdot c(\text{води}) = k \cdot c(\text{етеру}).$$

Реакція бімолекулярна, але першого порядку.

Розбіжності порядку і молекулярності реакцій: приклади

- 2. Ступінчастий (багатостадійний) характер реакції. Наприклад, реакція хлорування

  $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ складається з двох стадій:

  1) $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$,

  2) $NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$.
- Перша стадія відбувається швидко, друга повільна і лімітує загальний процес. Сумарна швидкість залежить лише від швидкості повільної стадії і надається рівнянням

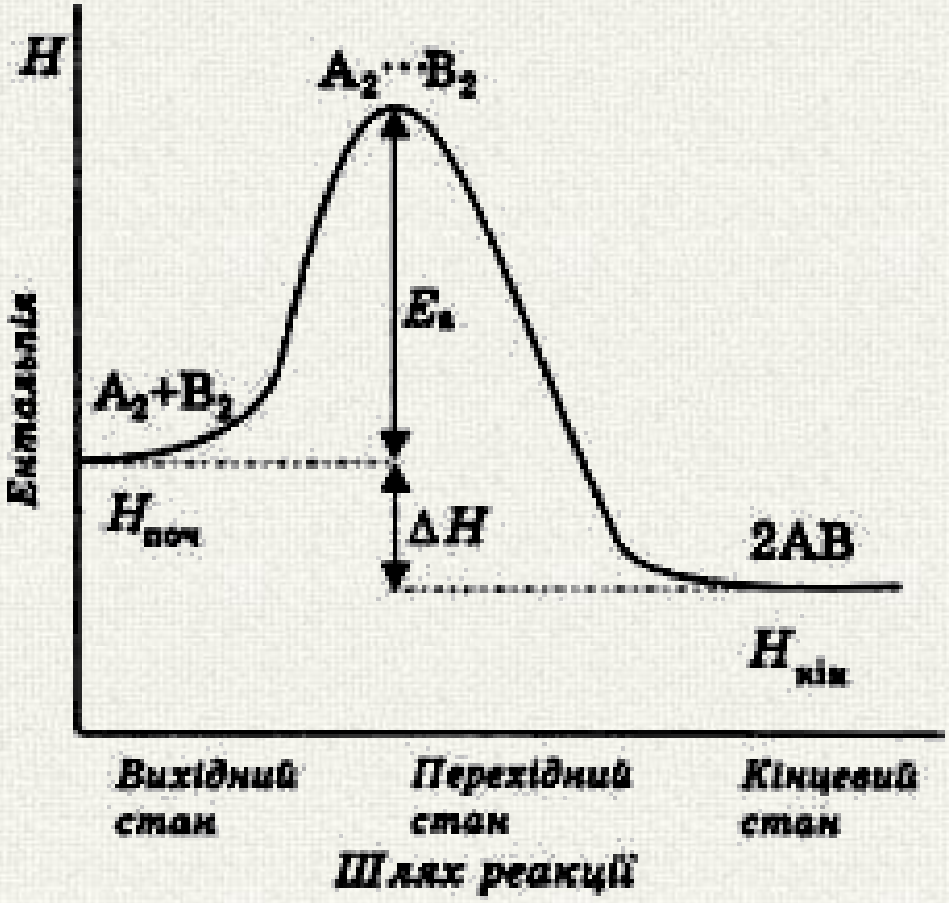
$$v = k \cdot c(NOCl_2) \cdot c(NO)$$

- *Реакція тримолекулярна, але другого порядку.*

Вплив температури: визначення

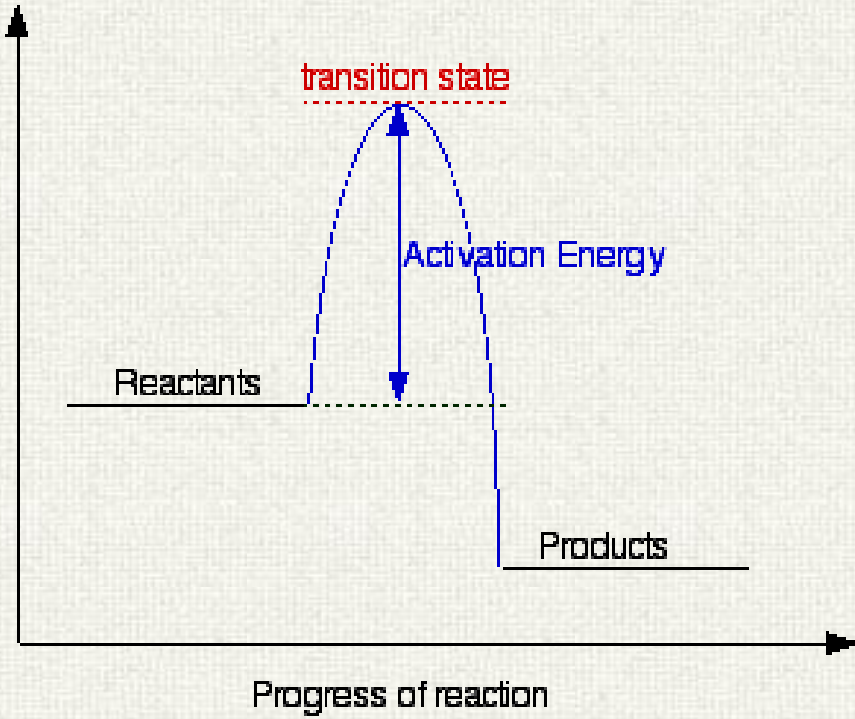
- Мінімальна кількість енергії, необхідна для подолання енергетичного бар'єру під час хімічної реакції, носить назву **Енергії активації E_a.**
- Молекулярні частинки, що досягають цього бар'єру, носять назву **активованого комплексу** або **перехідного стану**.
- Тільки молекули, які зіштовхнулись, та мають енергію, вищу за E_a, беруть участь у реакції.
- Кінетична енергія молекул зростає з температурою, тому остання є ефективним інструментом контролю швидкості реакції.
- Чим більше молекул мають енергію, вищу за E_a, тим вище швидкість реакції.

Енергетичний профіль реакції $A_2+B_2 \rightarrow 2AB$



Енергія активації реакції

- **Енергія активації** – надмірна кількість енергії (у *порівнянні з середньою величиною*), яку повинна мати молекула в момент зіткнення, щоб бути здатною до даної хімічної взаємодії *(«енергетичний бар′єр реакції»)*.
- Чим вища енергія активації, тим при **більш високій** температурі починається реакція (*80 кДж–25^{0}С, 160 кДж–300^{0}С,…*).
- ***Ea*** існує в звичайних формах:
- - підвищена кінетична енергія поступального або обертального руху,
- - підвищена коливальна енергія атомів або атомних груп у молекулі,
- - збуджені електронні стани.



P.S. Від′ємна Ea – не має сенсу, але свідчить про складність (багатостадійність і т.і.) реакції.

Вплив температури: Рівняння Арреніуса

- Частина молекул, яка має достатню кінетичну енергію для участі в реакції, залежить від енергії активації E_a, температури T,
- Залежність константи швидкості k

від температури T і енергії активації реакції E_a описується рівнянням Арреніуса :

$$\mathbf{k = A \cdot exp(-Ea/RT)})$$

де A – константа Арреніуса, що залежить від природи реактантів (ентропія).

$$\mathbf{ln(k) = const - (Ea/R) \cdot (1/T),}$$

- ***Модифіковане рівняння Арреніуса*** враховує залежність передекспоненційного множника від температури:

$$\boldsymbol{A = BT^n}, \quad \mathbf{k = BT^n \cdot exp(-Ea/RT)}$$

Вплив температури: правило Вант-Гоффа

- Із зростанням температури кількість активних молекул зростає, тому і швидкість реакції повинна збільшуватись із підвищенням температури. Пришвидшення реакції при нагріванні характеризують ***температурним коефіцієнтом швидкості реакції*** (***γ***) – числом, яке вказує, у скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури на 10 градусів. Математично ця залежність описана ***правилом Вант-Гоффа: Зростання температури на 10 К підвищує швидкість реакції у 2–4 рази***

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

де v_1 – швидкість при температурі t_1; v_2 – швидкість при t_2

Правило Вант-Гоффа: підгрунтя

- Якщо записати рівняння Арреніуса у логарифмічній формі і розв'язати його для констант при двох температурах, знаходимо Еа:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} E_a; \qquad E_a = \frac{R\,T_1\,T_2 \ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right)}{T_2 - T_1}.$$

Якщо Еа = 50–100 кДж·моль$^{-1}$, то з рівняння Арреніуса витікає, що при зміненні температури реакції на 10 градусів її швидкість зміниться у 2 – 4 рази :

$$\gamma = \frac{k_t \pm 10}{k_t} = \pm(2\text{–}4) \qquad \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}, \qquad \lg\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10}\lg\gamma.$$

Ничто
так не украшает
человека, как дружба
с собственной
головой.
VK.COM/THEMUDROST