

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 1

Кінетика і механізм хімічних реакцій

Харків 2024

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*

Сьогодні



Головні визначення

Імовірність і реальність

Розділи фізичної хімії	Імовірність реакції	Час	Шлях реакції	Величини
Термодинаміка	Чи можлива взагалі	Нескінченність (не залежить)	Не впливає, рівновага (не залежить)	Вільна енергія
Кінетика	<u>Якщо</u> 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

Термин “скорость” в физике

$$V = \frac{S}{t}$$

м/с

Отношение пути ко времени
прохождения пути
(движение равномерное
прямолинейное)

Термин “скорость” в химии

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} =$$
$$= \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

моль/л · с

Изменение концентрации
 ΔC исходного вещества
или продукта реакции
за единицу времени



Напрямок перебігу процесів



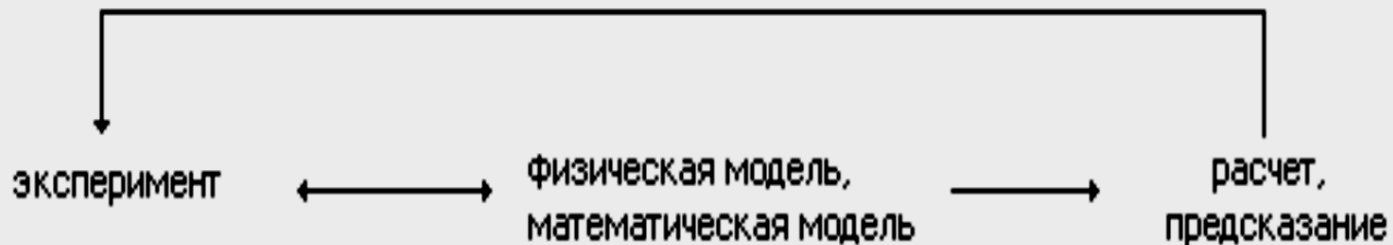
Визначення

- **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, інгібування
 - фотохімічні, ланцюгові
2. • **Гетерогені** (*~ межа/площа розділу*)
 - гетерофазні
 - каталіз
 - осад в розчині, ...
 - твердофазові
3. • **Електрохімічні** (*електродний потенціал*)

Хімічна кінетика



- Природа речовин
- Концентрація
- Температура
- Тиск
- Каталізатор

Закон діючих мас

Закон Вант-Гоффа
Теорія активованого комплексу

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 напрямках

↔

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

Класифікація реакцій за агрегатним станом

Хімічні реакції

```
graph TD; A[Хімічні реакції] --> B[Гомогенні]; A --> C[Гетерогенні];
```

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 $t_2 - t_1$

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

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

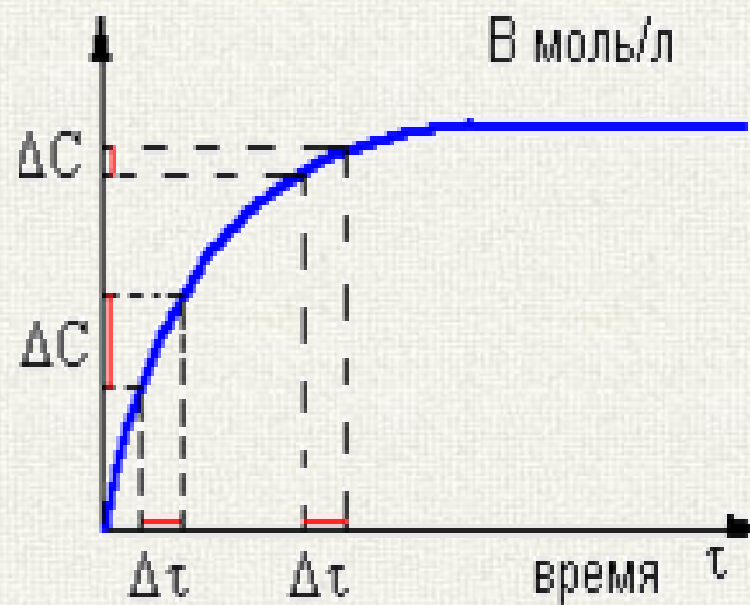
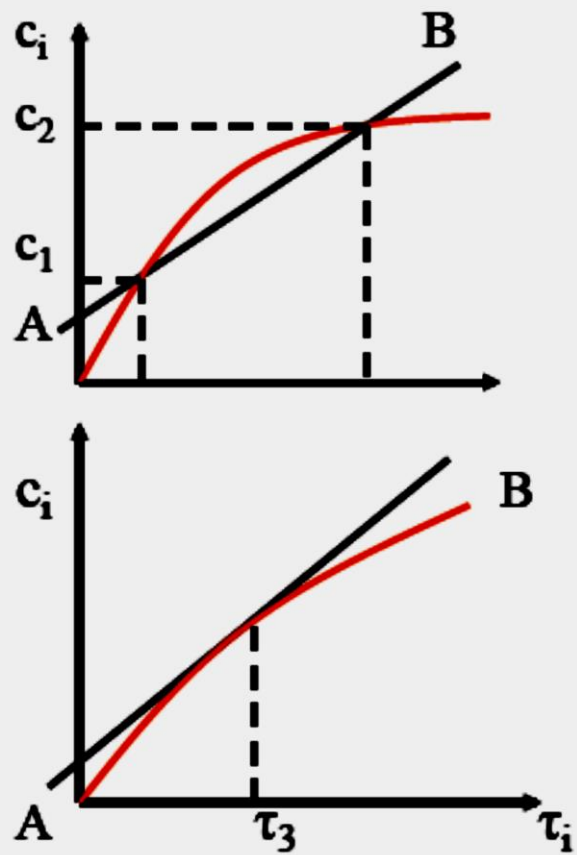
При фіксованій температурі **істинна** швидкість гомогенної реакції V_i визначається зменшенням або зростанням концентрації реагента dC_i за нескінченно малий термін часу $d\tau$:

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

Наприклад, для реакції $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$:

$$V_i = - dc(\text{N}_2) / d\tau = - (1/3) dc(\text{H}_2) / d\tau = (1/2) dc(\text{NH}_3) / d\tau$$

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

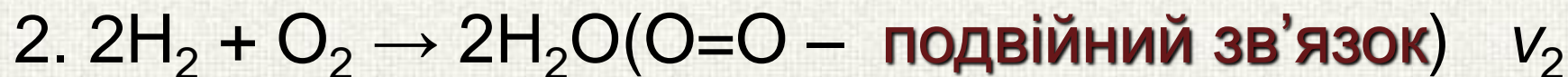
Чинники впливу на швидкість реакції

- **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:
 - Кисотно-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 реагентів суттєво впливає на швидкість їх перетворення у продукти реакції.

Природа реагентів: приклади



$$V_1 > V_2 > V_3$$

Фізичний стан (тверде, рідина або газ)

- Коли реагенти 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 реагентів і продуктів реакції.
- Це дає підстави для контролю швидкості реакції за рахунок зміни концентрації реагентів
- В загальному вигляді для реакції



рівняння для швидкості має вигляд

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

де c_A , c_B – концентрації реагентів, моль·л⁻¹;

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

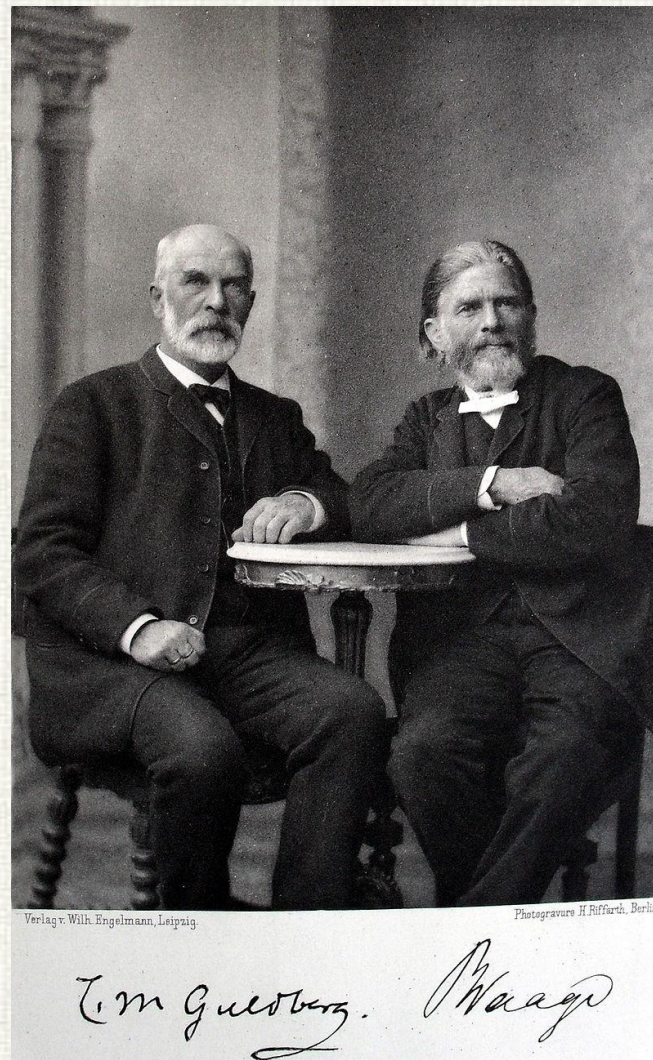
a , b – показники ступенів, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

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

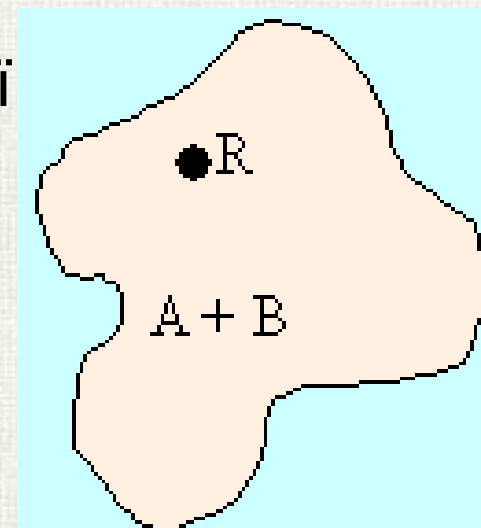
- Реакція відбувається в деякій точці R через зіткнення.
- []- молярні концентрації
- Імовірність знаходження A в точці R дорівнює $\omega_A = \alpha[A]$.
- Імовірність знаходження B в точці R $\omega_B = \beta[B]$,
- Імовірність одночасної присутності реагентів A і B в точці зіткнення

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

- 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 1 моль/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 реагентів, температури, наявності каталізатора, але **не залежить від концентрації**.

Вплив концентрації (для газоподібного і рідкого стану речовин)



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

$$\rho_1 = 2; \rho_2 = 3; \rho_3 = 4$$

Тиск (виключно для реакцій у газовій фазі)

- *рівняння Менделєєва-Клапейрона*

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

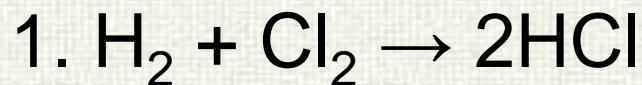
з урахуванням :

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)



$$v_1 = k'_1 p(\text{H}_2) p(\text{Cl}_2) \quad v_1 \sim P^2 \quad k'_1 = k_1 / (RT)$$



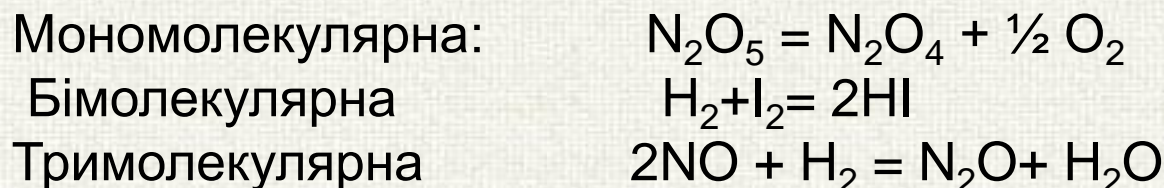
$$v_2 = k'_2 p^2(\text{H}_2) p(\text{O}_2) \quad v_2 \sim P^3 \quad k'_2 = k_2 / (R^2 T^2)$$



$$v_3 = k'_3 p^3(\text{H}_2) p(\text{N}_2) \quad v_3 \sim P^4 \quad k'_3 = k_3 / (R^3 T^3)$$

Визначення

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



- **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 одностадійних реакцій.

Причини розбіжності порядку і молекулярності:

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



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

$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ складається з двох стадій:



- Перша стадія відбувається швидко, друга повільна і лімітує загальний процес. Сумарна швидкість залежить лише від швидкості повільної стадії і надається рівнянням

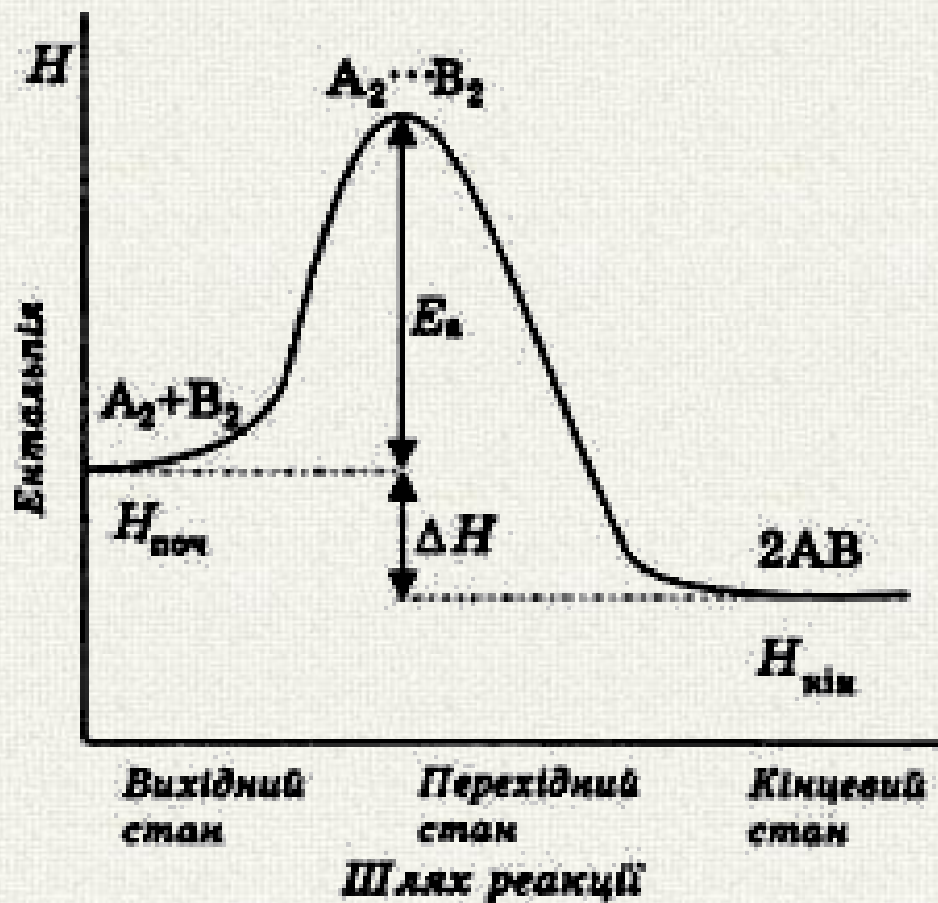
$$v = k \cdot c(\text{NOCl}_2) \cdot c(\text{NO})$$

- *Реакція тримолекулярна, але другого порядку.*

Вплив температури: визначення

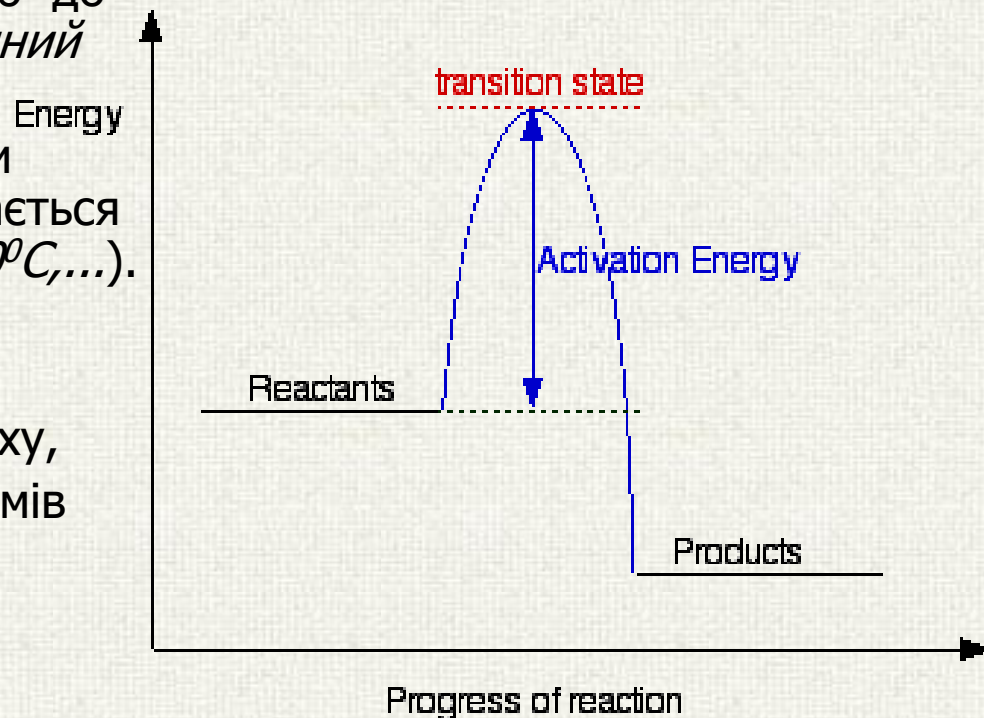
- Мінімальна кількість енергії, необхідна для подолання енергетичного бар'єру під час хімічної реакції, носить назву **Енергії активації E_a** .
- Молекулярні частинки, що досягають цього бар'єру, носять назву **активованого комплексу або перехідного стану**.
- Тільки молекули, які зіштовхнулись, та 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 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$



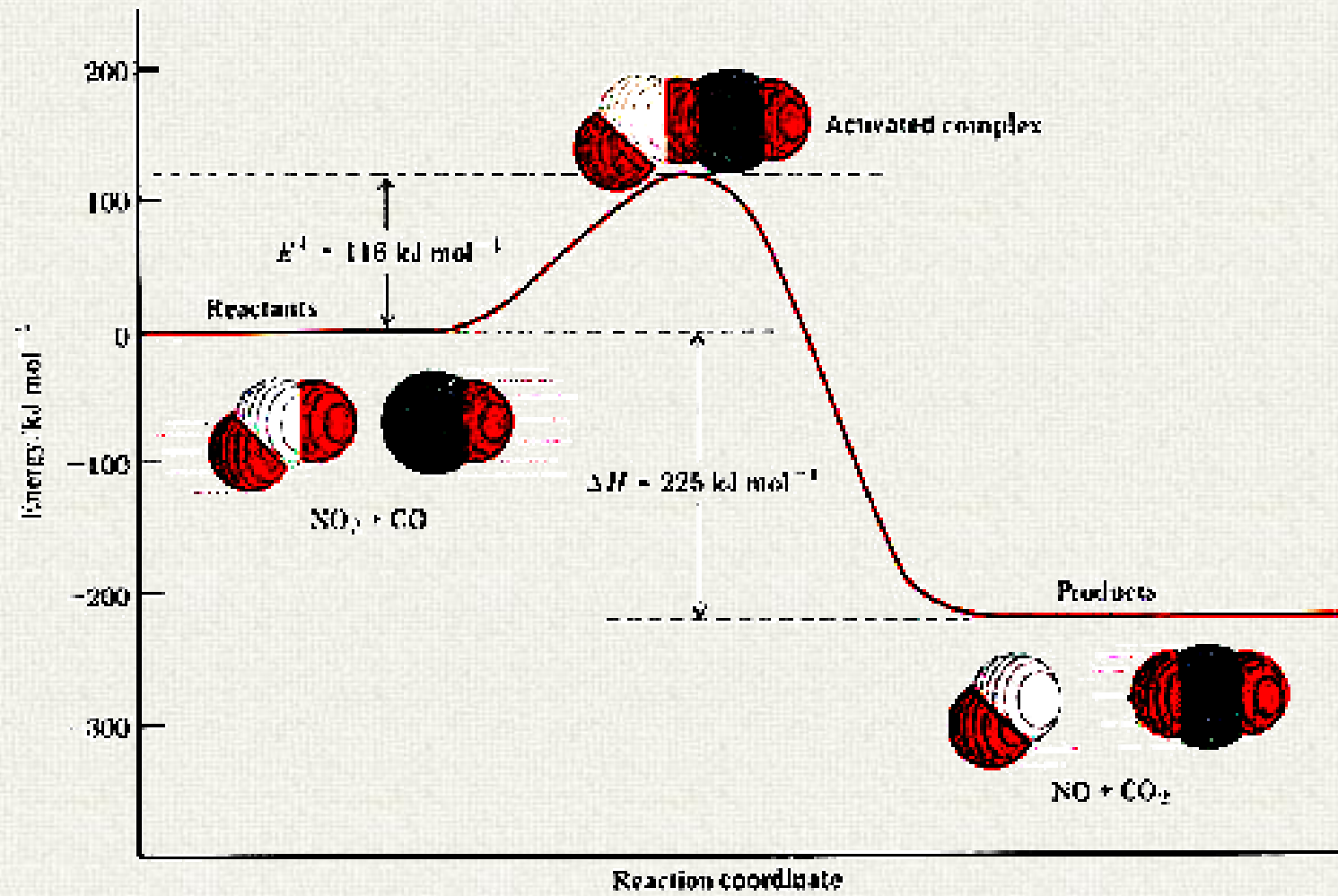
Енергія активації реакції

- **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 ($80 \text{ кДж} - 25^\circ\text{C}$, $160 \text{ кДж} - 300^\circ\text{C}$, ...).
- ***E_a*** 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 E_a – не має сенсу, але свідчить про складність (багатостадійність і т.і.) реакції.

Енергетичний профіль реакції: взаємодія NO_2 і CO



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 :

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

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

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

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

$$A = BT^n, \quad k = BT^n \cdot \exp(-E_a/RT)$$



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 зростає 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: підгрунття

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

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} E_a; \quad E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{T_2 - T_1}$$

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

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