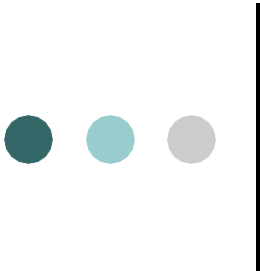




# Лекція КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ



Хімічна термодинаміка дозволяє  
передбачити принципову можливість чи  
неможливість самочинного перебігу  
реакції



Класифікація хімічних реакцій за напрямком перебігу

Хімічні реакції

**Необоротні**

тільки пряма реакція

→

реагенти повністю перетворюються на продукти

**Оборотні**

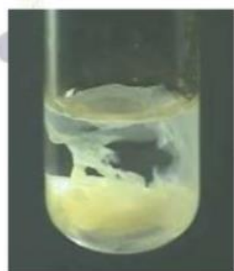
у прямому і зворотному напрямку

↔

реагенти і продукти одночасно присутні у реакційній суміші

# Необоротні

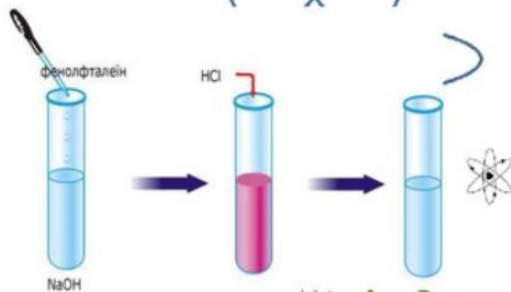
Якщо випадає осад



Якщо виділяється газ



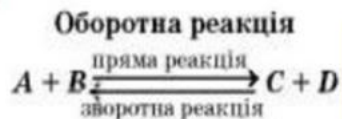
Якщо утворюється малодисоційована сполука (вода)



Якщо реакція супроводжується виділенням великої кількості енергії

# Оборотні

Пряма реакція, що протікає відповідно до рівняння зліва направо



Зворотна реакція, що протікає відповідно до рівняння зправа наліво

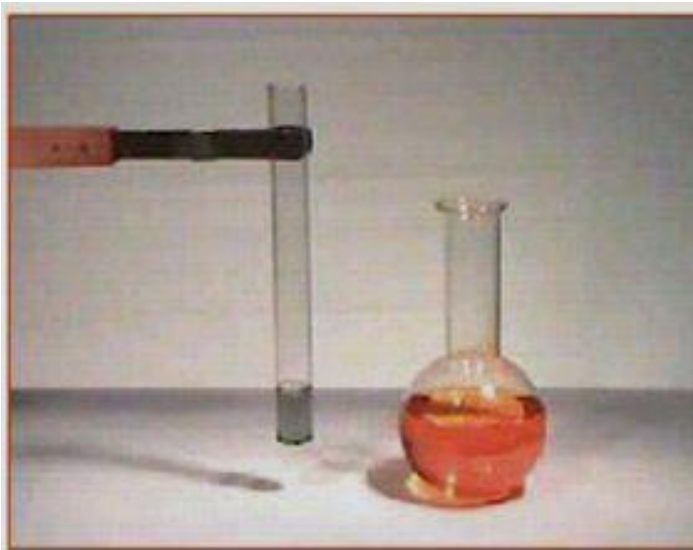
У рівняннях оборотних реакцій замість «=» ставиться « $\rightleftharpoons$ »  
$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$



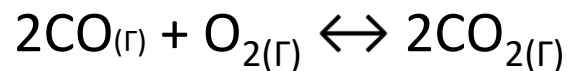
● ● ● | Класифікація хімічних реакцій за агрегатним станом речовин



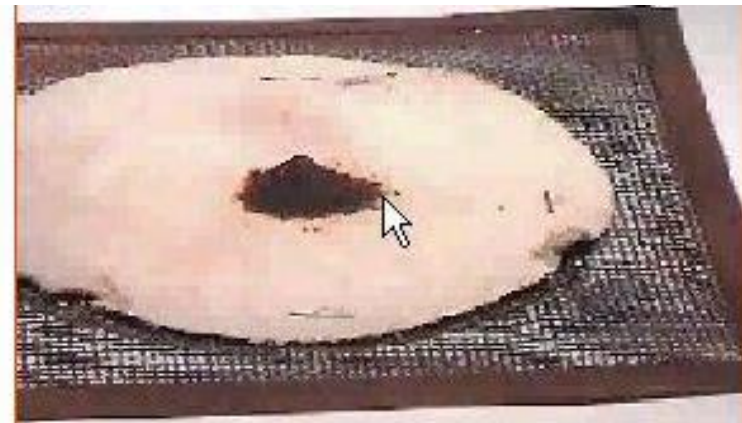
# Класифікація реакцій за агрегатним станом



## Гомогенні



**Особливість:** перебігають у всьому об'ємі реакційної суміші



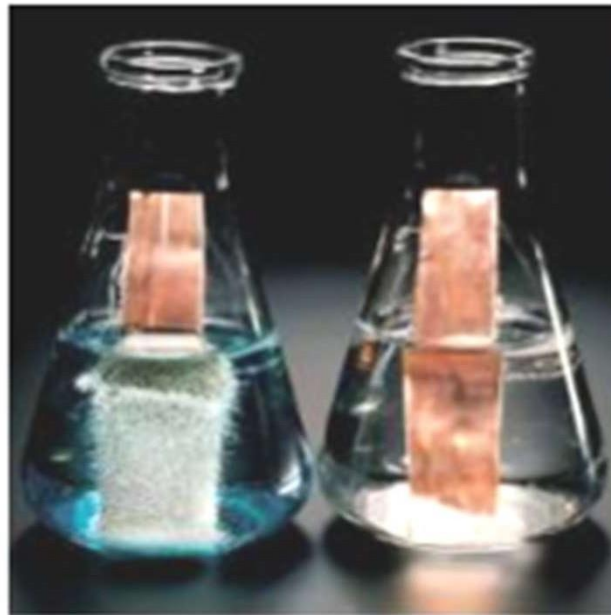
## Гетерогенні



**Особливість:** перебігають на поверхні поділу фаз

# Гетерогенні системи

- **Фаза** – сукупність всіх гомогенних частин системи, однакових за складом і всіма фізичними та хімічними властивостями, яка відділена від інших частин системи межею розділу.





## Швидкість хімічної реакції

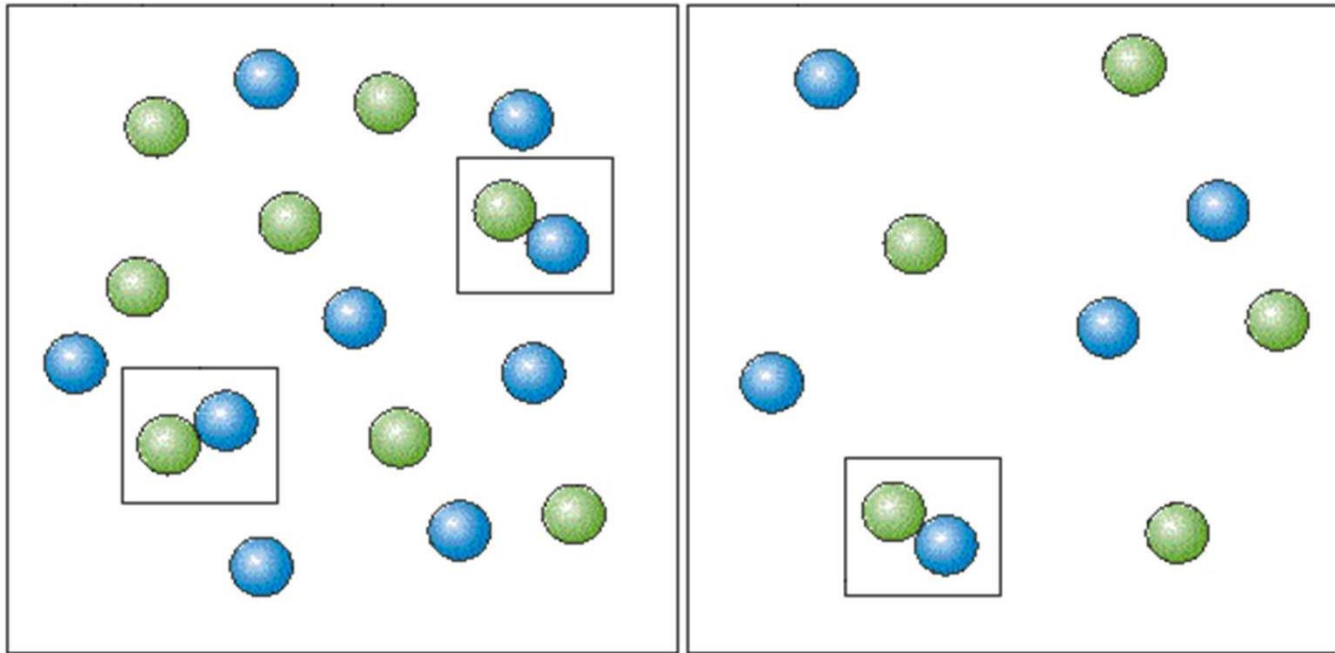
- **ШВИДКІСТЬ** хімічної реакції визначається як число елементарних актів взаємодії, які відбуваються в одиницю часу у одиниці об'єму для **ГОМОГЕННОЇ** реакції або на одиниці межі розділу фаз – для **гетерогенної**.
- швидкість **ГОМОГЕННОЇ** хімічної реакції залежить від числа зіткнень реагуючих частинок в одиницю часу.
- Кількість зіткнень, відповідно до теорії вірогідності, прямо пропорційна **кількості речовини** реагентів.





# Швидкість хімічної реакції

$$n_1 > n_2$$
$$V_1 > V_2$$



● ● ● | Швидкість реакції визначається  
зміненням кількості речовини в  
одиницю часу

- В одиниці об'єму  $V$  для гомогенної:

$$v_{\text{ГОМ}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot V} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С} \cdot \text{ДМ}^3} \right]$$

$\frac{\Delta n}{V} = \Delta c$  – змінення  
молярної концентрації

- На одиниці площі розділу фаз  $S$  для гетерогенної

$$v_{\text{ГЕТ}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot S} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С} \cdot \text{ДМ}^2} \right]$$

$\Delta n$  – змінення  
кількості речовини  
 $S$  – площа поверхні  
реакції

## Визначення швидкості реакції

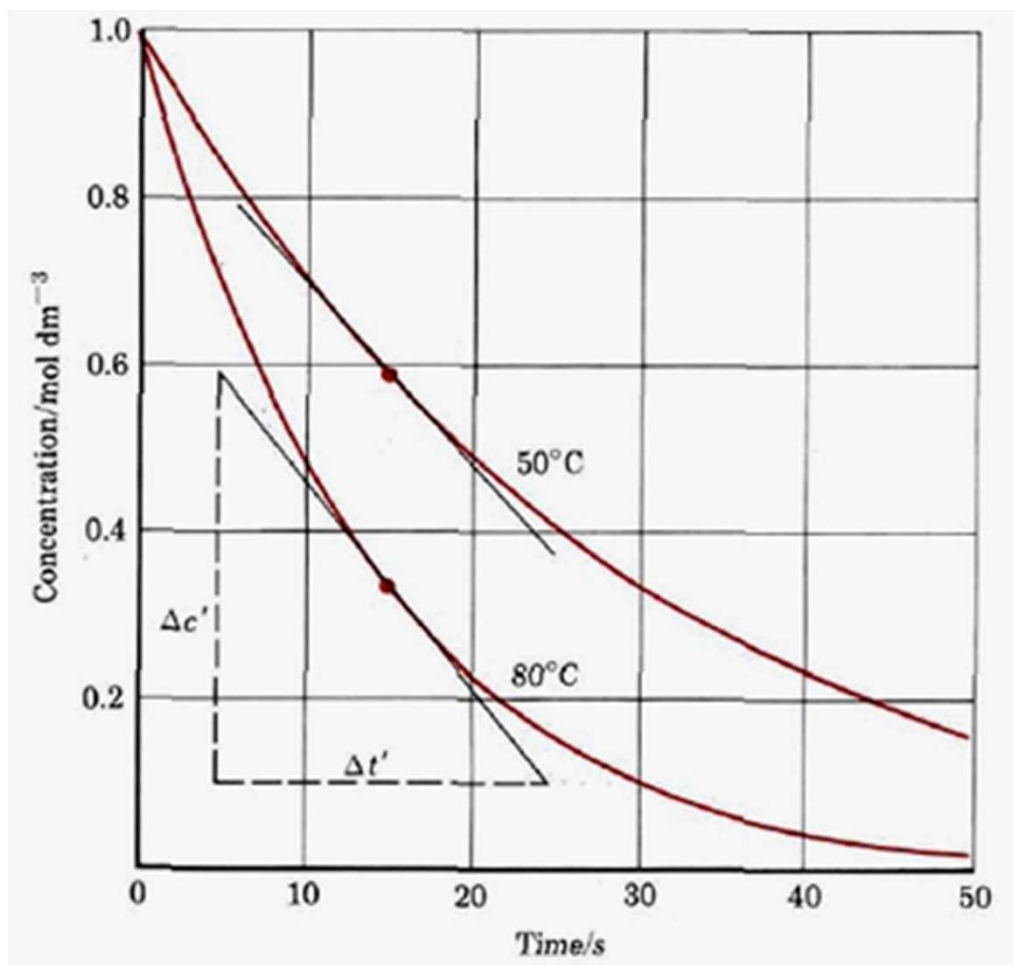
- швидкість реакції  $v$  – змінення концентрації ( $c$ ) в одиницю часу ( $t$ )

$$v = \pm \Delta c / \Delta t$$

- для реагентів (–) для продуктів (+).

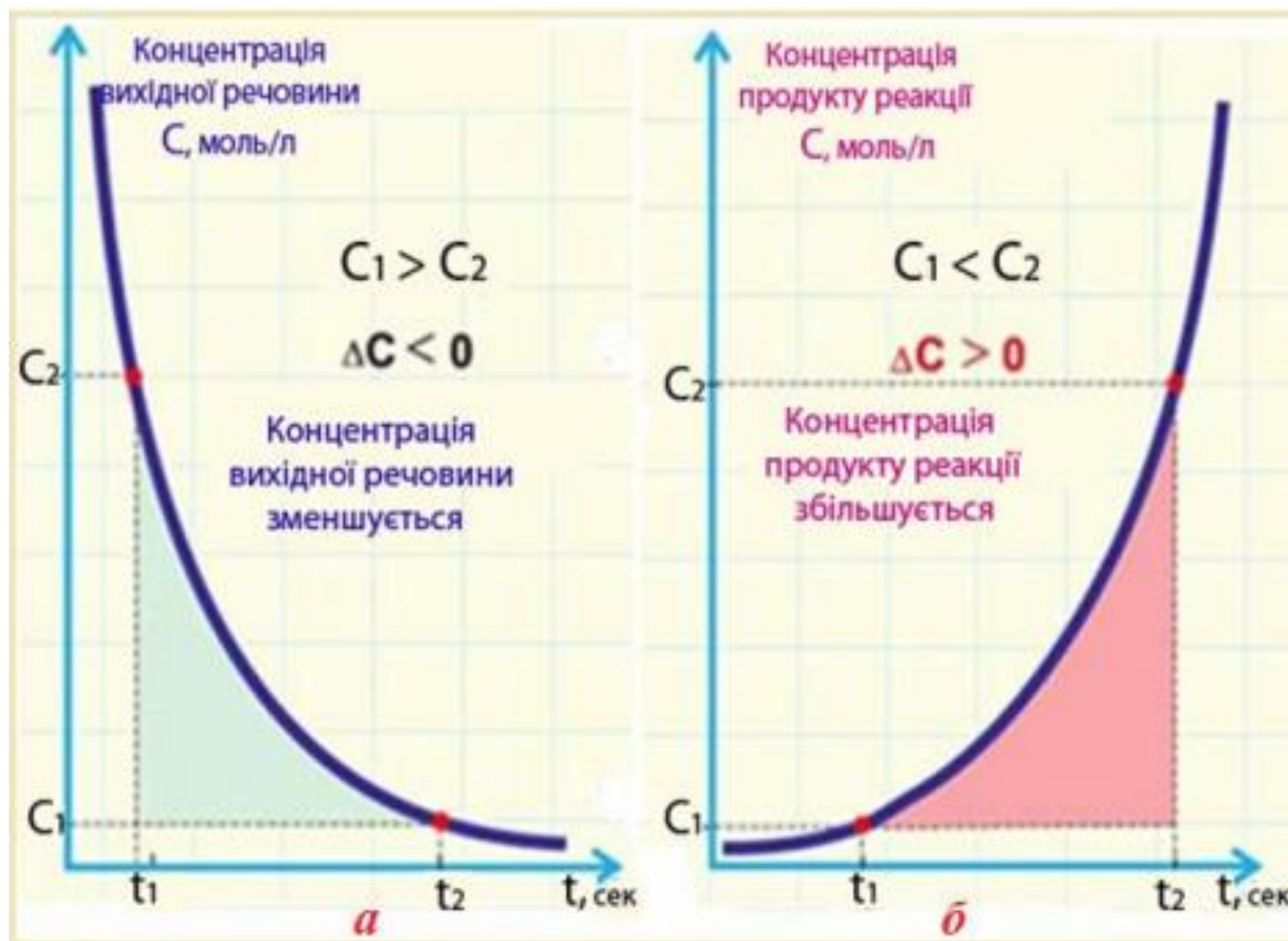


## Швидкість реакції



1. Швидкість реакції зменшується з часом, сягаючи 0, коли реакція завершена.
2. Тому швидкість реакції залежить від інтервалу часу вимірювання.

Змінення концентрації протягом реакції:  
а) вихідного реагенту; б) продукту реакції



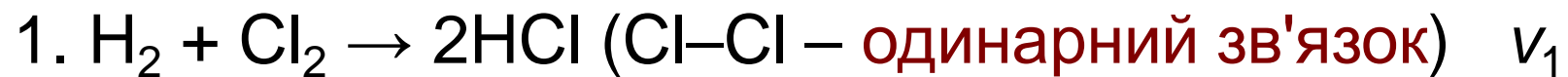


## Фактори, що впливають на швидкість реакції

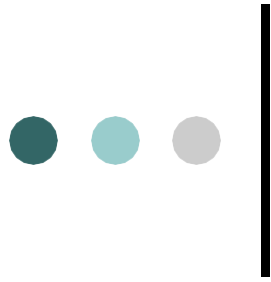
- Природа реагуючих речовин
- Агрегатний стан
- Концентрація (для гомогенних реакцій)
- Тиск (для реакції за участі газів)
- Температура
- Каталізатор
- Площа поверхні (для гетерогенних реакцій)



## Природа реагентів



$$V_1 > V_2 > V_3$$



## Природа реагентів

**$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$**      *при кімнатній температурі, з вибухом*

**$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$**      *нагрівання або електричний розряд*

**$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$**      *починається за температури 200-300°C*

**$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$**      *при нагріванні до 500-700°C*





## Агрегатний стан

- Якщо реагенти перебувають в однаковому агрегатному стані (суміш газів або рідина), тепловий рух молекул сприяє їх зіткненням.
- Якщо реагенти перебувають у різних агрегатних станах, реакція відбувається лише на межі розділу фаз.
- Отже швидкість гомогенних реакцій завжди вища порівняно із гетерогенними.

## Концентрація

- **Закон діючих мас:**  
швидкість елементарної хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.
- 1867 г. норвезькі вчені К. Гульдберг і П. Вааге.





## Закон діючих мас

- У загальному випадку для реакції:



кінетичне рівняння реакції матиме вигляд:

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

де  $c_A$ ,  $c_B$  – концентрації реагентів, моль/дм<sup>3</sup>;

$k$  – константа швидкості, яка залежить від природи реагентів і температури;

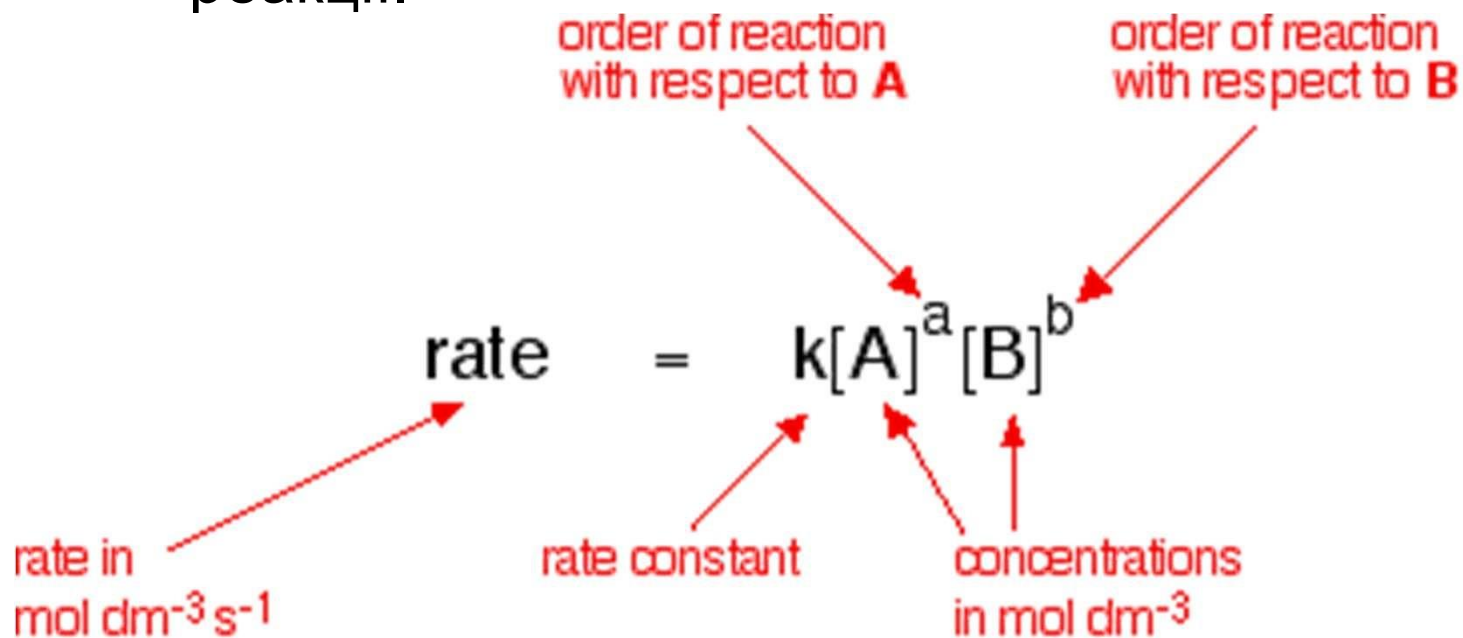
$a$ ,  $b$  – показники ступеню, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

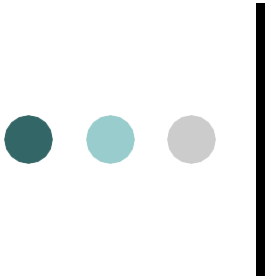


## Закон діючих мас

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

- Кінетичне рівняння реакції дозволяє встановити шляхи керування швидкістю реакції.



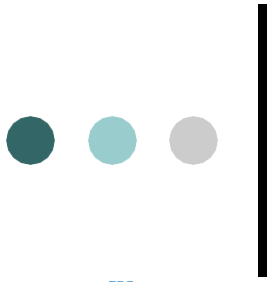


## Концентрацію використовуємо тільки для газів або рідин



- Порядок реакції за речовиною  $\rho$  – показник ступеня при концентрації речовини.
- ⊕ Порядок реакції (молекулярність) – сума показників ступеня при концентраціях реагентів

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



**Реакції першого порядку** залежить від концентрації *тільки одного реагенту*, тому описується кінетичним рівнянням

$$\mathcal{V} = k \cdot C.$$



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

$$\mathcal{V} = k C_A \cdot C_B,$$

яке при однакових концентраціях вихідних реагентів ( $C_A = C_B = C$ ) набуває простішого вигляду

$$\mathcal{V} = k \cdot C^2$$

## Тиск (тільки для реакцій за участі газів)

- Закон ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона):

$$P \cdot V = (m \cdot R \cdot T) / M, \text{ де :}$$

$$m / (M \cdot V) = n / V = c$$

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

Diagram illustrating the ideal gas law equation:  $pV = nRT$ . Red arrows point to each variable with its corresponding unit or description:

- $p$ : pressure
- $V$ : volume
- $n$ : number of moles
- $R$ : gas constant
- $T$ : temperature (K)

Diagram illustrating the ideal gas law equation:  $p = \frac{n}{V} \times RT$ . Red arrows point to each variable with its corresponding unit or description:

- $p$ : pressure
- $\frac{n}{V}$ : number of moles divided by volume is concentration
- $RT$ : constant at constant temperature



## Тиск (P)



$$v_1 = k'_1 p(\text{H}_2) p(\text{Cl}_2)$$

$$v_1 \sim P^2$$

$$k'_1 = k_1 / (RT)$$



$$v_2 = k'_2 p^2(\text{H}_2) p(\text{O}_2)$$

$$v_2 \sim P^3$$

$$k'_2 = k_2 / (R^2 T^2)$$



$$v_3 = k'_3 p^3(\text{H}_2) p(\text{N}_2)$$

$$v_3 \sim P^4$$

$$k'_3 = k_3 / (R^3 T^3)$$





# Вплив температури

- Правило Вант-Гоффа
- Енергія активації реакції

## Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852 – 1911)

- перший лауреат Нобелівської премії з хімії (1901 р.) – це визнання величезної важливості відкриття законів хімічної динаміки й осмотичного тиску у розчинах





## Правило Вант-Гоффа

- При підвищенні температур на кожні 10 градусів константа швидкості гомогенної елементарної реакції зростає у 2–4 рази:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$\gamma$  – температурний коефіцієнт реакції, що залежить від природи реагентів;

$T_2 - T_1 = \Delta T$  – різниця температур.



## Обмеження правила Вант-Гоффа

- Правило Вант-Гоффа виконується лише для реакцій з енергією активації 60–120 кДж/моль у температурному діапазоні 10–400 °С.
- Правилу Вант-Гоффа не підкоряються реакції за участі великих молекул, наприклад, білки у біологічних системах.
- Температурну залежність швидкості реакції більш коректно описує **рівняння Арреніуса**.

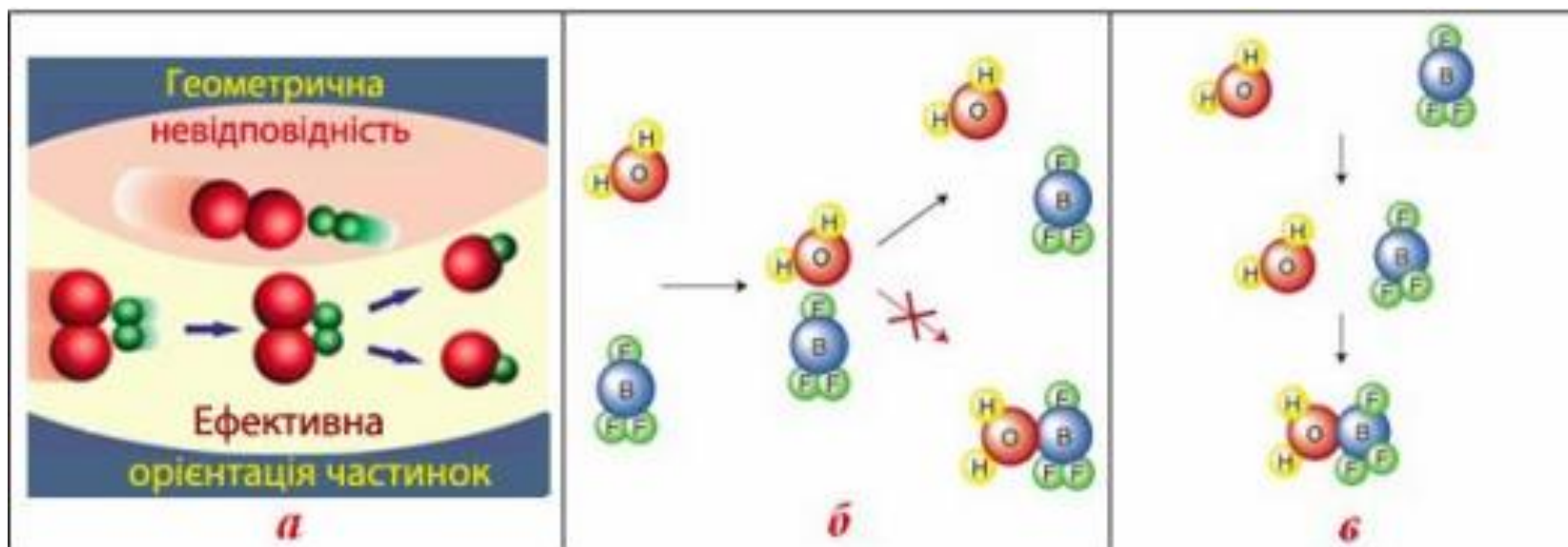
## Сванте Август Арреніус (1859 – 1927)

- видатний шведський фізико-хімік, автор теорії електролітичної дисоціації, лауреат Нобелівської премії з хімії (1903 р.).



## Рівняння Арреніуса

- встановлює залежність константи швидкості хімічної реакції  $k$  від температури  $T$ .

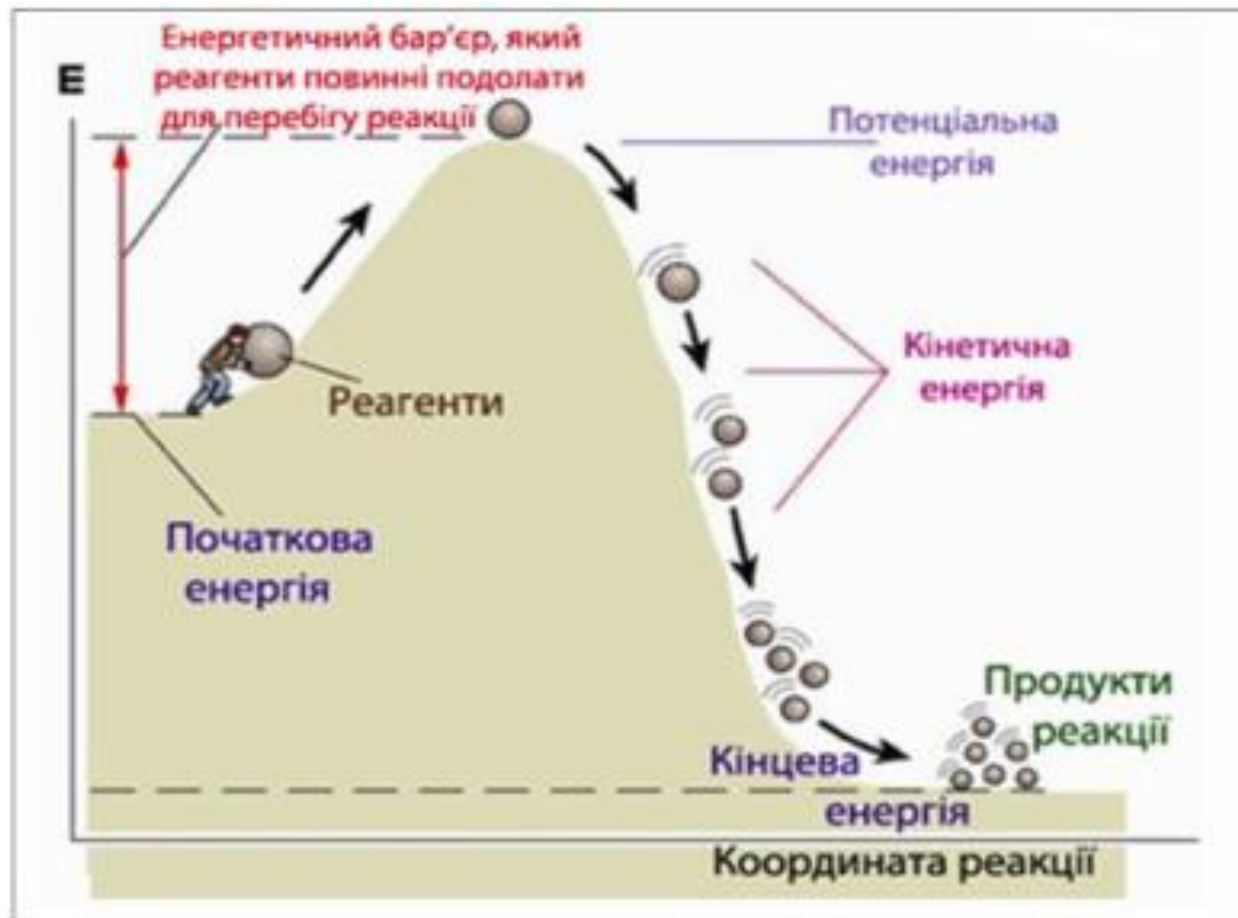


а) загальна схема дії стеричного фактору;

б) реакція між молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{BF}_3$  не відбувається, оскільки активні центри молекул не співпадають;

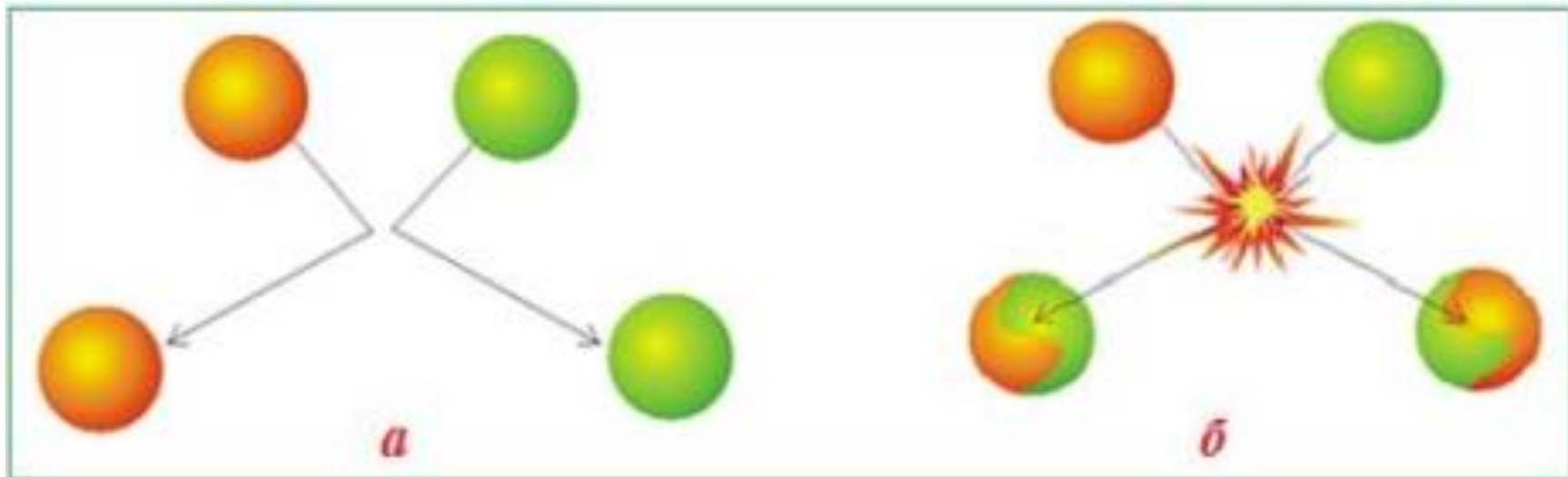
в) взаємодія між  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{BF}_3$  за умови відповідності активних центрів молекул, внаслідок чого утворюється продукт реакції  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

● ● ● **Активні молекули** – це такі, які внаслідок невпорядкованих зіткнень і перерозподілу енергії в системі набувають певного надлишку енергії та стають здатними до хімічної взаємодії.



● ● ●

**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.



- а) неефективне зіткнення, при якому хімічна взаємодія не відбувається;  
б) ефективне зіткнення і утворення нових частинок



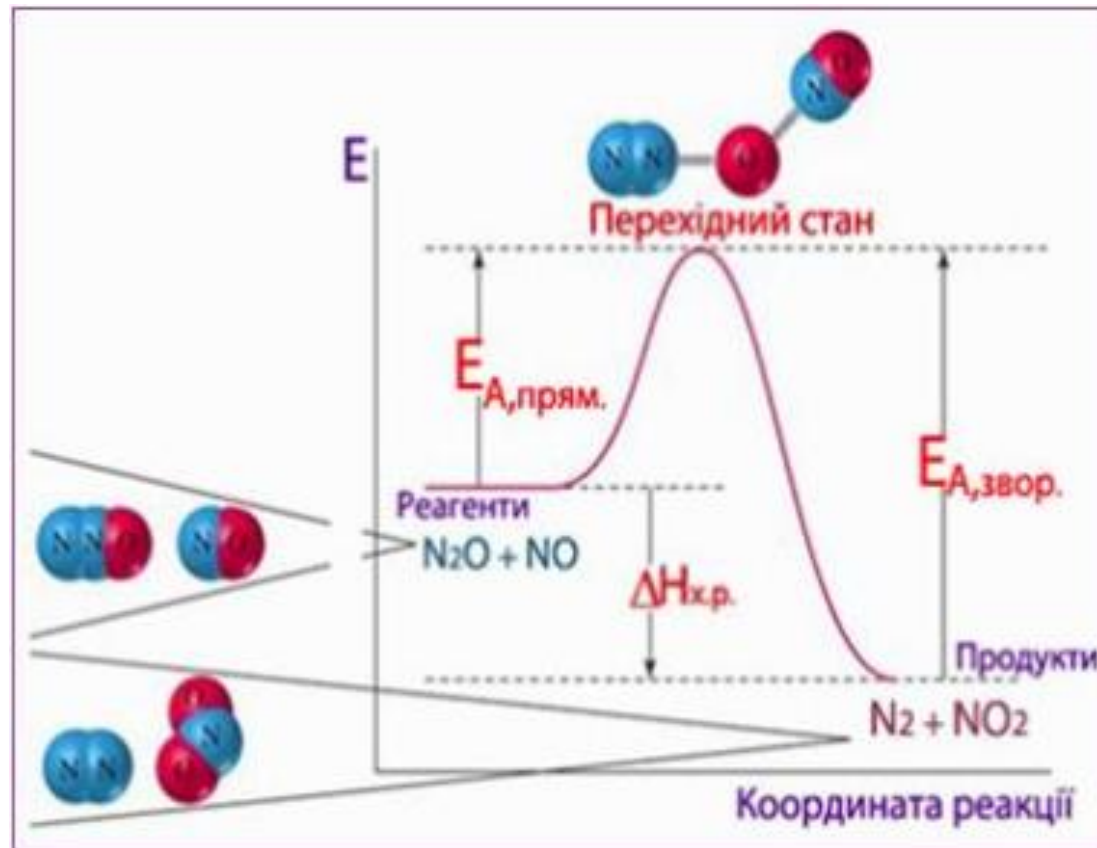


**Активований комплекс** – це перехідний стан системи у хімічній реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів ще не розірвані, але вже послаблені, а нові намітилися, але ще не утворилися.

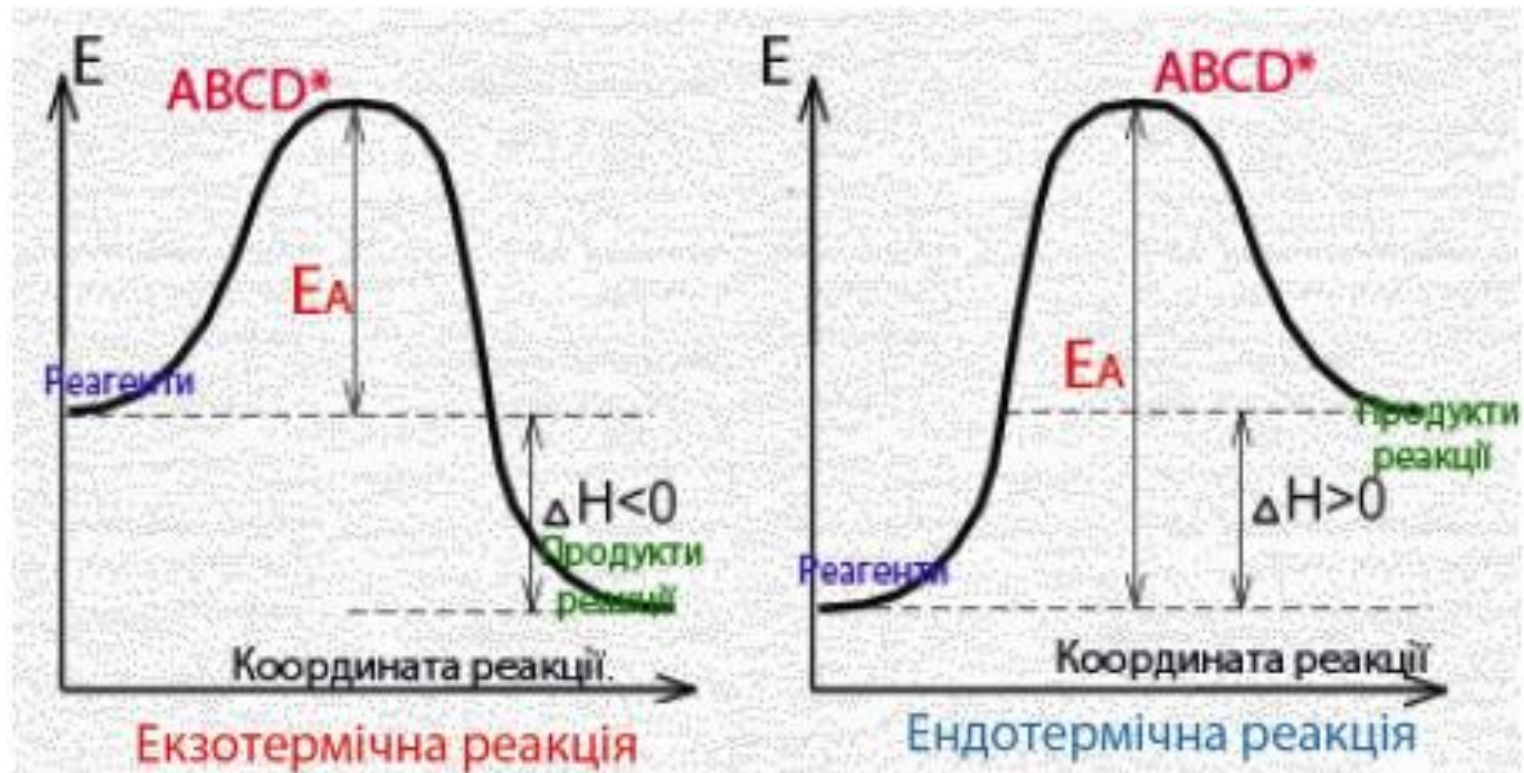


Енергія переходу речовини в стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул реакційної системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається

## енергія активації



Енергія системи у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу величину, ніж у вихідному і кінцевому станах. Причому перебіг екзотермічних реакцій потребує меншої енергії активації, ніж ендотермічних



## Рівняння Арреніуса

- **Енергія активації** – мінімальна кількість енергії, яку необхідно передати системі для здійснення реакції.  $E_a$  витрачається на руйнування зв'язків у реагентах.
- З розподілу Больцмана для кінетичної енергії молекул відомо, що число молекул, які мають енергію  $E$  більшу  $E_a$ , пропорційно  $\exp(-E_a/RT)$ .

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

де  $A$  – стала Арреніуса, залежить від природи реагентів

## Рівняння Арреніуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$E_a = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right)$$

$$\ln \gamma = \frac{10R \cdot E_a}{T_2 \cdot T_1}$$

- Чим вища енергія активації, тим в більшому ступені температура буде впливати на швидкість реакції.
- С підвищенням температури зростає вірогідність подолання енергетичного бар'єра.

# Каталізатор

- **Каталізатор** пришвидшує реакцію, але **не входить** до складу продуктів.
- Каталізатори поділяють на *гомогенні* та *гетерогенні*.
  - Гомогенний знаходиться в одній фазі з реагентами
  - Гетерогенний утворює самостійну фазу, яка має межу розділу від фази реагентів.

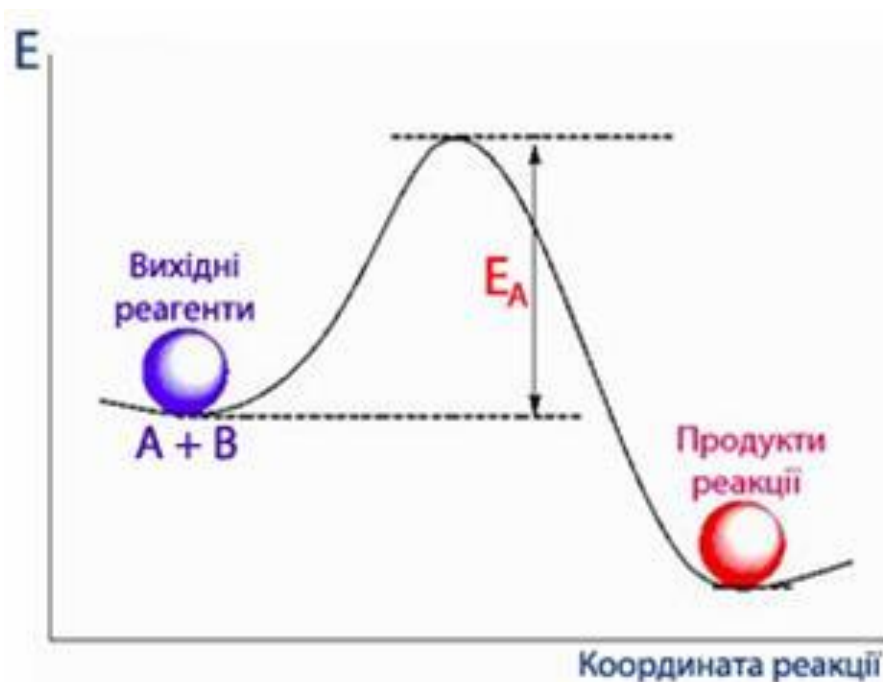




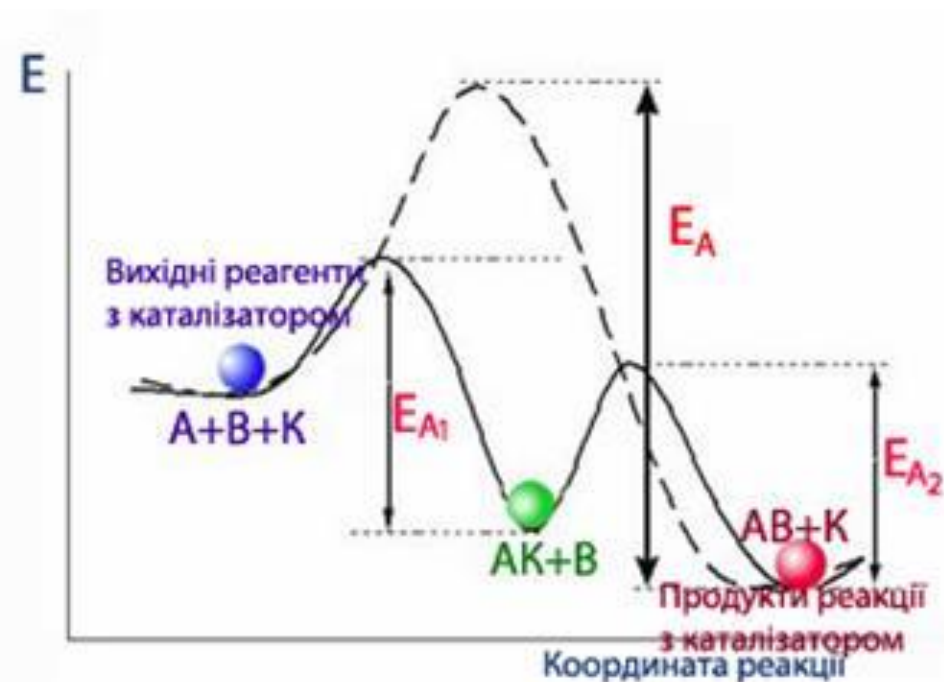
При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу. Реакція



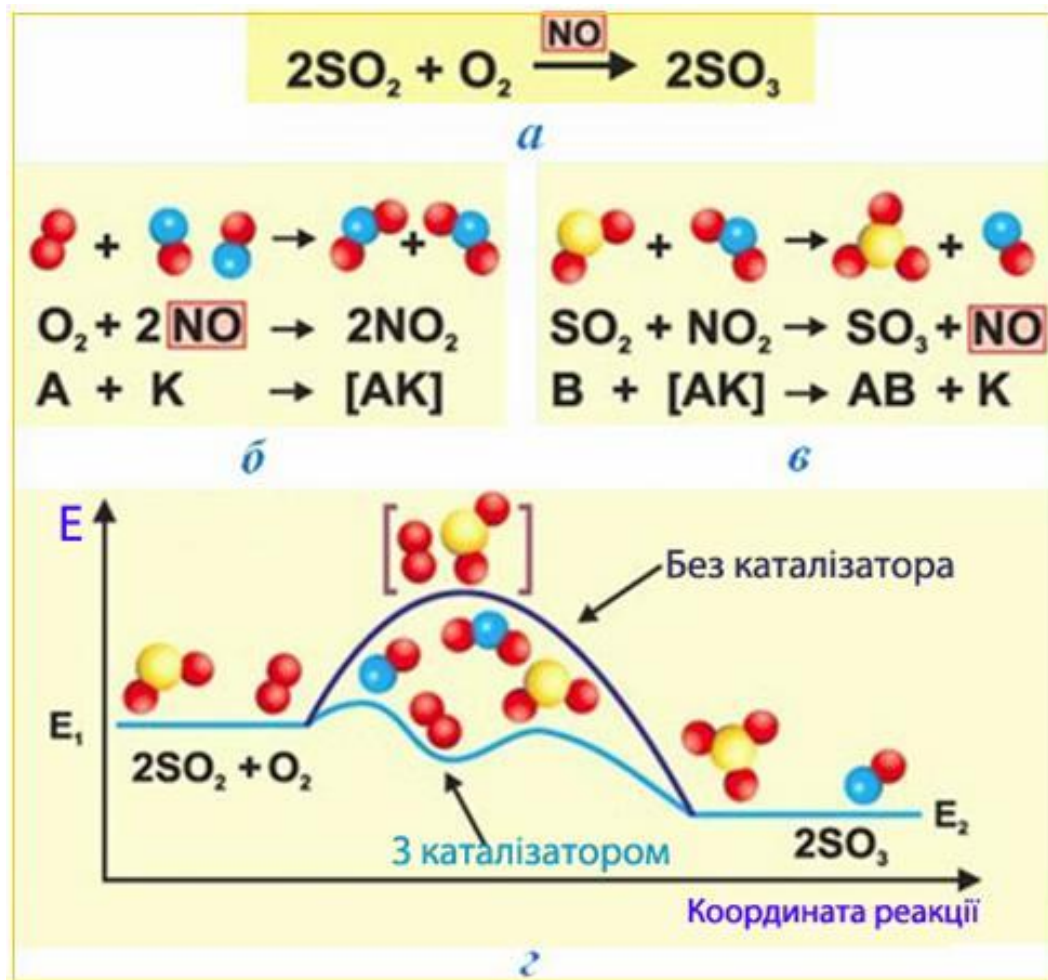
за наявності каталізатора перебігає через два (чи більше) проміжних станів:



*a*



*b*



- а) загальне рівняння каталітичної реакції між реагентами  $\text{SO}_{2(\text{r})}$  і  $\text{O}_{2(\text{r})}$  за участю каталізатора  $\text{NO}_{(\text{r})}$ ;
- б) перша стадія, протягом якої каталізатор взаємодіє з однією з вихідних речовин – киснем, окислюючись до  $\text{NO}_2$ ;
- в) друга стадія, під час якої відбувається регенерація проміжної сполуки  $\text{NO}_2$  при її взаємодії з іншою вихідною речовиною ( $\text{SO}_2$ ) і відновлення початкової форми каталізатора ( $\text{NO}_{(\text{r})}$ );
- г) енергетична схема реакції  $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})}$  без каталізатора і за його наявності



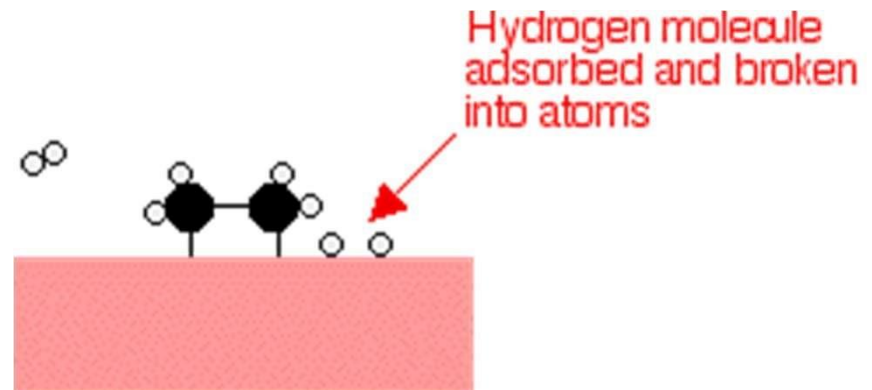
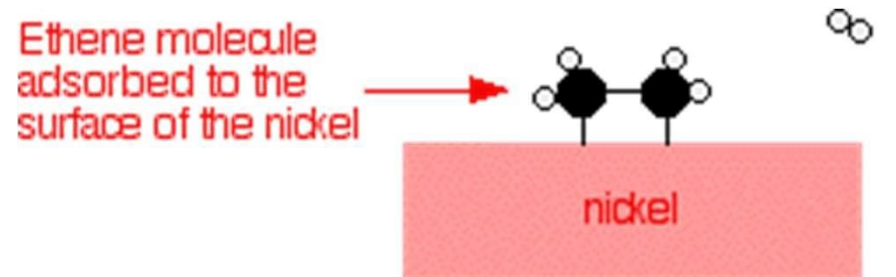


## Приклади

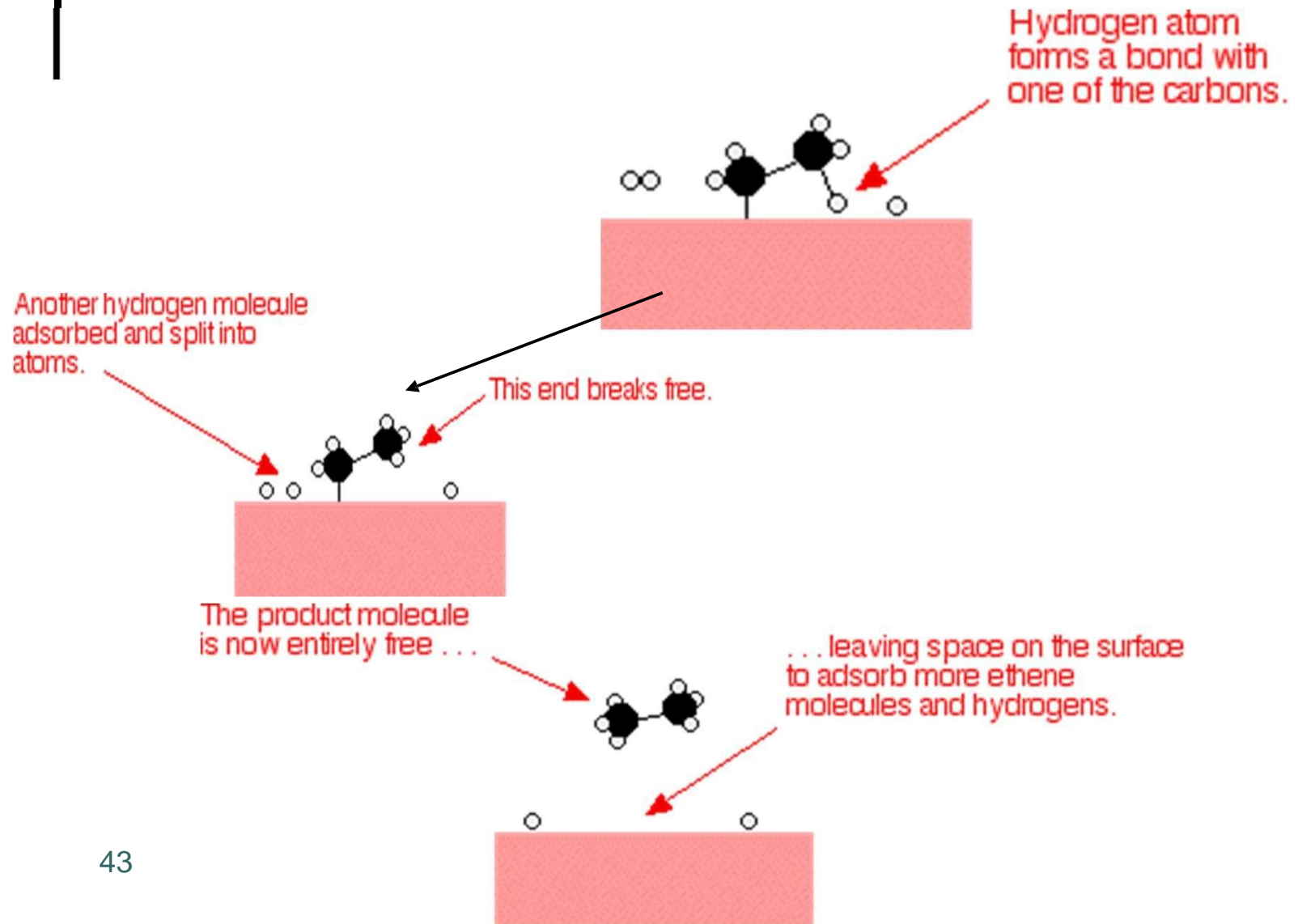
Реакція	Каталізатор
Розклад гідроген пероксиду	$\text{MnO}_2$
Нітрування бензену	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Виробництво аміаку (процес Габера)	Fe
Конверсія $\text{SO}_2$ у $\text{SO}_3$ в процесі контактного синтезу $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{V}_2\text{O}_5$
Гідрогенізація подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$	Ni

## Гетерогенний каталіз – гідрогенізація $C_2H_4$

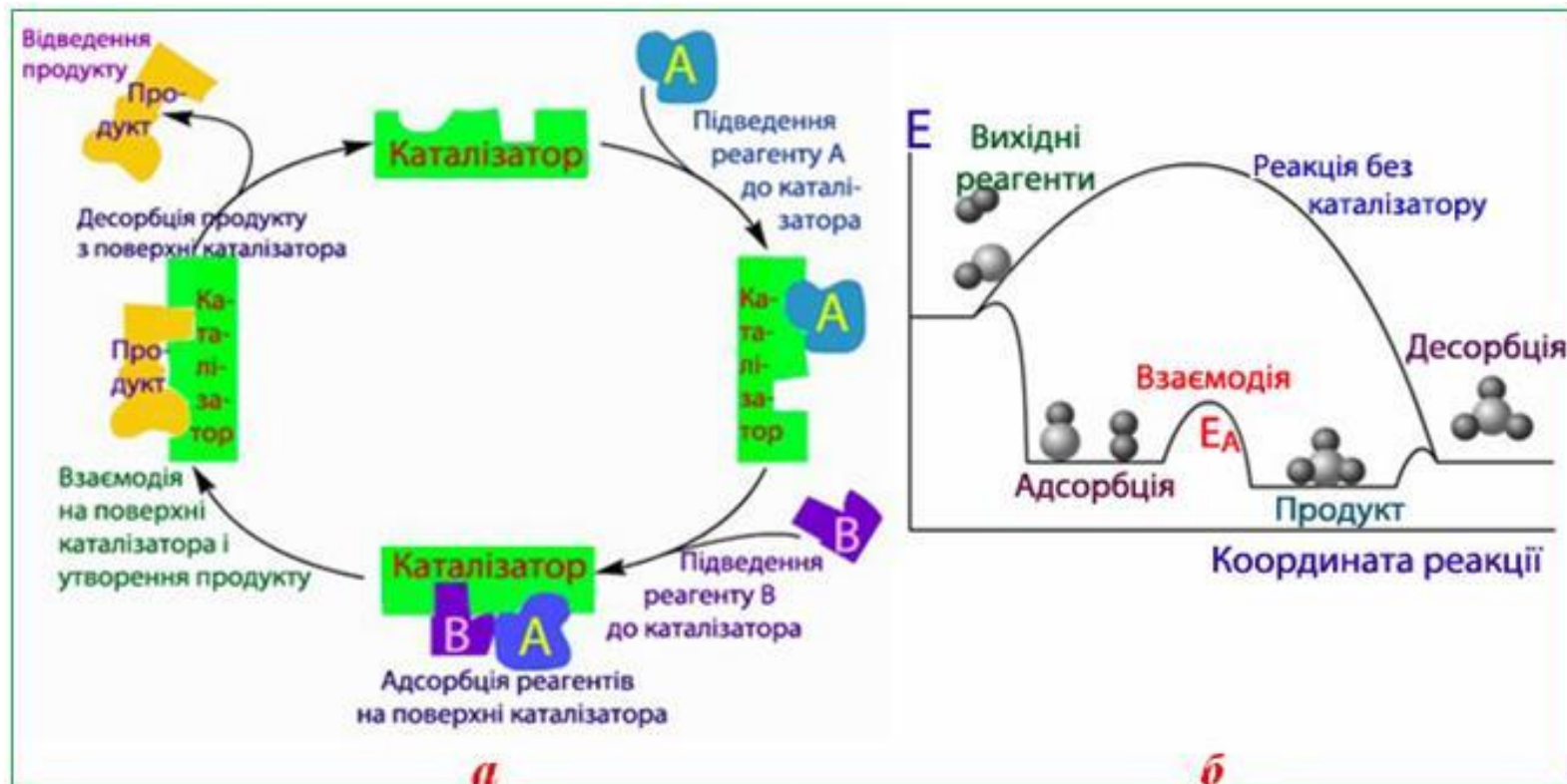
- Твердо-фазний каталізатор сприяє перерозподілу електронної густини і руйнуванню зв'язків у реагентах.
- Як правило такі каталізатори – d-метали (або їх оксиди) – акцептори електронів



# Гетерогенний каталіз – гідрогенізація

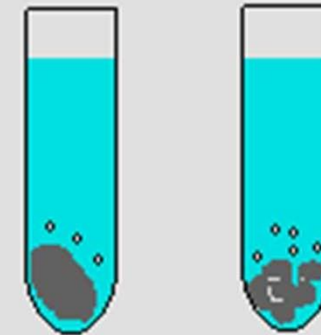
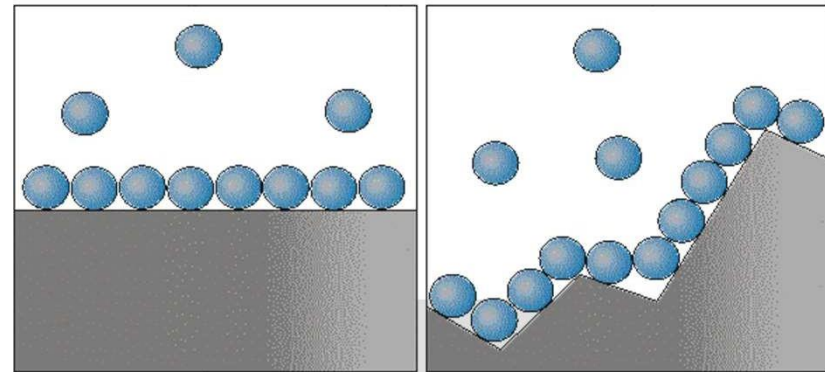


Гетерогенний каталіз: а) механізм; б) енергетична діаграма



## Вплив площі поверхні $S$

- швидкість гетерогенної реакції зростає зі збільшенням
  - площі поверхні;
  - ступеню дисперсності реагентів

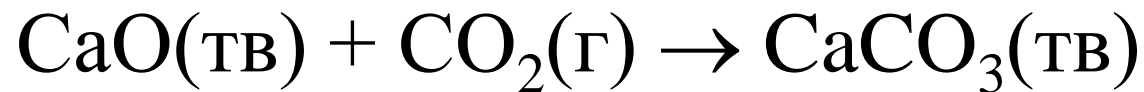


Маса цинка в обох пробірках  
одинакова



**Швидкість гетерогенної реакції** – це величина, яка визначається зміненням кількості речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площі поверхні фаз

Якщо в гетерогенній реакції безпосередньо бере участь тверда речовина, то в кінетичне рівняння не входить його концентрація, яка вважається постійною протягом перебігу реакції.



$$\mathfrak{V} = k \cdot C(\text{CO}_2)$$



# ОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ

- закон діючих мас
- зсув рівноваги

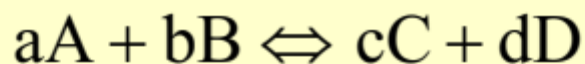


Оборотні реакції перебігають у прямому і зворотному напрямку.





## Закон діючих мас для оборотної реакції



швидкість прямої реакції :

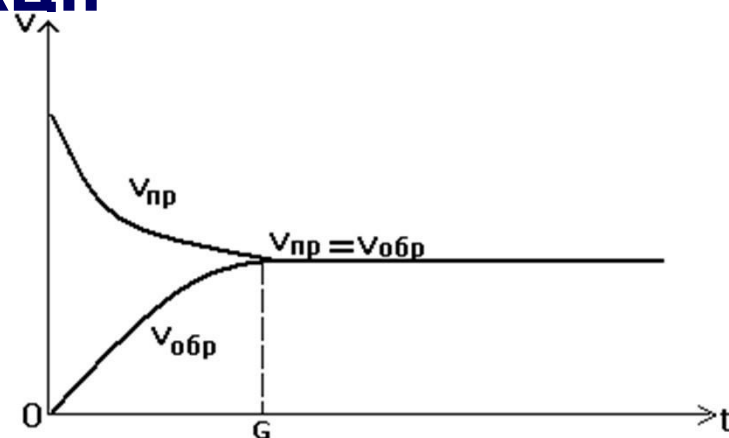
$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

швидкість зворотної реакції :

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

рівновага :  $\vec{v} = \vec{v}$

$$\vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \vec{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$



$$\frac{\vec{k}}{\vec{k}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}; \frac{\vec{k}}{\vec{k}} = K_c;$$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

$K_c$  константа рівноваги

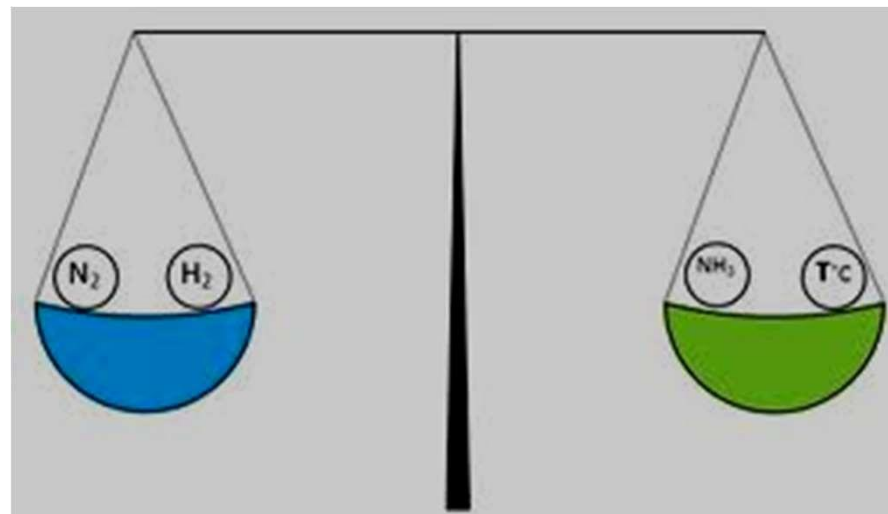


## Закон діючих мас для оборотної реакції

$K_c$	Напрямок реакції
$> 1$	Концентрація продуктів перевищує концентрацію реагентів; переважає <b>пряма</b> реакція $\rightarrow$
$= 1$	Система знаходиться у рівновазі
$< 1$	Концентрація продуктів занадто мала для рівноваги; переважає <b>зворотна</b> реакція $\leftarrow$ .

## Хімічна рівновага

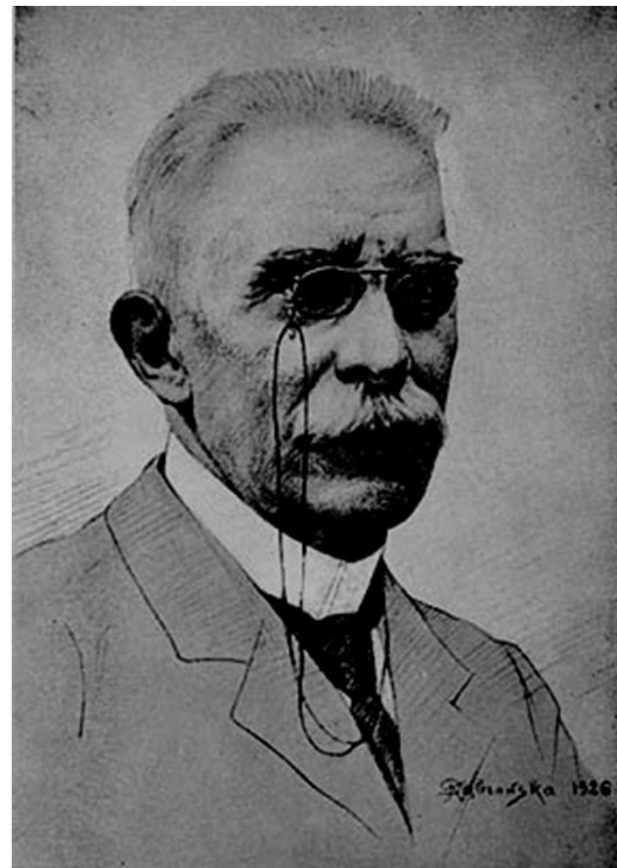
- **Рівновага** – динамічний процес, при якому відбуваються *мікроскопічні* змінення (пряма і зворотна реакції), а *макроскопічні* зміни (концентрації) відсутні.
- рівновага не залежить від напрямку її досягнення.



## Зсув рівноваги

### принцип Ле-Шательє- Брауна:

○ Якщо на систему, що знаходиться у рівновазі, здійснюють зовнішній вплив, то рівновага зсувається у бік реакції, яка спрямована на усунення цього впливу.



Анрі Луї Ле Шательє (1850 – 1936)



## Зсув рівноваги

- **Карл Фердинанд Браун** (1850 – 1918) – німецький фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики у 1909 р.





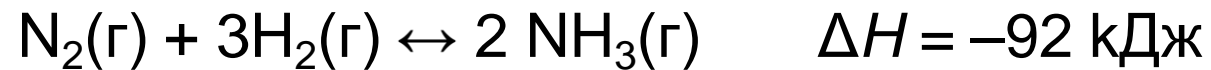
## Наслідки принципу Ле-Шательє - Брауна:

- при **збільшенні концентрації** деякої речовини в рівноважній системі рівновага зміщується **у бік витрачання** цієї речовини; при **зменшенні концентрації** – у **бік її утворення**
- при **підвищенні температури** рівновага системи 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 змінення тиску **не впливає** на стан рівноваги;
- **каталізатор**, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, **не зміщує рівновагу**, але сприяє її скорішому встановленню.



## Практичне використання принципу Ле-Шательє

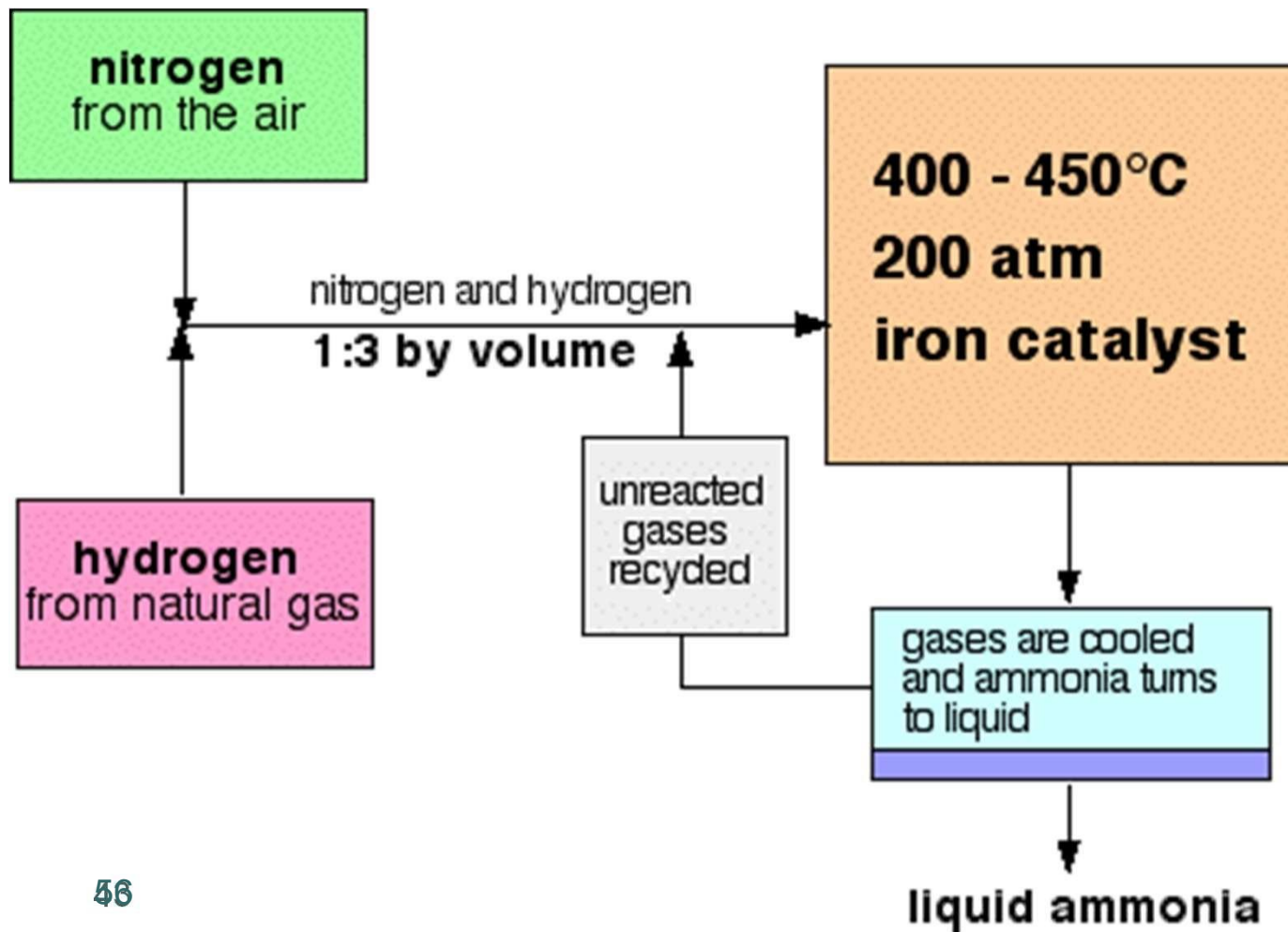
- Екзотермічна реакція синтезу аміаку



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

- Згідно принципу Ле-Шательє-Брауна, для підвищення виходу продукту реакції, необхідно: **підняти тиск і знизити температуру.**

# Синтез аміаку







## Зсув рівноваги

Тип реакції	Вплив	Напрямок зсуву рівноваги
Будь-яка	↑ с реагентів	→
	↓ с реагентів	←
	↓ с продуктів	→
	↑ с продуктів	←

## Зсув рівноваги

Тип реакції	Вплив	Напрямок зсуву рівноваги
Екзотермічна $\Delta H < 0$	$\uparrow T$	$\leftarrow$
	$\downarrow T$	$\rightarrow$
Ендотермічна $\Delta H > 0$	$\uparrow T$	$\rightarrow$
	$\downarrow T$	$\leftarrow$

## Зсув рівноваги

Тип реакції	Вплив	Напрямок зсуву рівноваги
Зменшення кількості речовини газів $\Delta n < 0$	$\uparrow P$	$\rightarrow$
	$\downarrow P$	$\leftarrow$
Збільшення кількості речовини газів $\Delta n > 0$	$\uparrow P$	$\leftarrow$
	$\downarrow P$	$\rightarrow$



## Приклади

Система	Вплив	Результат
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{CO}$	Осушувальний агент для абсорбції $\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$
$\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(r)}$	Пропустили $\text{N}_2$	$\leftrightarrow$
$\text{AgCl}_{(r)} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	Додали $\text{NaCl}$	$\leftarrow$
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$	Додали каталізатор	$\leftrightarrow$

- Зміщення рівноваги в системі  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + Q$ :
- а) забарвлення індивідуальних газів  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  та їх рівноважної суміші;
  - б) вплив температури;
  - в) вплив тиску

