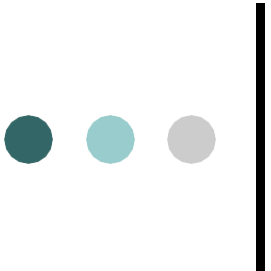


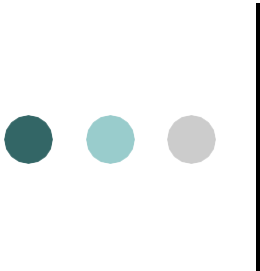


Лекція КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

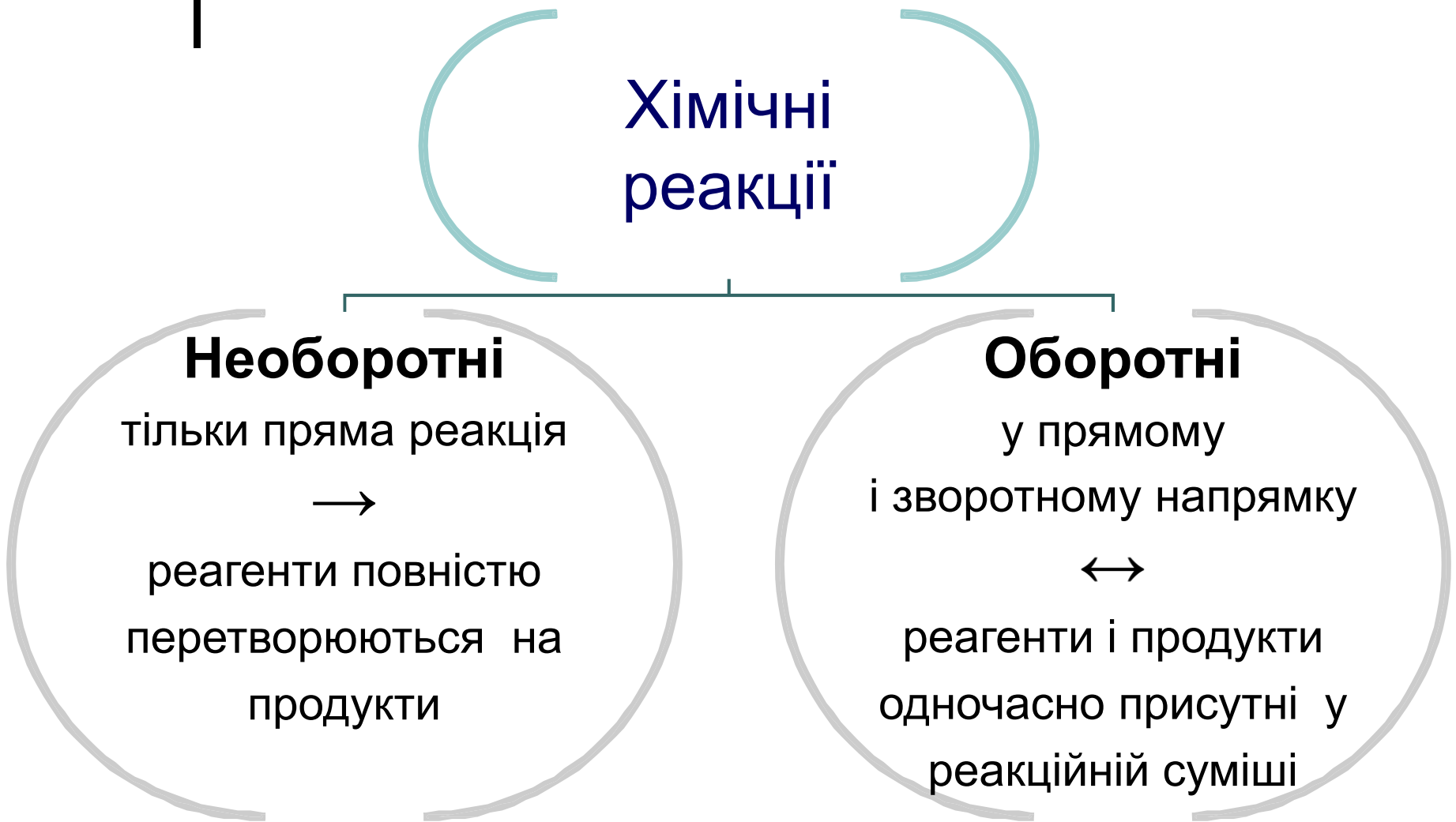


Хімічна термодинаміка дозволяє
передбачити принципову можливість чи
неможливість самочинного перебігу
реакції





Класифікація хімічних реакцій за напрямком перебігу



Хімічні реакції

Необоротні

тільки пряма реакція



реагенти повністю
перетворюються на
продукти

Оборотні

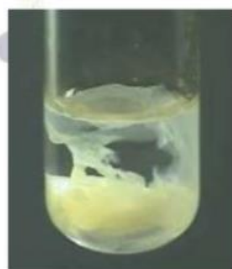
у прямому
і зворотному напрямку



реагенти і продукти
одночасно присутні у
реакційній суміші

Необоротні

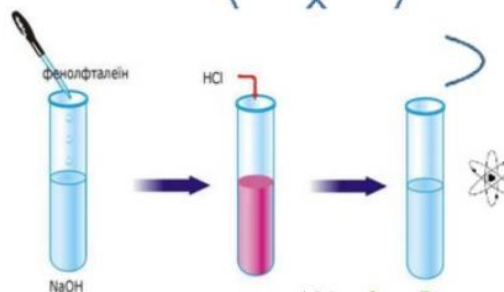
Якщо випадає осад



Якщо виділяється газ



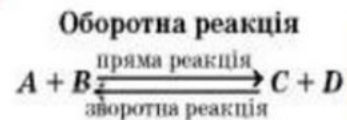
Якщо утворюється малодисоційована сполука (вода)



Якщо реакція супроводжується виділенням великої кількості енергії

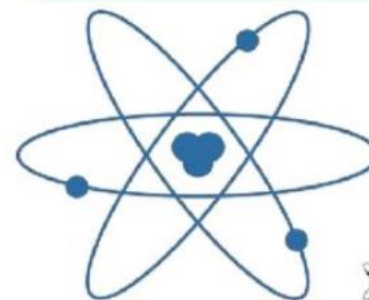
Оборотні

Пряма реакція, що протікає відповідно до рівняння зліва направо



Зворотна реакція, що протікає відповідно до рівняння зправа наліво

У рівняннях оборотних реакцій замість «=» ставиться « $\rightleftharpoons$ »
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$$

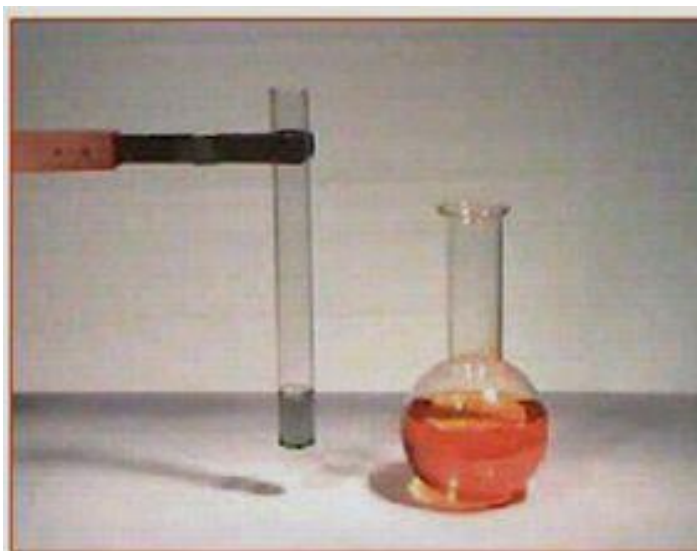




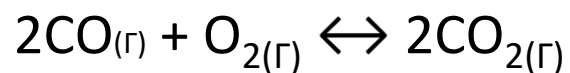
Класифікація хімічних реакцій за агрегатним станом речовин



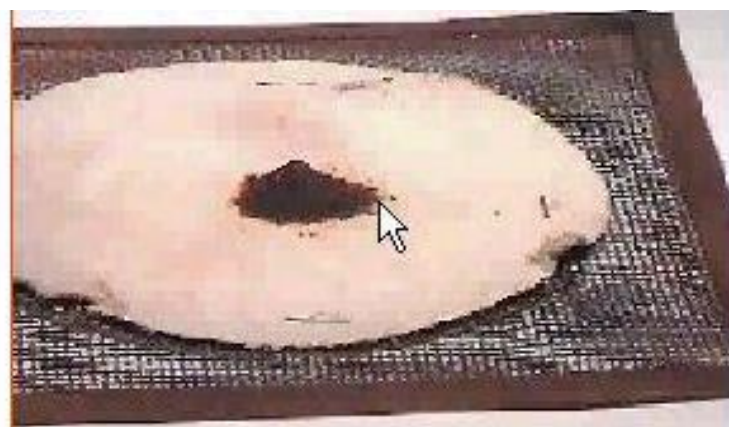
Класифікація реакцій за агрегатним станом



Гомогенні



Особливість: перебігають у всьому об'ємі реакційної суміші



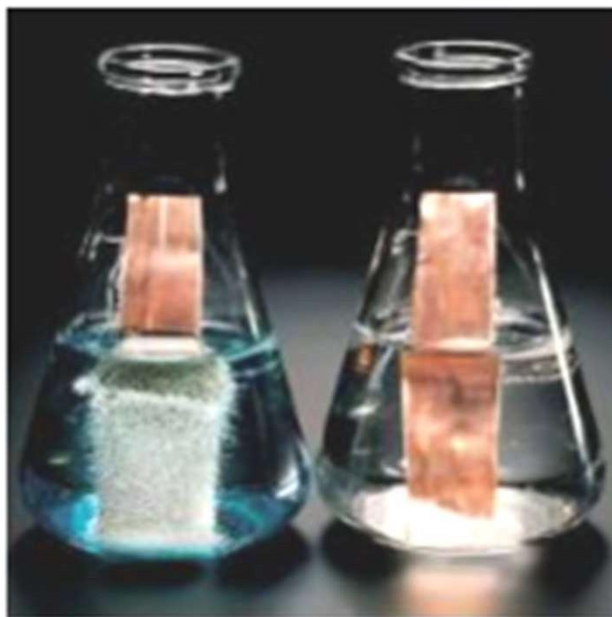
Гетерогенні



Особливість: перебігають на поверхні поділу фаз

Гетерогенні системи

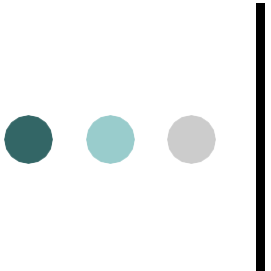
- **Фаза** – сукупність всіх гомогенних частин системи, однакових за складом і всіма фізичними та хімічними властивостями, яка відділена від інших частин системи межею розділу.



(a)

(b)





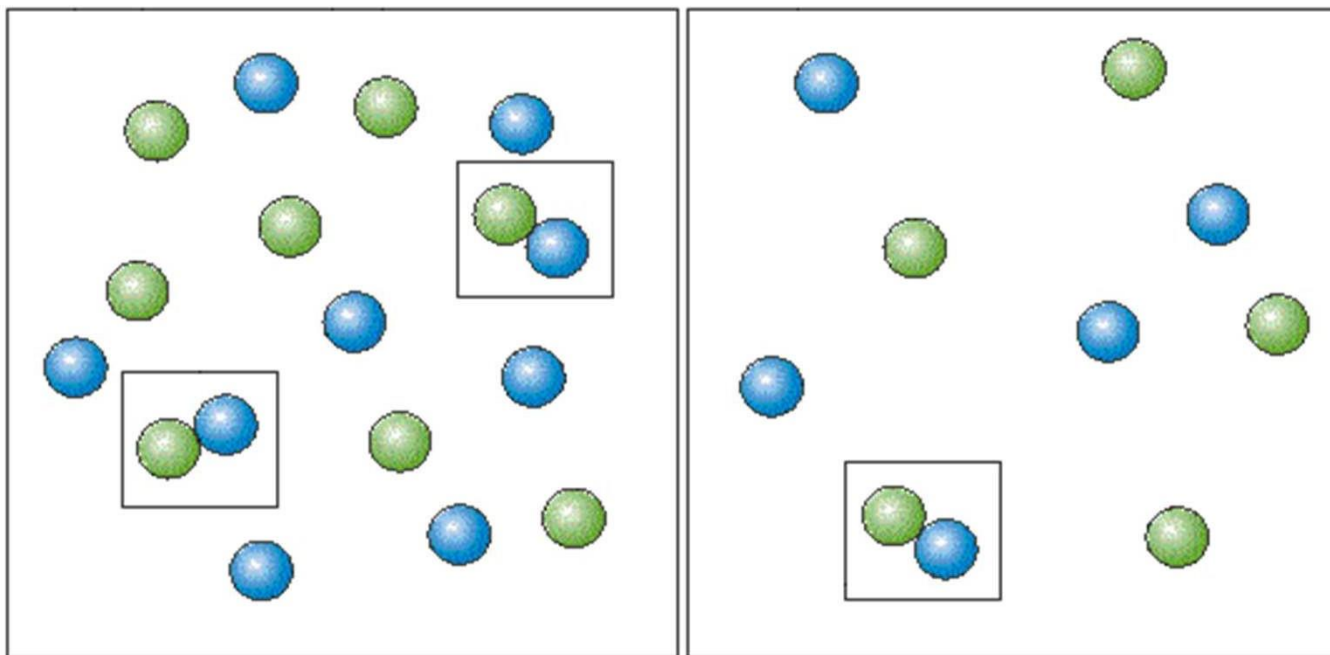
Швидкість хімічної реакції

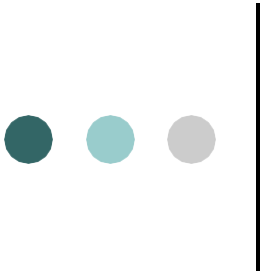
- **ШВИДКІСТЬ** хімічної реакції визначається як число елементарних актів взаємодії, які відбуваються в одиницю часу у одиниці об'єму для **ГОМОГЕННОЇ** реакції або на одиниці межі розділу фаз – для **гетерогенної**.
- швидкість **ГОМОГЕННОЇ** хімічної реакції залежить від числа зіткнень реагуючих частинок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



Швидкість хімічної реакції

$$\begin{array}{ccc} n_1 & > & n_2 \\ v_1 & > & v_2 \end{array}$$





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

$$v_{\text{гет}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot S} \left[\frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{дм}^2} \right]$$

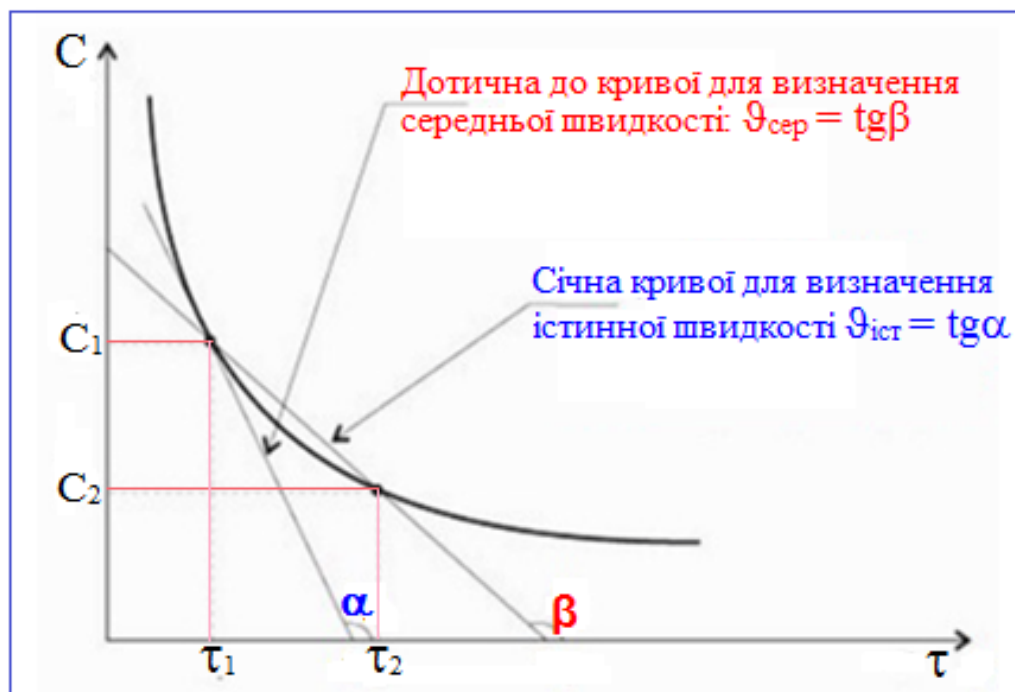
Δn – змінення
кількості речовини
 S – площа поверхні
реакції

Визначення швидкості реакції

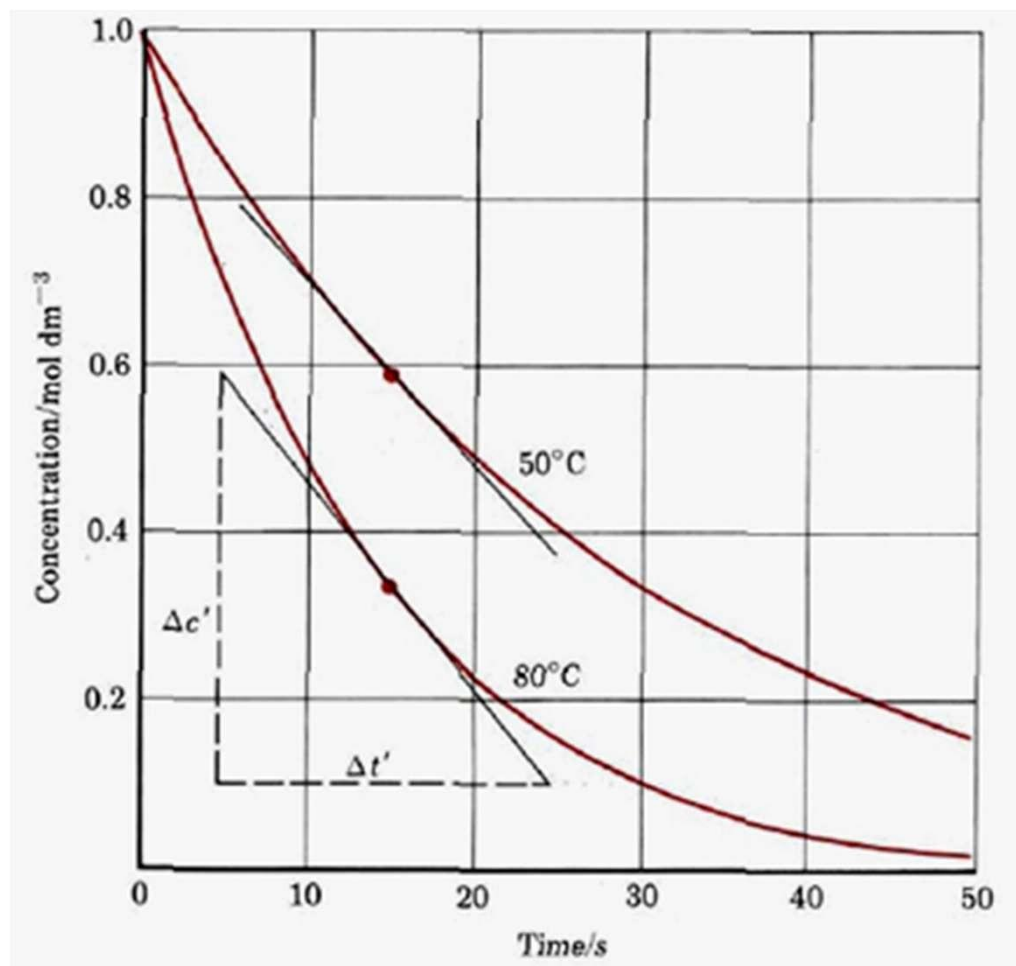
- швидкість реакції v – змінення концентрації (c) в одиницю часу (t)

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

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

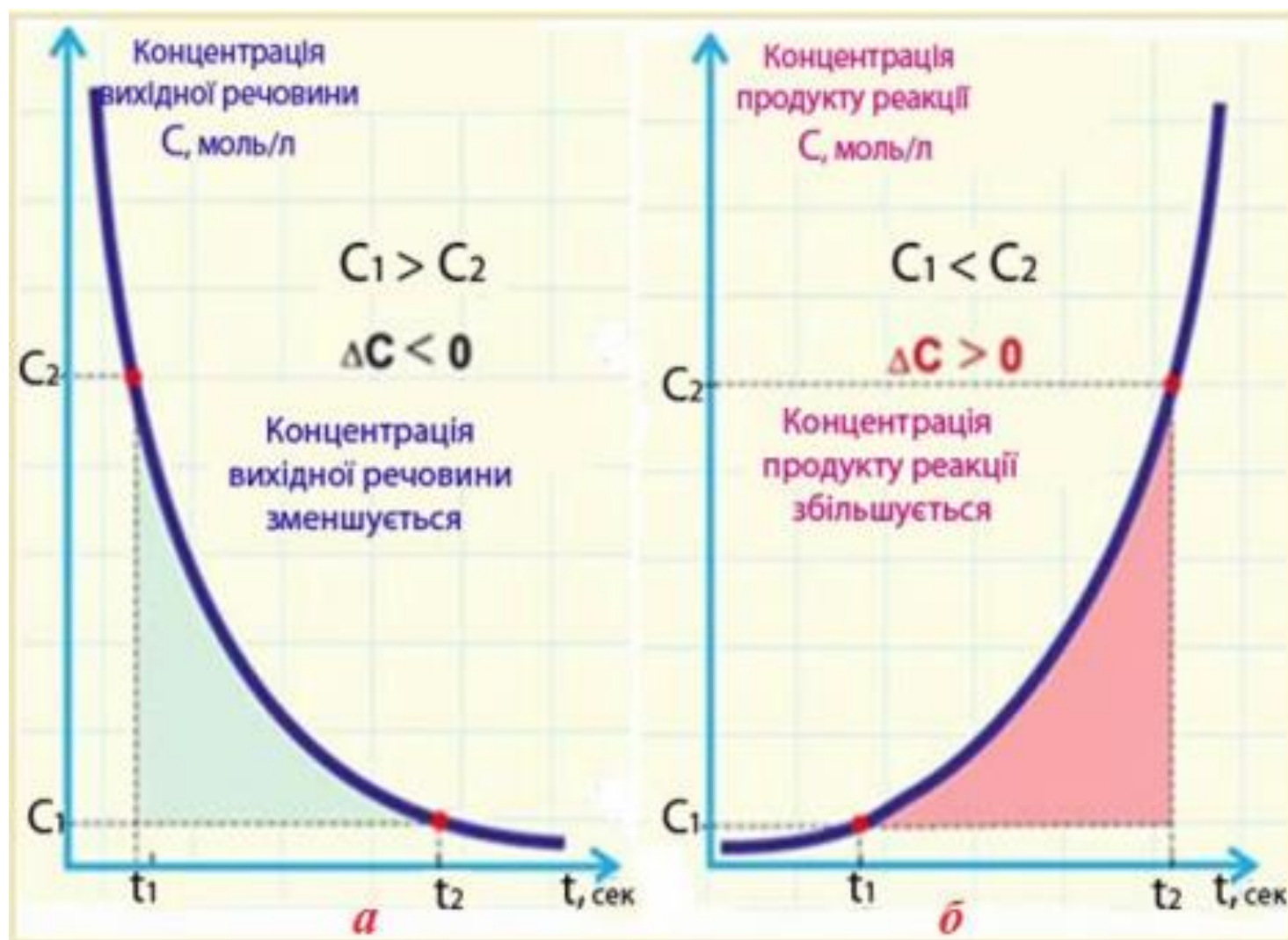


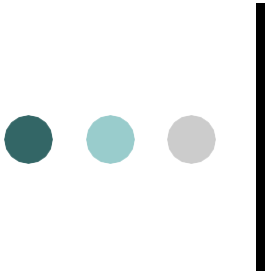
Швидкість реакції



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

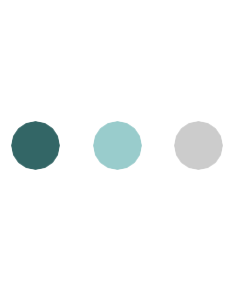
Змінення концентрації протягом реакції:
а) вихідного реагенту; б) продукту реакції



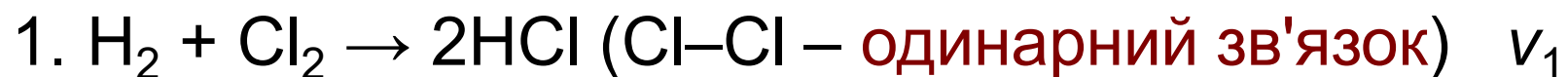


Фактори, що впливають на швидкість реакції

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



Природа реагентів



$$v_1 > v_2 > v_3$$



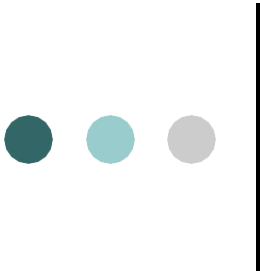
Природа реагентів

$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ *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*

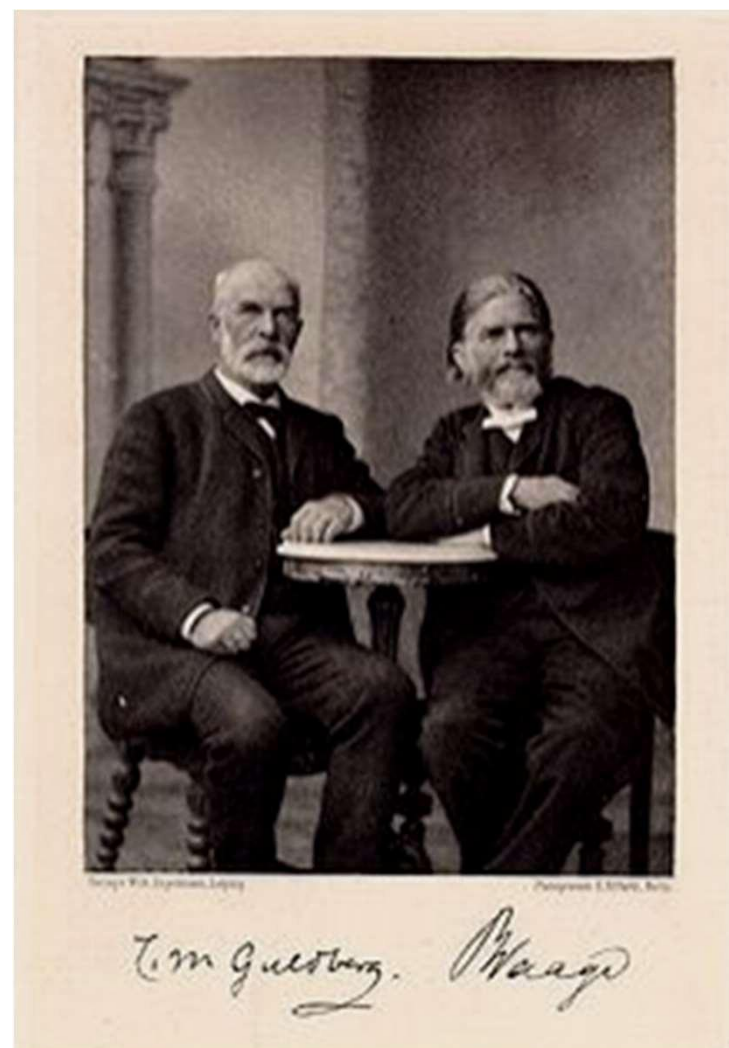


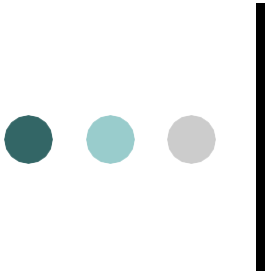
Агрегатний стан

- 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/дм³;

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

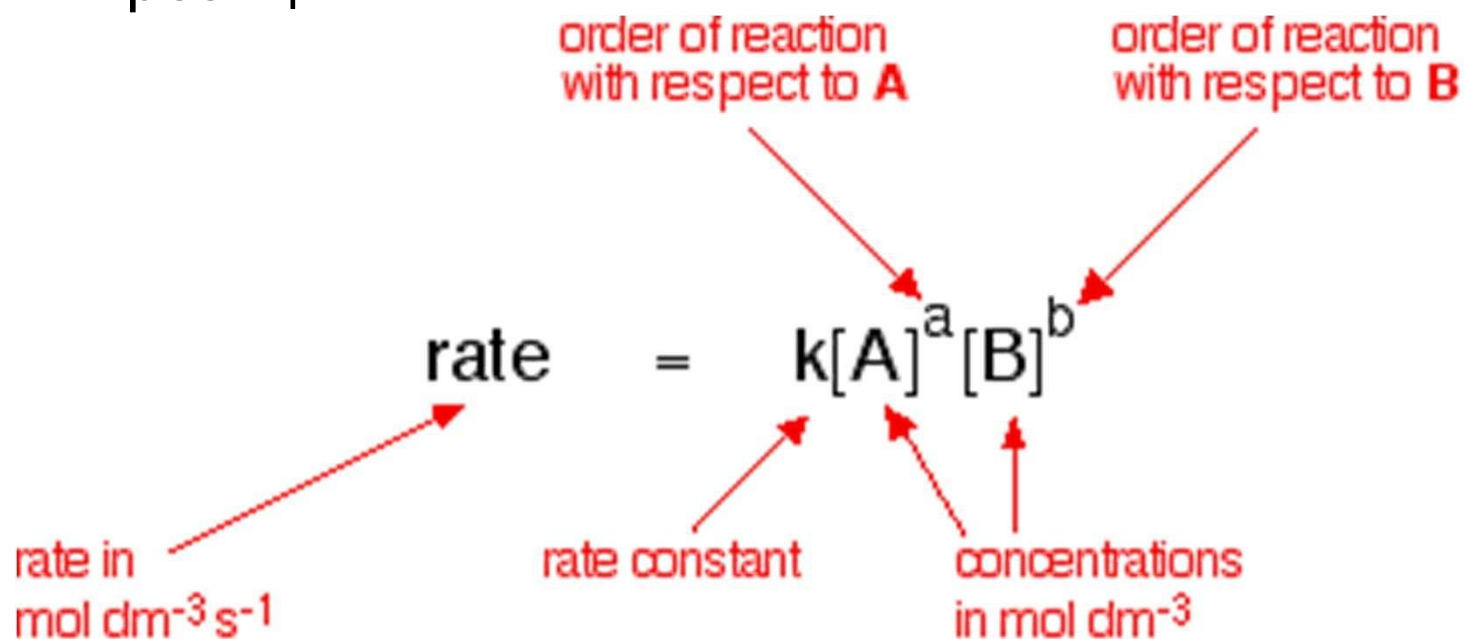
a , b – показнику ступеню, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

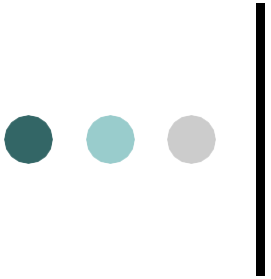


Закон діючих мас

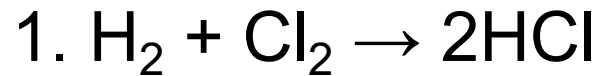
Кінетичне рівняння - це математичний вираз, який описує залежність швидкості реакції від концентрації вихідних речовин і дає можливість визначати змінення кількостей реагентів і продуктів реакції протягом її перебігу

- Кінетичне рівняння реакції дозволяє встановити шляхи керування швидкістю реакції.





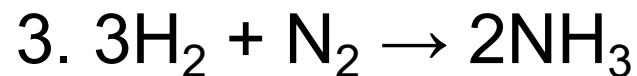
Концентрацію використовуємо тільки для газів або рідин



$$v_1 = k_1 c(\text{H}_2) c(\text{Cl}_2)$$



$$v_2 = k_2 c^2(\text{H}_2) c(\text{O}_2)$$



$$v_3 = k_3 c^3(\text{H}_2) c(\text{N}_2)$$

- Порядок реакції за речовиною p – показник ступеня при концентрації речовини.
- Порядок реакції (молекулярність) – сума показників ступеня при концентраціях реагентів
 $p_1 = 2; p_2 = 3; p_3 = 4$



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

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



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

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

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

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

Тиск (тільки для реакцій за участі газів)

- Закон ідеального газу:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$\frac{m}{M \cdot V} = \frac{n}{V} = C$$

$$P = C \cdot R \cdot T \approx C$$

Diagram illustrating the ideal gas law equation: $pV = nRT$. The variables are labeled with red arrows:

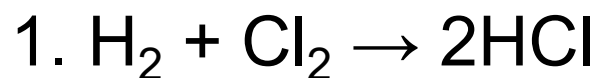
- p : pressure
- V : volume
- n : number of moles
- R : gas constant
- T : temperature (K)

Diagram illustrating the simplified ideal gas law equation: $p = \frac{n}{V} \times RT$. The variables are labeled with red arrows:

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



Тиск (P)



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

$$v_1 \sim P^2$$

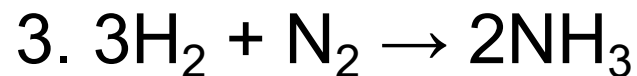
$$k'_1 = k_1 / (RT)$$



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

$$v_2 \sim P^3$$

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



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

$$v_3 \sim P^4$$

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



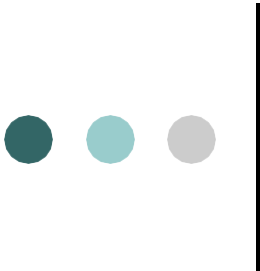
Вплив температури

- 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





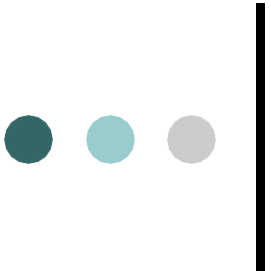
Правило Вант-Гоффа

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

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

γ – 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**.

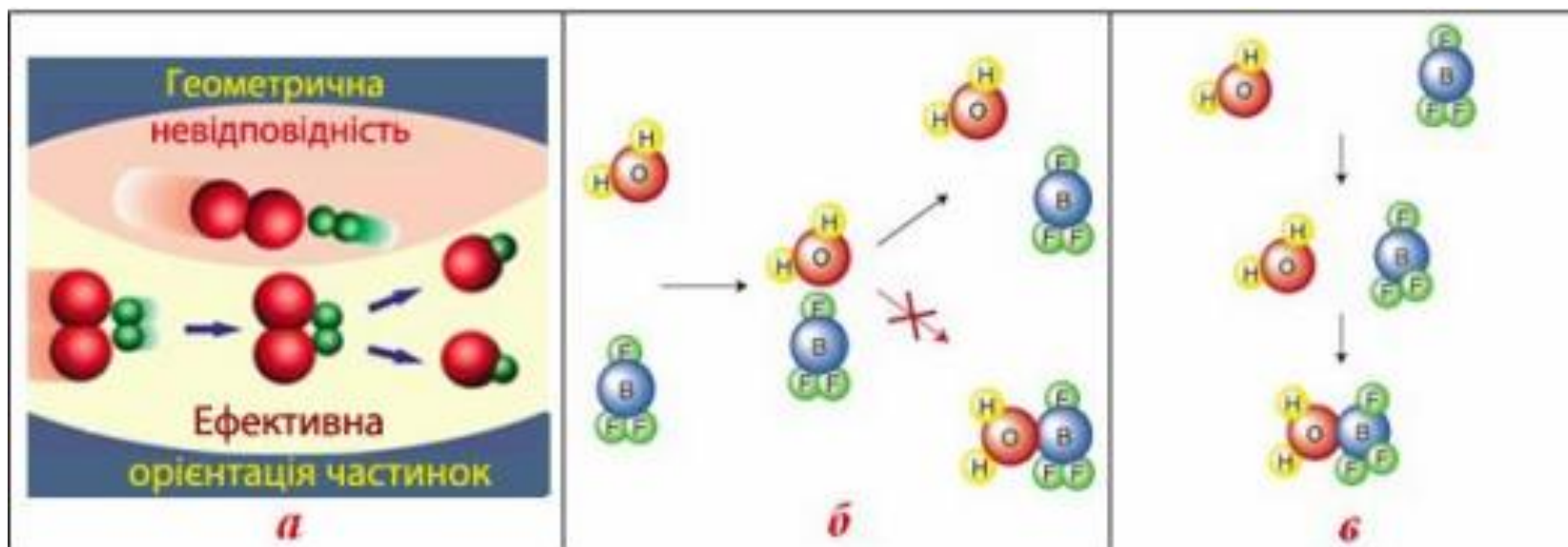
Сванте Август Арреніус (1859 – 1927)

- 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 .



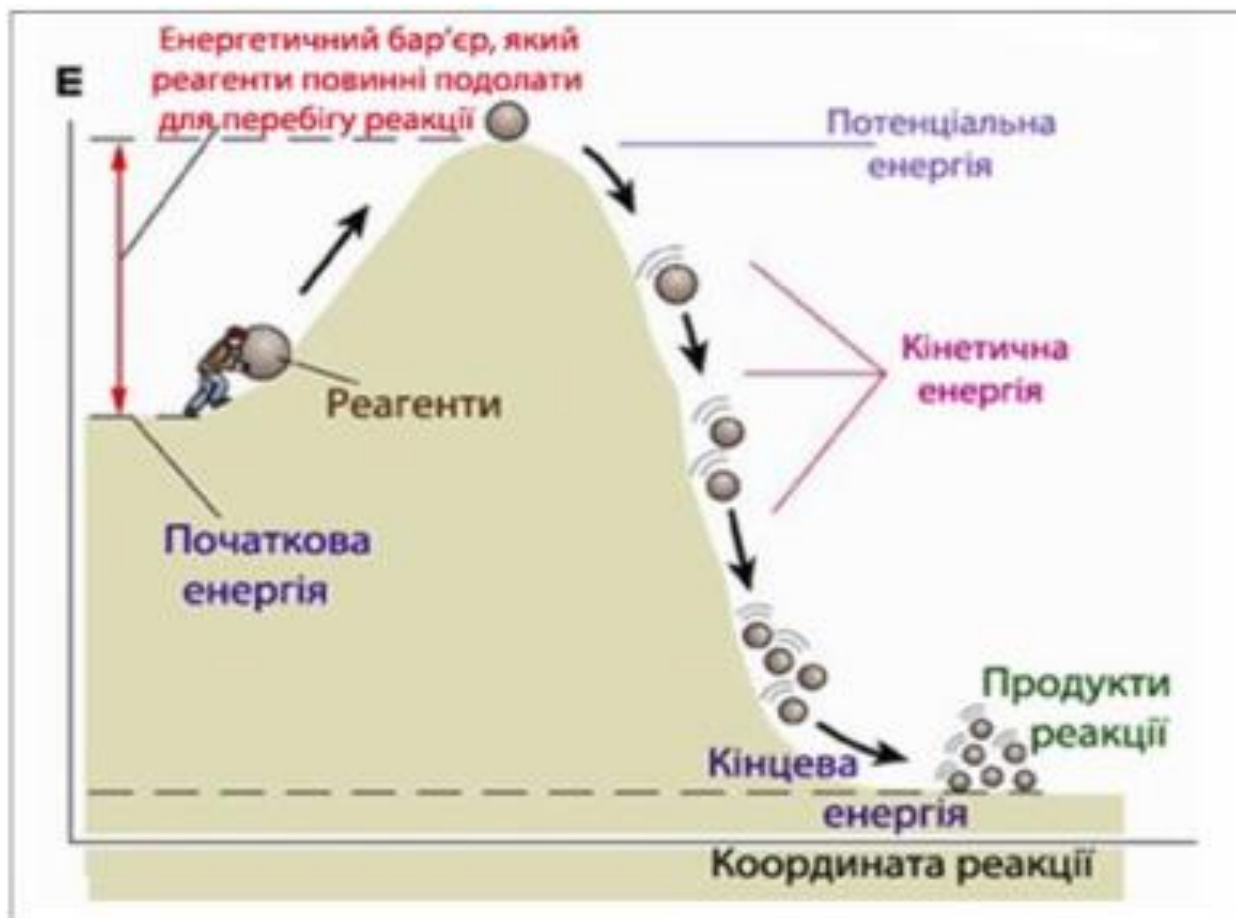
а) загальна схема дії стеричного фактору;

б) реакція між молекулами H_2O і BF_3 не відбувається, оскільки активні центри молекул не співпадають;

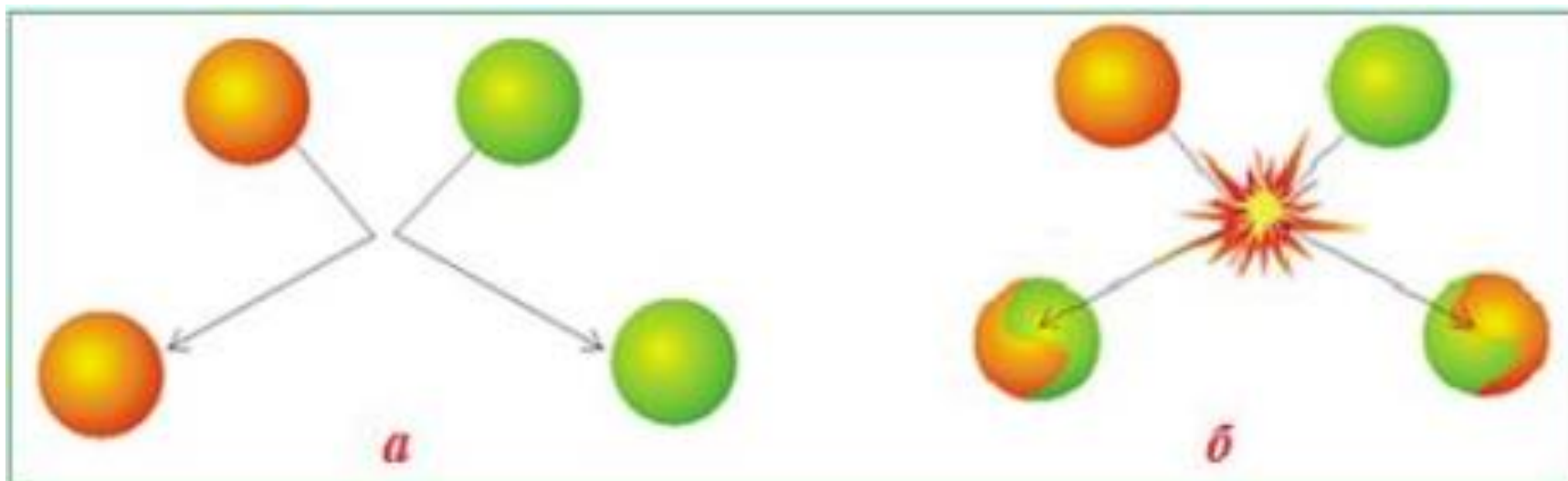
в) взаємодія між H_2O і BF_3 за умови відповідності активних центрів молекул, внаслідок чого утворюється продукт реакції $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

● ● ●

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.



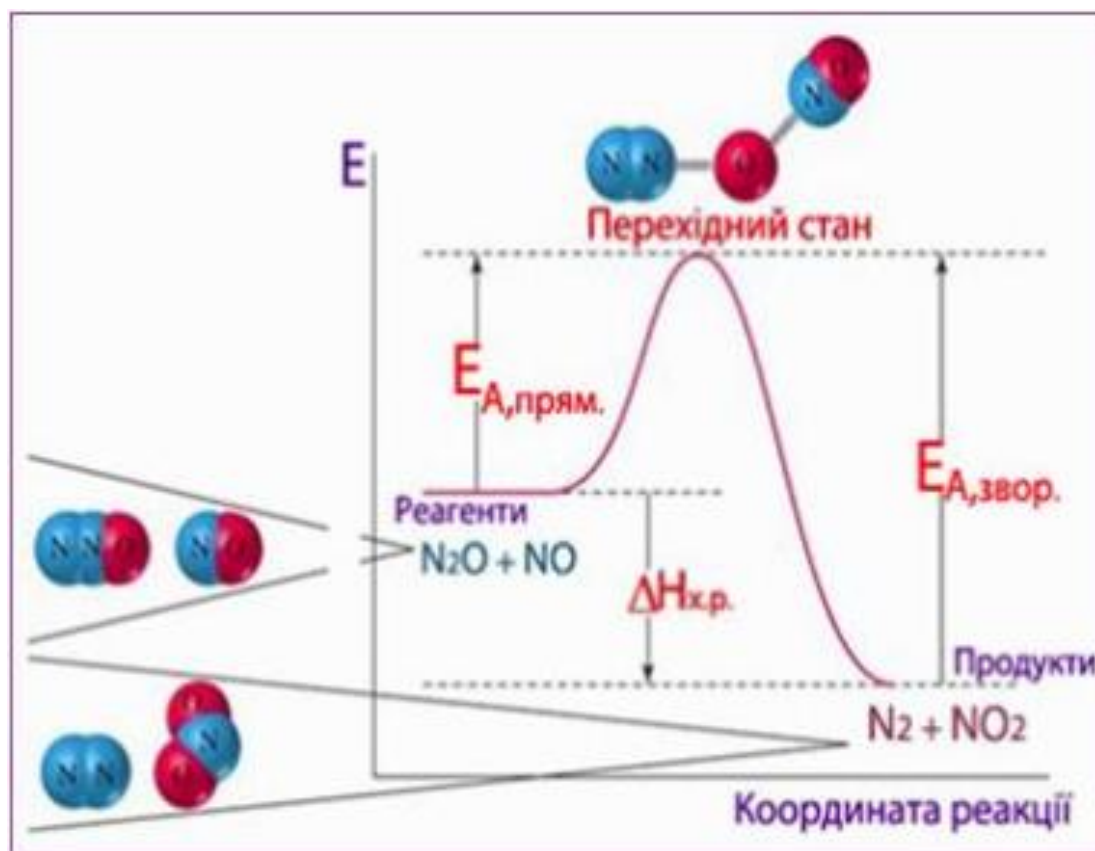
- а) неефективне зіткнення, при якому хімічна взаємодія не відбувається;
б) ефективне зіткнення і утворення нових частинок

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.

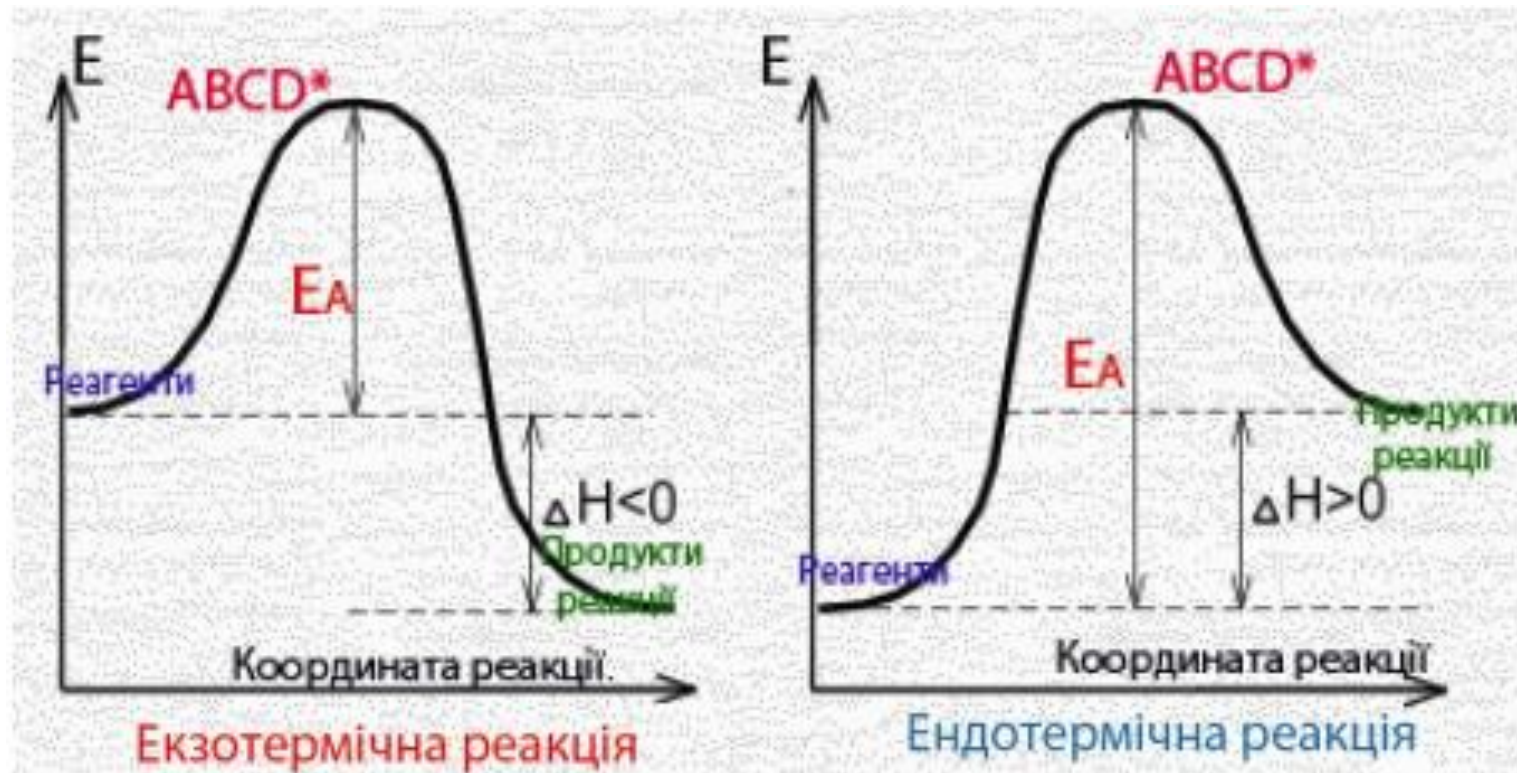


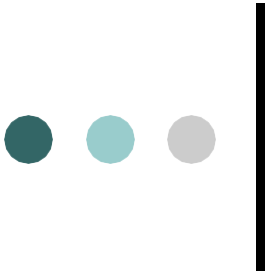
Енергія переходу речовини в стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул реакційної системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається

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



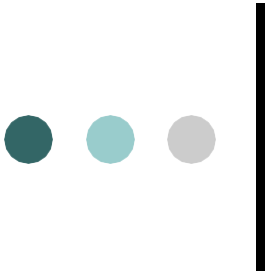


Рівняння Арреніуса

- **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.



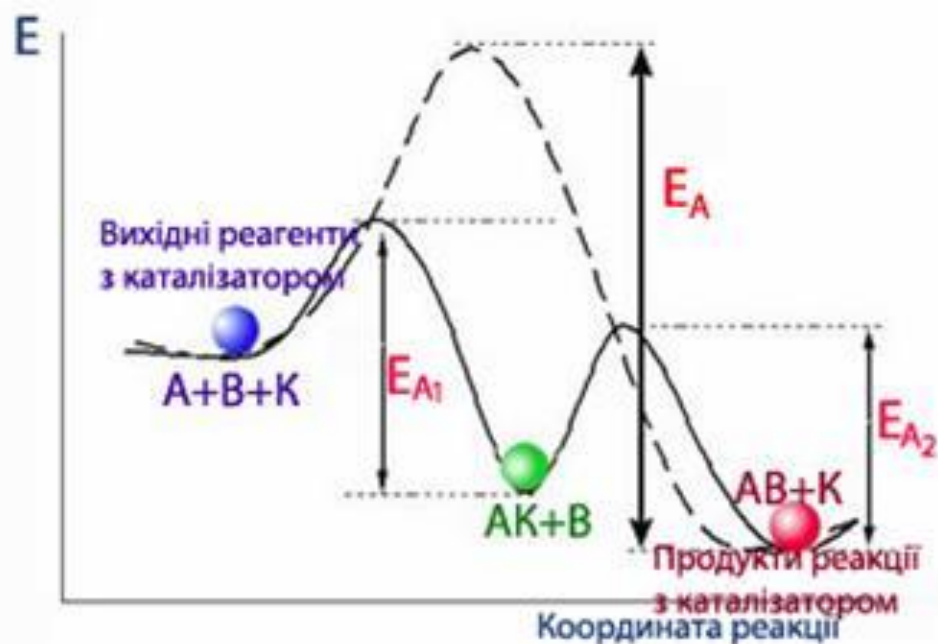
При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу. Реакція



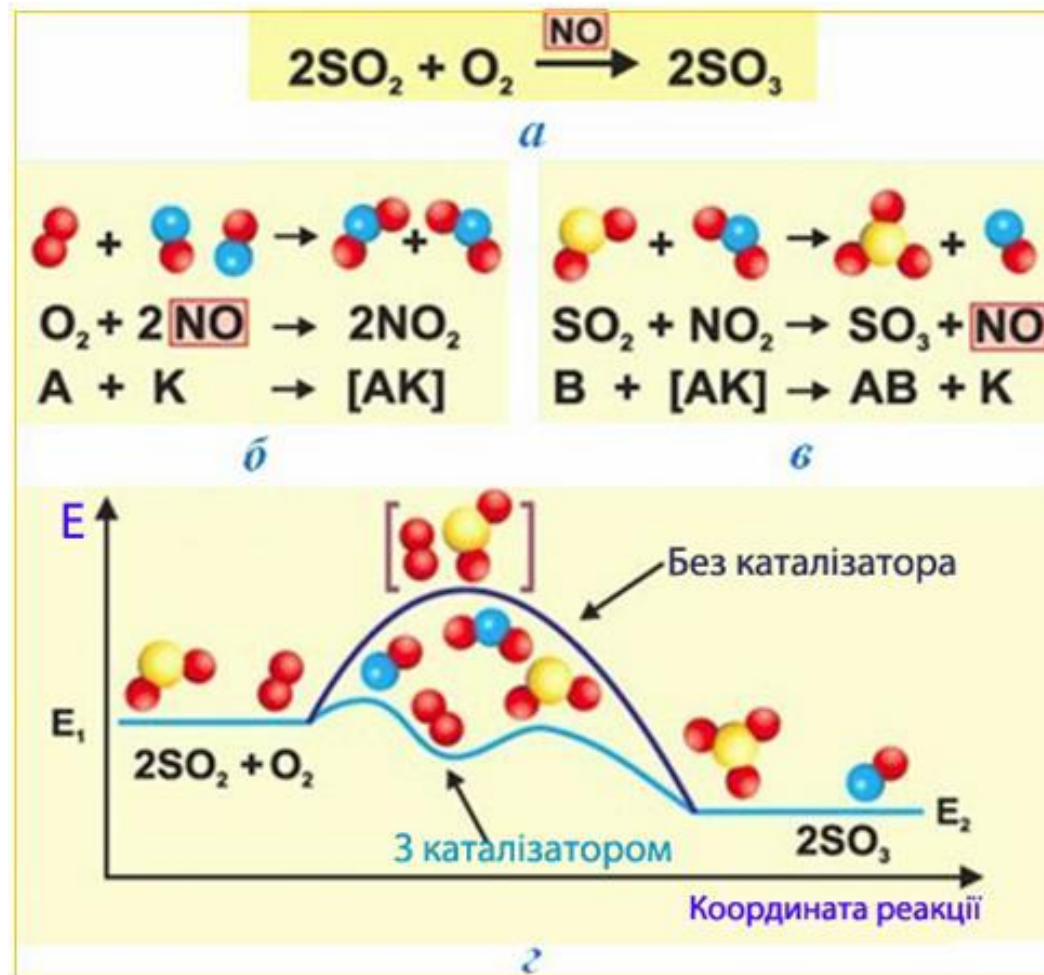
за наявності каталізатора перебігає через два (чи більше) проміжних станів:



a



б



- 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 NO_2 ;
- в) друга стадія, під час якої відбувається регенерація проміжної сполуки NO_2 при її взаємодії з іншою вихідною речовиною (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

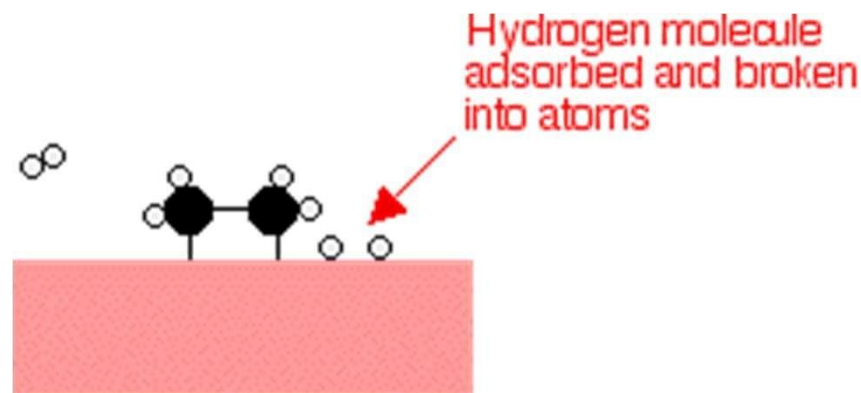
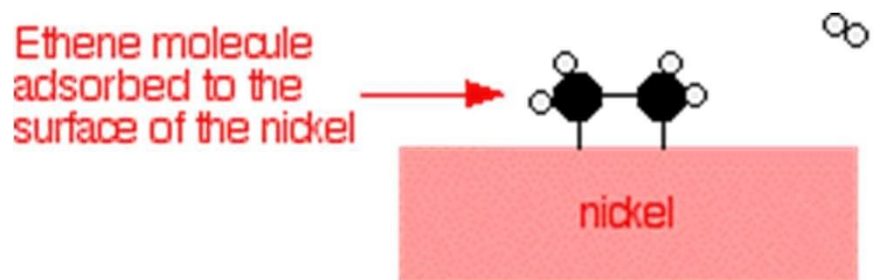


Приклади

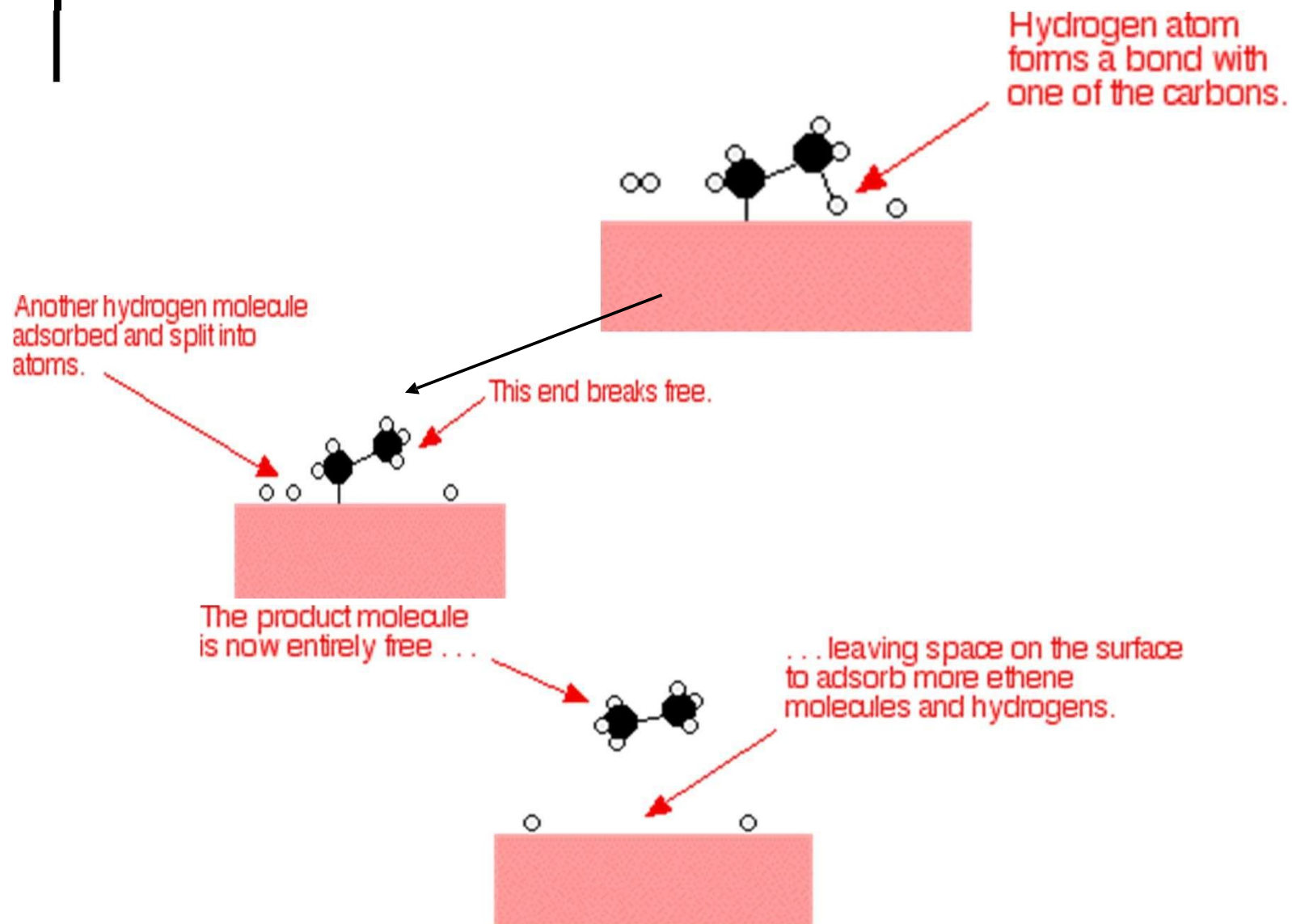
Реакція	Каталізатор
Розклад гідроген пероксиду	MnO_2
Нітрування бензену	H_2SO_4
Виробництво аміаку (процес Габера)	Fe
Конверсія SO_2 у SO_3 в процесі контактного синтезу H_2SO_4	V_2O_5
Гідрогенізація подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$	Ni

Гетерогенний каталіз – гідрогенізація C_2H_4

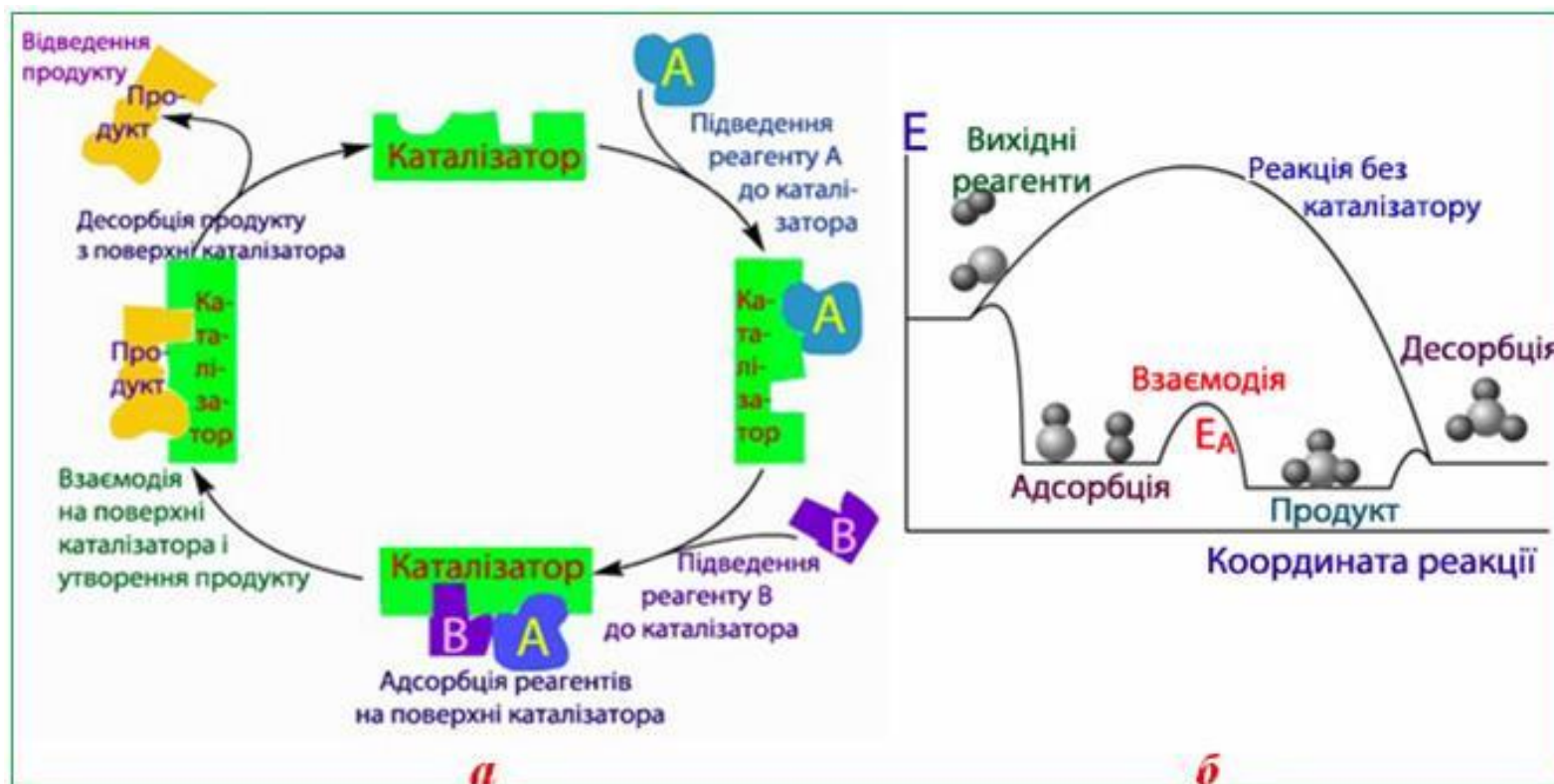
- Твердо-фазний каталізатор сприяє перерозподілу електронної густини і руйнуванню зв'язків у реагентах.
- Як правило такі каталізатори – d-метали (або їх оксиди) – акцептори електронів



Гетерогенний каталіз – гідрогенізація

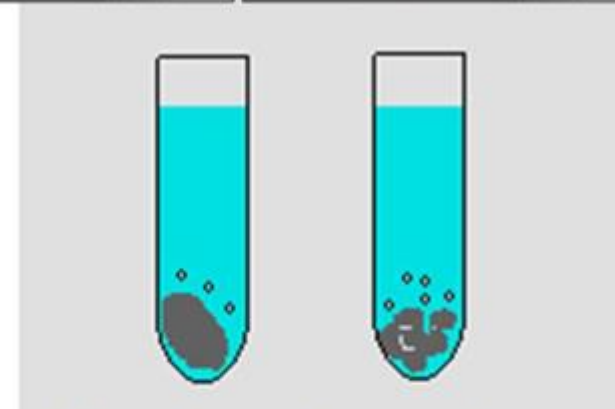
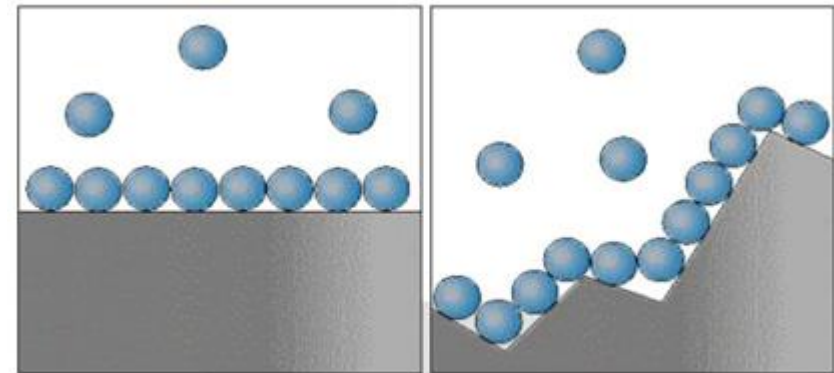


Гетерогенний каталіз: а) механізм; б) енергетична діаграма



Вплив площі поверхні S

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

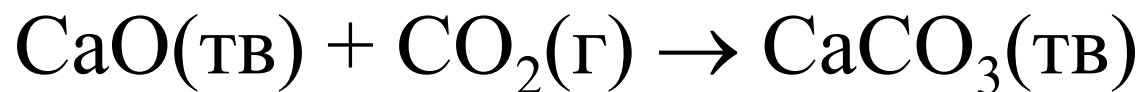


**Маса Zn в обох пробірках
однакова**



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.



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

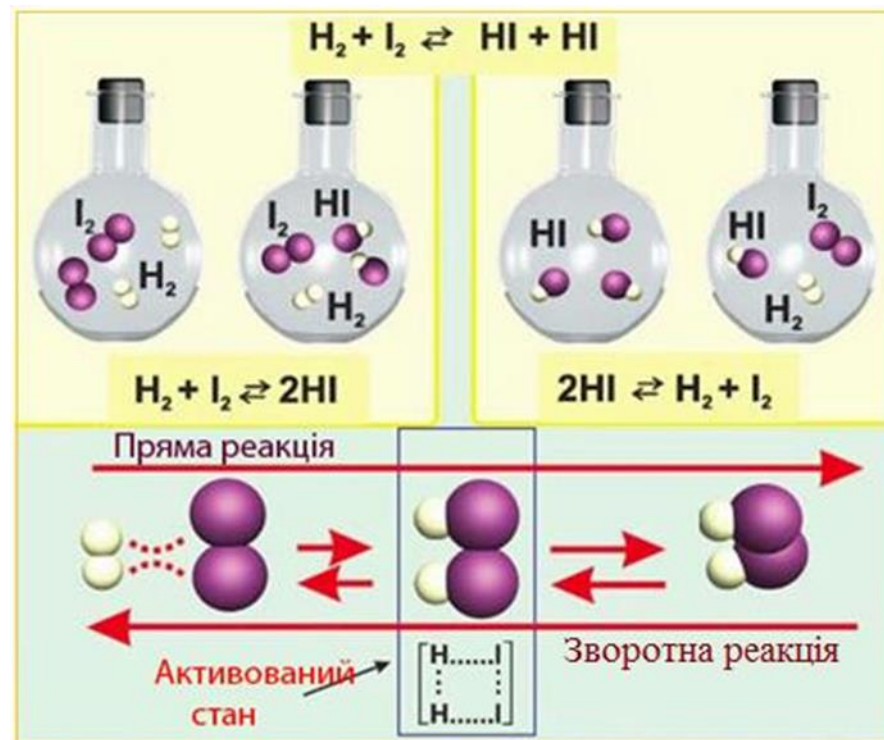


ОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ

- закон діючих мас
- зсув рівноваги



Оборотні
реакції
перебігають у
прямому і
зворотному
напрямку.



Закон діючих мас для оборотної реакції



швидкість прямої реакції :

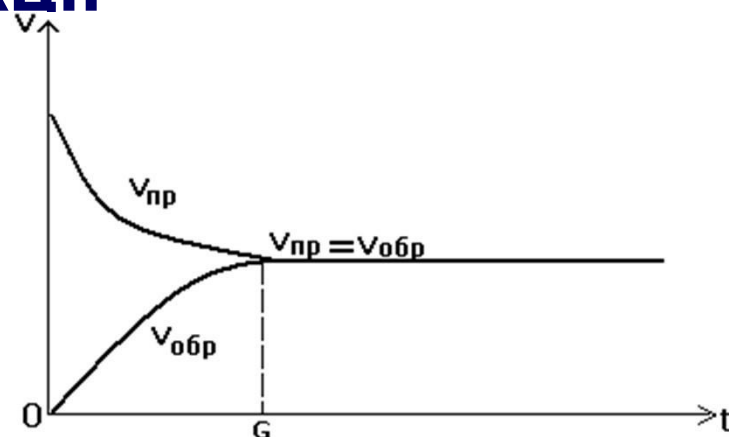
$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

швидкість зворотної реакції :

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

рівновага : $\vec{v} = \tilde{v}$

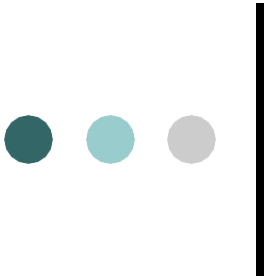
$$\vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \tilde{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$



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

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

K_c константа рівноваги

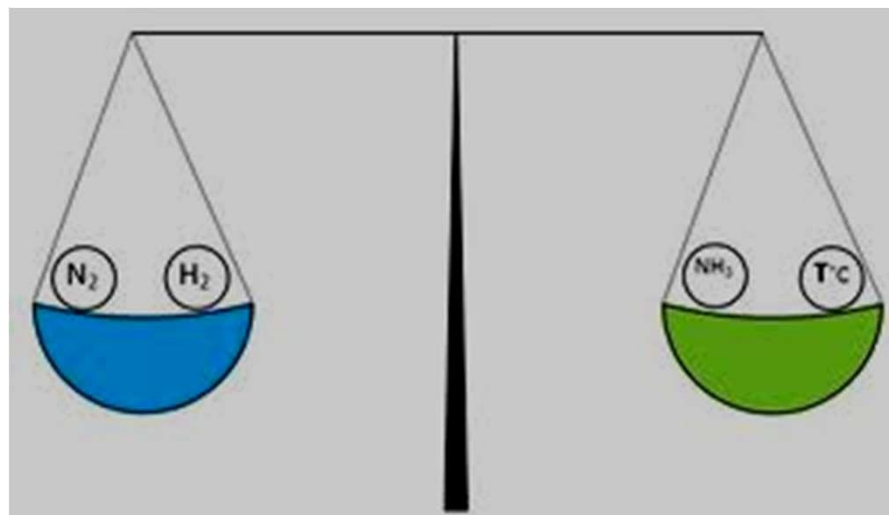


Закон діючих мас для оборотної реакції

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

Хімічна рівновага

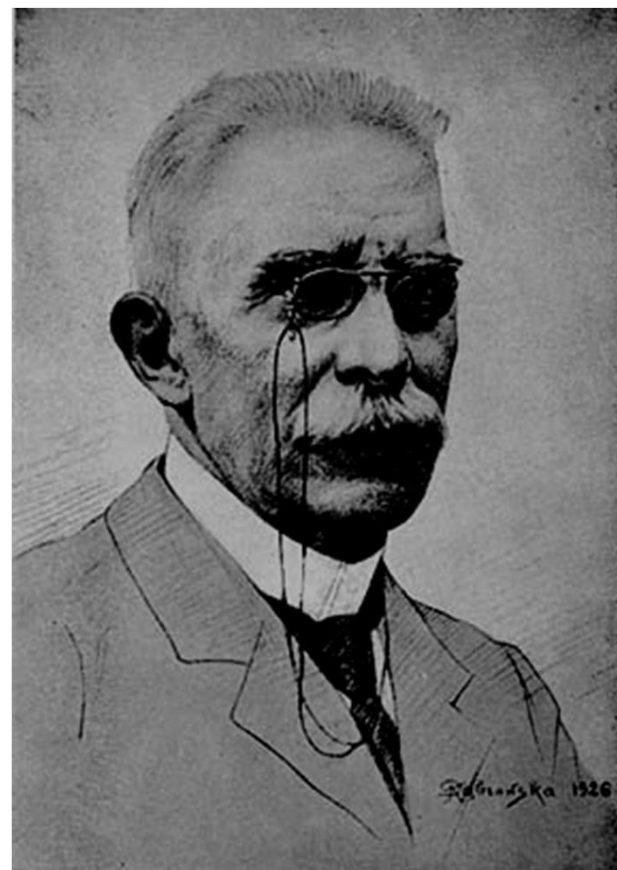
- **Рівновага** – динамічний процес, при якому відбуваються *мікроскопічні* змінення (пряма і зворотна реакції), а *макроскопічні* зміни (концентрації) відсутні.
- рівновага не залежить від напрямку її досягнення.



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

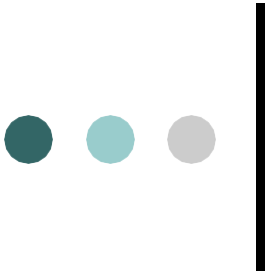
- **Карл Фердинанд Браун**
(1850 – 1918) –
німецький фізик,
лауреат Нобелівської
премії з фізики у 1909 р.





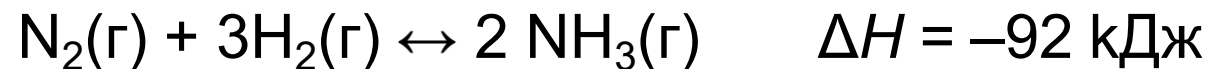
Наслідки принципу Ле-Шательє - Брауна:

- 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

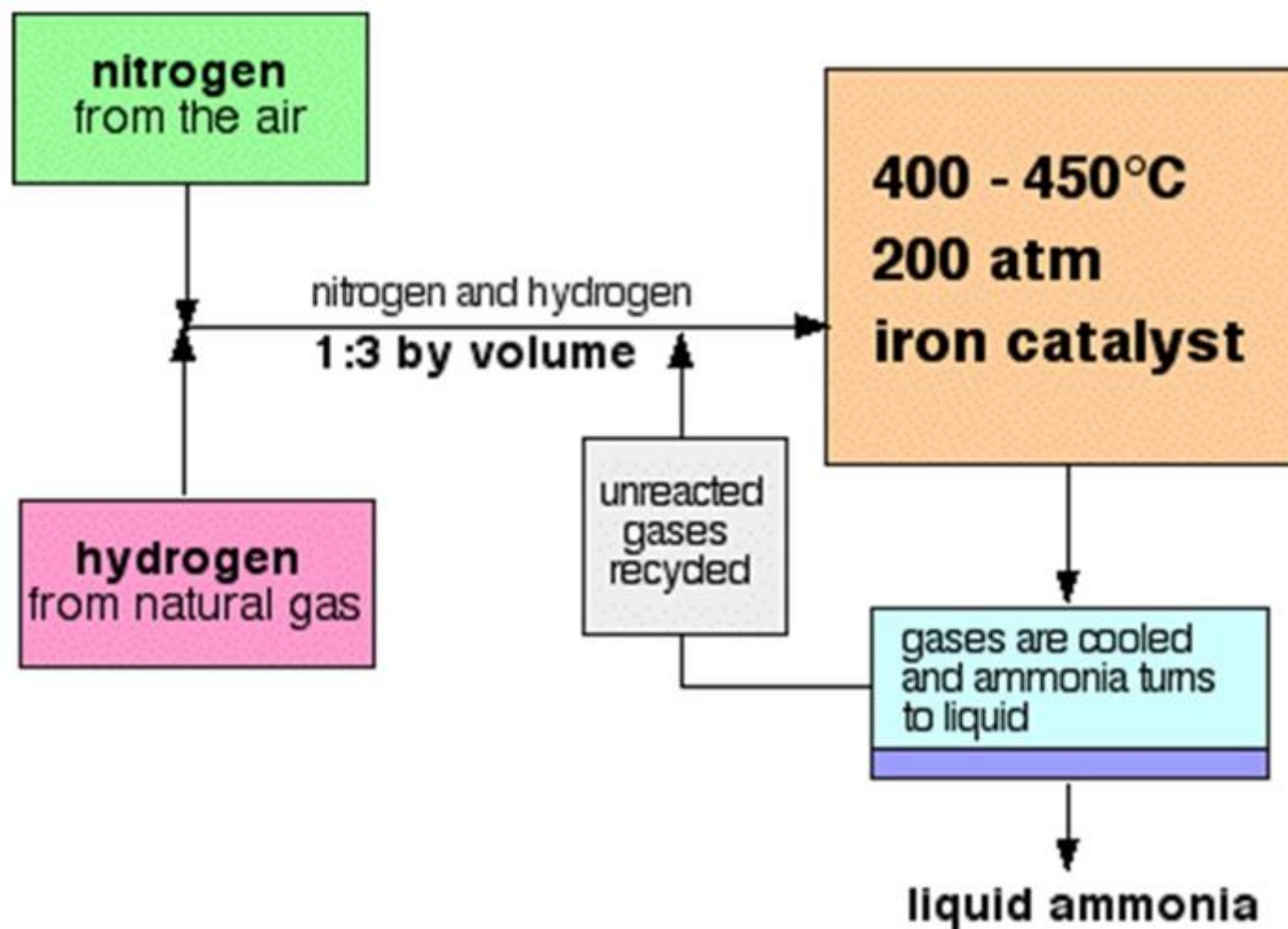
- Екзотермічна реакція синтезу аміаку



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

- 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	$\uparrow$ с реагентів	$\rightarrow$
	$\downarrow$ с реагентів	$\leftarrow$
	$\downarrow$ с продуктів	$\rightarrow$
	$\uparrow$ с продуктів	$\leftarrow$



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
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}$	Осушувальний агент для абсорбції H_2O	$\longrightarrow$
$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$	Пропустили N_2	$\longleftrightarrow$
$\text{AgCl}_{(\text{т})} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	Додали NaCl	$\longleftarrow$
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$	Додали каталізатор	$\longleftrightarrow$

Зміщення рівноваги в системі $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + Q$:

а) забарвлення індивідуальних газів NO_2 , N_2O_4 та їх
рівноважної суміші;
б) вплив температури;
в) вплив тиску

