

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 4

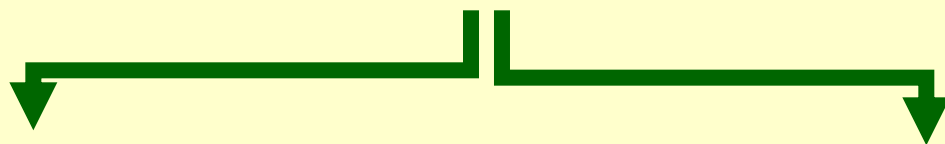
ХІМІЧНА КІНЕТИКА. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА

План

- 1. Швидкість хімічної реакції та методи її вимірювання**
- 2. Основний постулат хімічної кінетики. Порядок і молекулярність реакції**
- 3. Кінетика простих реакцій**
- 4. Методи визначення порядку реакції**
- 5. Складні реакції**
- 6. Залежність константи швидкості реакції від температури**

Хімічна кінетика — наука про швидкість і механізми хімічних перетворень, а також чинники, які на них впливають.

Кінетика



Формальна кінетика

дає математичний
опис швидкості
реакції без
урахування
механізму цієї
реакції.

Молекулярна кінетика

вивчає механізм
хімічних реакцій
(закономірності
перебігу
елементарного
хімічного акту)

ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА

Швидкість хімічної реакції — зміна концентрації реагуючої речовини за одиницю часу.

$$\mathcal{J}_{сер} = \pm \frac{C_0 - C}{\tau}$$

Істинна швидкість реакції — це нескінченно мала зміна концентрації, що відбувається за нескінченно малий проміжок часу:

$$\mathcal{J} = -\frac{dC}{d\tau}$$

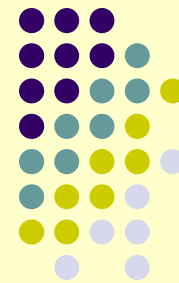
або

$$\mathcal{J} = \frac{dC}{d\tau}$$

вимірюють за реагентом

вимірюють за продуктом реакції

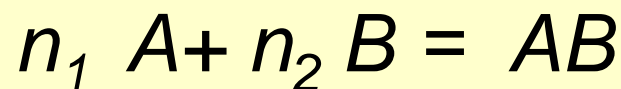
2. ОСНОВНИЙ ПОСТУЛАТ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ



- закон діючих мас (ЗДМ)

швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до деяких степенів.

для реакції:



швидкість

$$\mathcal{J} = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}$$

K - константа швидкості реакції.

Константа швидкості

залежить від:

- природи реагентів,
- температури,
- каталізатора

не залежить від

концентрацій

K - називають ***питомою швидкістю***.

Хімічні реакції класифікують за :

- а) молекулярністю
- б) порядком

молекулярність — число молекул, які беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії

Мономолекулярні	$A \rightarrow B$ $A \rightarrow B + C$
Дво (бі) молекулярні	$A + B \rightarrow C$ $2 A \rightarrow B$
Тримолекулярні	$A + 2B \rightarrow C$ $3A \rightarrow B$

Порядок реакції - сума показників при концентраціях у кінетичних рівняннях

$$\mathcal{J} = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}$$

$n_1 + n_2 = n$ — **загальний порядок реакції**.

загальна швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої (лімітуючої) стадії.

Реакції можуть бути

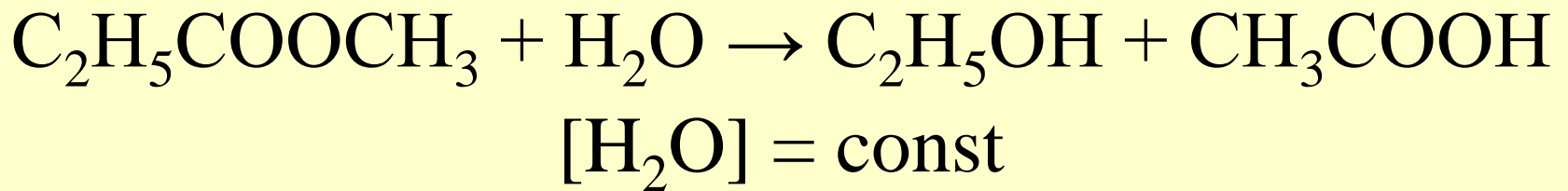
- Першого порядку
- Другого
- Третього
- Нульового (*у гетерогенних реакціях, якщо швидкість підведення речовини більша, ніж швидкість його витрачання*)
- Дробного (*характерний для складних реакцій, який перебігає через проміжні стадії*)

Причини неспівпадіння порядку та молекулярності

Порядок та молекулярність співпадають лише для простих одностадійних реакцій.

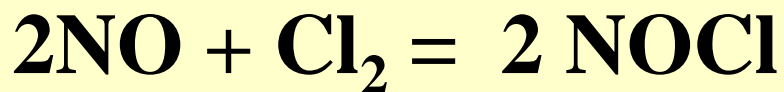
Неспівпадіння:

1) сталість концентрації одного або кількох учасників реакції.



реакція I порядку, але бімолекулярна

2) ступінчастий характер реакції.



2 стадії:

А) $\text{NO} + \text{Cl}_2 = \text{NOCl}_2$ - швидка реакція,
речовина нестійка

Б) $\text{NOCl}_2 + \text{NO} = 2 \text{NOCl}$ – лімітуюча
реакція

Реакція тримолекулярна, а порядок – другий

КІНЕТИКА ПРОСТИХ РЕАКЦІЙ

Реакції характеризують за

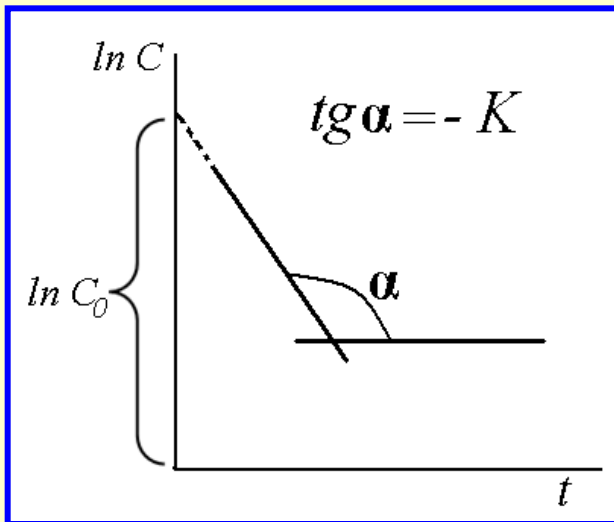
- *кінетичним рівнянням*
- *періодом напівперетворення*

$$\tau_{1/2}$$

I порядок

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

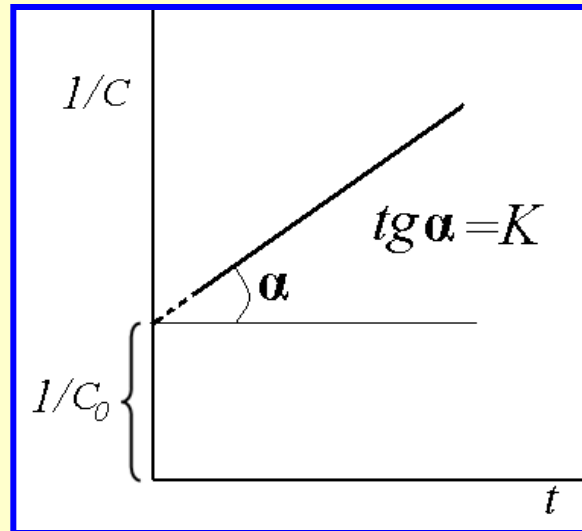
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$



II порядок

$$K = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

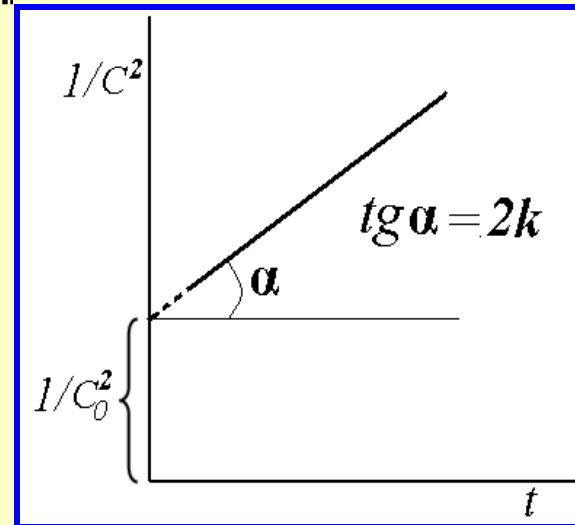
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K C_0}$$



III порядок

$$K = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2K C_0^2}$$

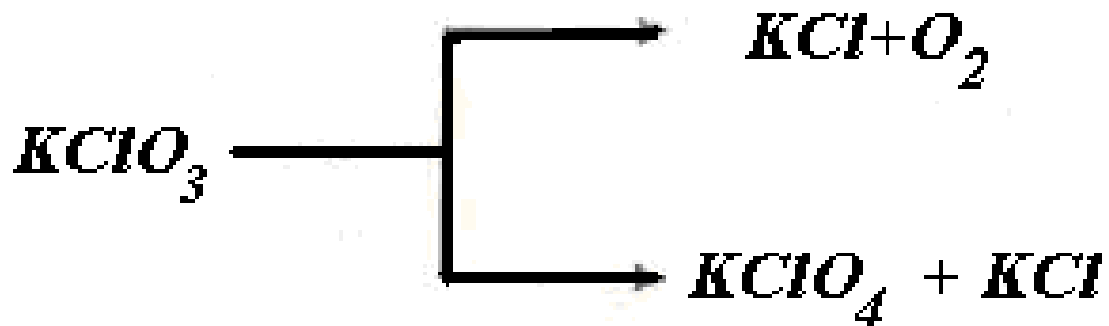


МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ

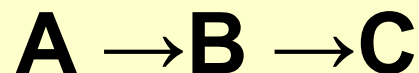
- **Інтегральний**
підбір кінетичного рівняння,
метод напівперетворень;
- **Диференціальний**
метод Вант-Гоффа

СКЛАДНІ РЕАКЦІЇ

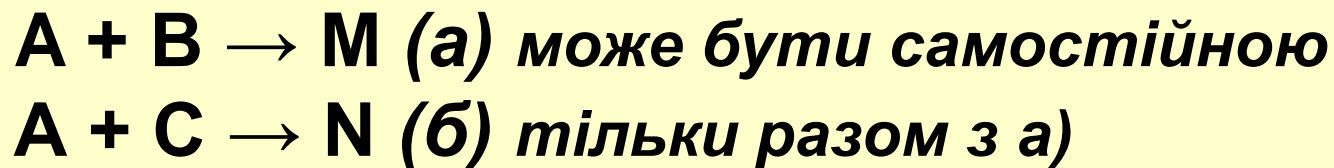
паралельні



послідовні



супряжені



A- актор

B- індуктор

C - акцептор

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Правило Вант-Гоффа :

$$\frac{D_{\tau_2}}{D_{\tau_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Не виконується при високих температурах

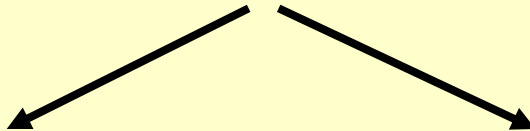
На правилі Вант-Гоффа ґрунтується метод «*прискореного старіння ліків*», який застосовують для визначення строків придатності лікарських засобів і оптимальної температури їх зберігання.

Рівняння Арреніуса

Диференціальна форма

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{act}}{RT^2}$$

Інтегральні форми



$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{akt}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$k = A \cdot e^{-E_a / (RT)}$$

МОЛЕКУЛЯРНА КІНЕТИКА

План

- Теорія активних зіткнень
- Теорія перехідного стану
- Каталіз

ТЕОРІЯ АКТИВНИХ ЗІТКНЕНЬ

Умова елементарного акту хімічної реакції - зіткнення молекул.

$$U_{\text{теор}} \gg U_{\text{практ}}$$

Тобто, лише окремі зіткнення молекул ефективні.

Теорія активних зіткнень (Арреніус):
елементарний акт реакції відбувається
між активними молекулами

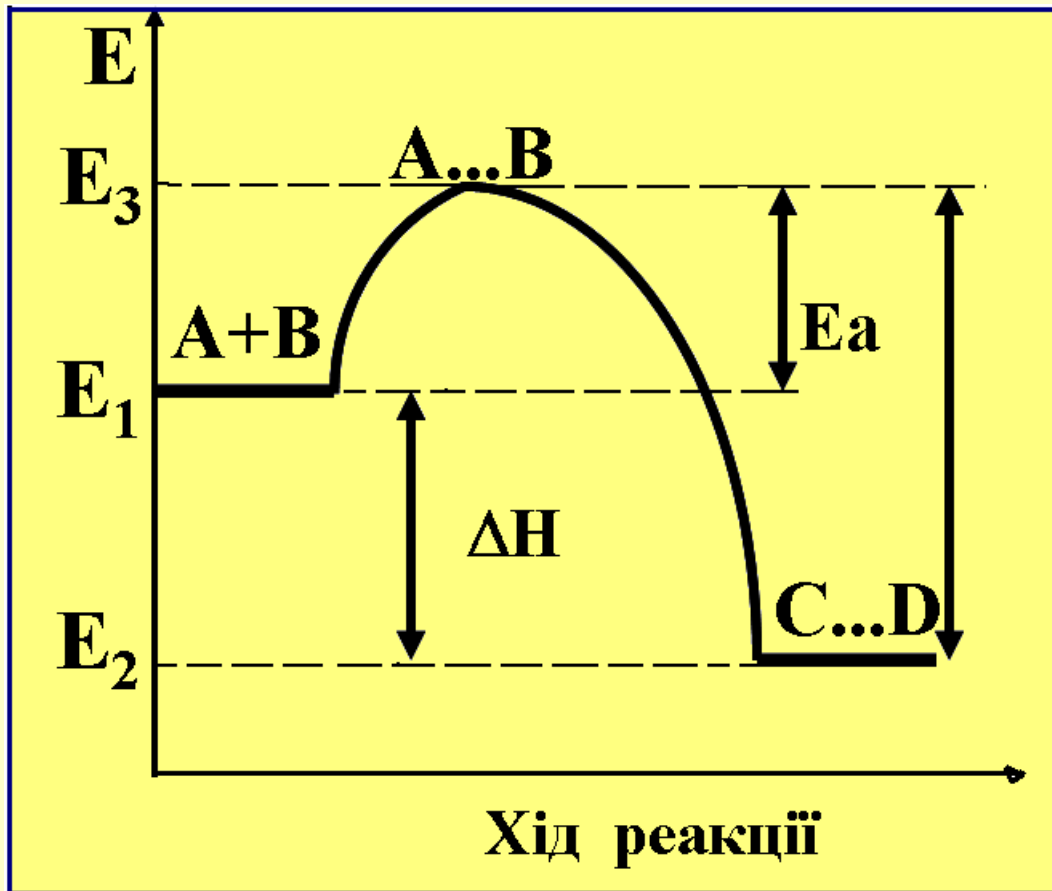
Активні молекули – ті, що мають
надлишкову енергію

Енергія активації - це надлишок енергії
порівняно із середньою енергією
реагуючих молекул, необхідний для
того, щоб зіткнення були ефективними.

Енергія активації потрібна для :

- подолання сили відштовхування при наближенні молекул
- послаблення або зруйнування міжатомних зв'язків в молекулі для утворення нових зв'язків.

екзотермічна реакція



A...B – актив.

комплекс

E_1, E_2, E_3 – середня

енергія молекул

реагентів,

продуктів,

перехідного стану

$E_a = E_3 - E_1$ -

енергія активації.

E_a' - енергія

актив. оборотної

реакції

РІВНЯННЯ

АРРЕНІУСА

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Молекули можуть активуватися :

- ❖ при нагріванні,
- ❖ при зіткненні з активними молекулами,
- ❖ під дією електромагнітного випромінювання
- ❖ під дією електричного розряду,
- ❖ під дією α -частинок, нейтронів і т.д.

Надлишкова енергія молекул може проявлятися :

- ❖ у вигляді підвищеної кінетичної енергії поступального та обертального руху,
- ❖ посилення коливального руху атомів або атомних груп у молекулах,
- ❖ збудження електронів та ядер.

Згідно зі статистикою Больцмана число ефективних зіткнень:

$$Z = Z_0 \cdot e^{-E_{акт} / (RT)}$$

Якщо всі ефективні зіткнення ведуть до реакції, то швидкість реакції дорівнює числу ефективних зіткнень:

$$\mathcal{J} = Z_0 \cdot e^{-E_{акт} / (RT)}$$

$$U = K$$

$$K = Z_0 \cdot e^{-E_{\text{акт}} / (RT)}$$

Не всі зіткнення активних молекул ведуть до реакції. Багато залежить від структури молекул і їх взаємної орієнтації в момент зіткнення.

Тому в формулу вводять поправочний множник p , який називають **стеричним фактором**:

$$k = pZ_0 \cdot e^{-E_{акт}/(RT)}$$

Стеричний фактор для різних реакцій змінюється в широких межах — від 10^{-6} до 1.

Недолік теорії активних зіткнень :

- не дозволяє розрахувати стеричний фактор.
- елементарний акт хімічної реакції в ній вважається миттєвим.

Вагоме для загальної теорії кінетики:

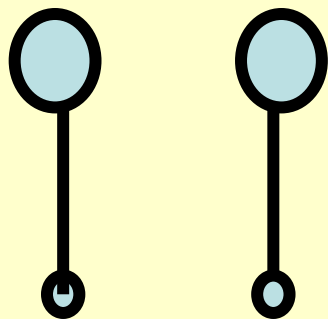
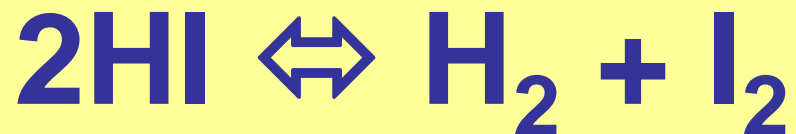
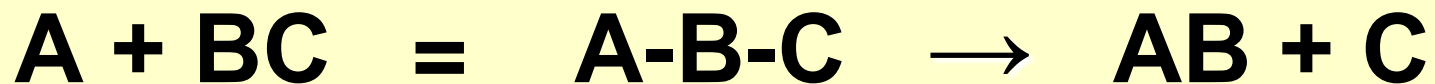
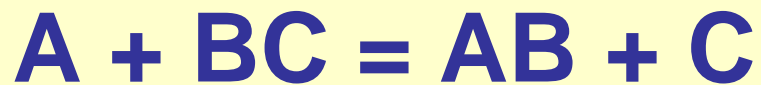
- виведене теоретичне рівняння для константи швидкості, яке за формою збіглося з емпіричним рівнянням Арреніуса
- Роз'яснені на молекулярному рівні важливі характеристики реакції — енергія активації та передекспоненціальний множник.

ТЕОРІЯ ПЕРЕХІДНОГО СТАНУ

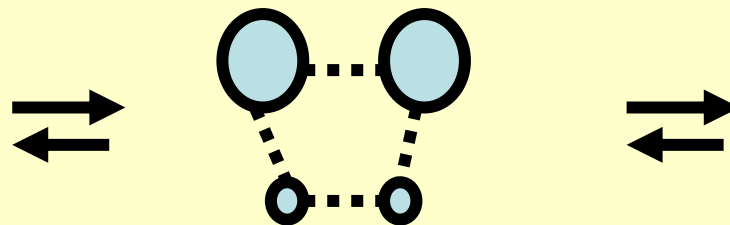
*(теорія активованого комплексу,
теорія абсолютних швидкостей
реакції)*

Сутність:

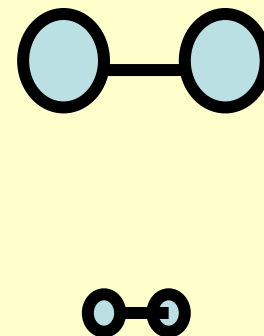
- **Теорія розглядає енергетичну взаємодію в комплексі реагуючих частинок.**
- **Будь-яка реакція проходить через стадію «перехідного стану» або «активованого комплексу», який існує 10^{-12} - 10^{-13} с і перетворюється в продукти реакції.**



Реагенты



Активированный
комплекс



Продукты

Лімітуюча стадія (найповільніша) -
утворення активованого комплексу.

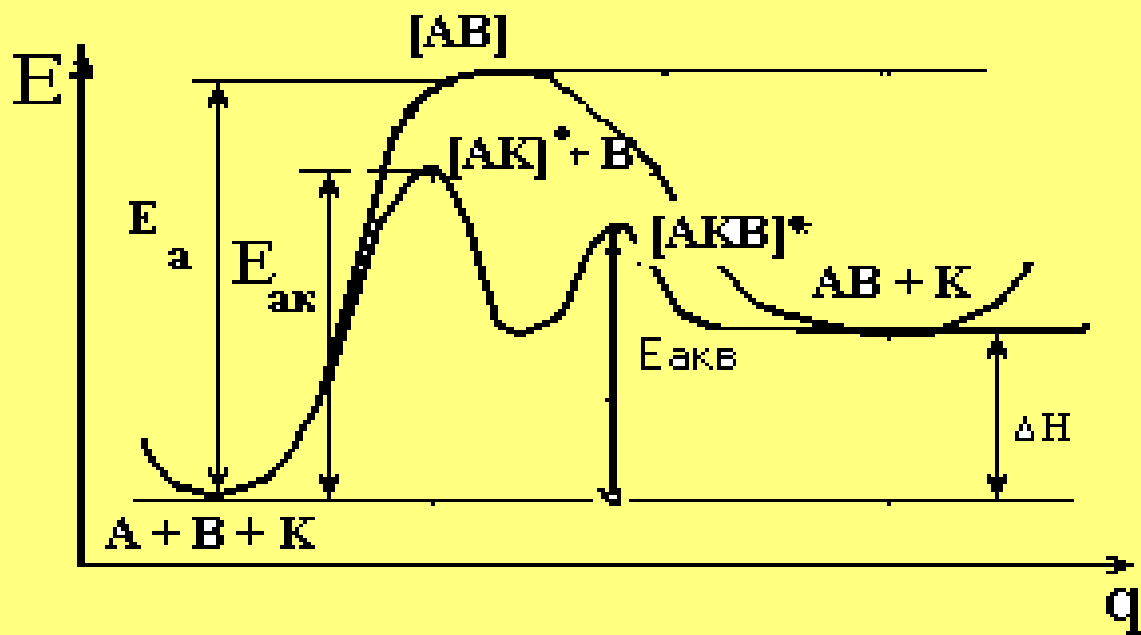
Отже, *швидкість реакції дорівнює числу активованих комплексів в одиниці об'єму, які перетинають бар'єр потенціальної енергії за одиницю часу.*

КАТАЛІЗ

- **Каталіз** – явище прискорення реакції під впливом речовини, які беруть участь у реакції, але не витрачаються (*каталізатори*)
- **Каталітичні реакції** – реакції, у яких змінюється шлях реакції при незмінних реагентах та продуктах

$A + B = AB$ (без каталізатора)

$A + B + K \rightarrow [AK] + B \rightarrow [AKB] \rightarrow AB + K$
(з каталізатором)



$$E_a = 184 \text{ кДж/моль}$$

$E_{ак} = 69 \text{ кДж/моль}$ (каталізатор - Pt),

$$\frac{k'}{k} = 10^{12}$$

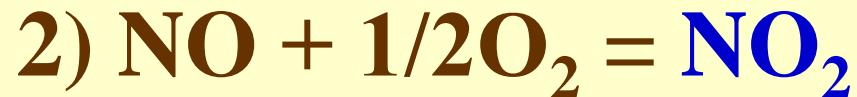
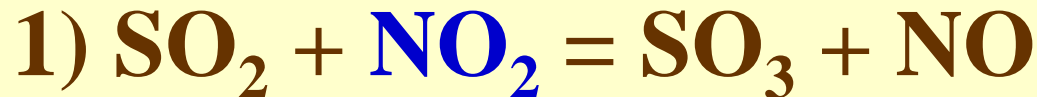
Гомогенний каталіз

(каталізатор та реагент утворюють одну фазу)

Приклад:

всі речовини - газоподібні

каталізатор – NO_2



Гетерогенний каталіз

Речовини та каталізатор – в різних агрегатних станах

Наприклад,



- Ефективність гетерогенних каталізаторів більше, ніж гомогенних
- Швидкість реакцій у гомогенному каталізі залежить від концентрації каталізатору, а для гетерогенного – від площі його поверхні