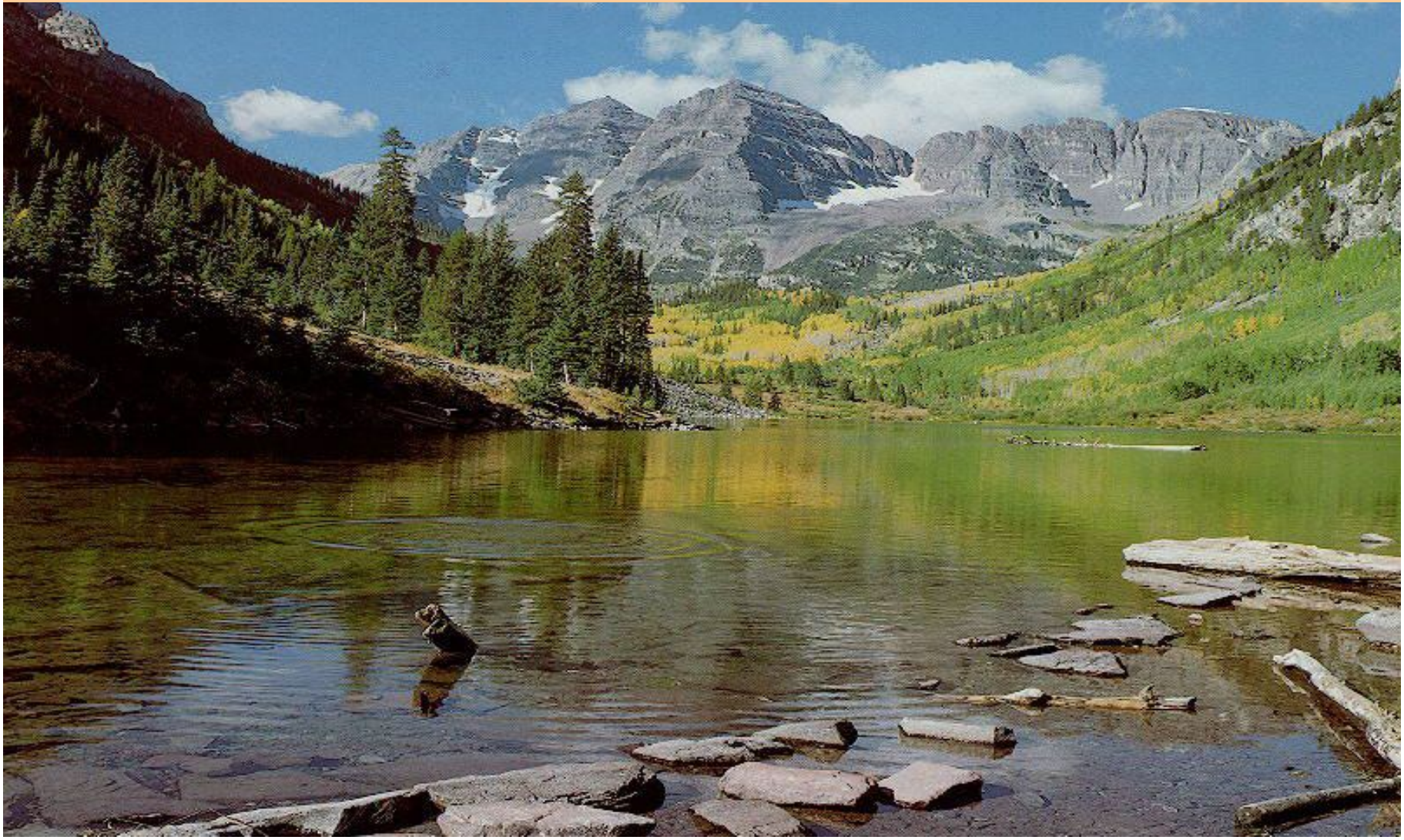
Швидкість та механізм хімічних реакцій. Каталіз. Хімічна рівновага.



Хімічна кінетика - розділ хімії, який вивчає перебіг хімічних процесів за певний час

$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)}$, $\Delta G = -456{,}4$ кДж

При t=800°C $\Delta G = -495{,}3$ кДж

Предмет хімічної кінетики:

- вивчення чинників, які впливають на швидкість процесів;
- визначення оптимальних умов, за яких можна здійснити реакцію

- **Гомогенна** система (однорідна) – складається з однієї фази
- **Гетерогенна** (неоднорідна) – складається з кількох фаз
- **Фаза** – однорідна частина системи, однакова за складом та властивостями і відокремлена від інших фаз поверхнею поділу.
- **Гомогенні реакції** відбуваються в усьому об'ємі системи
- **Гетерогенні реакції**– на поверхні поділу фаз

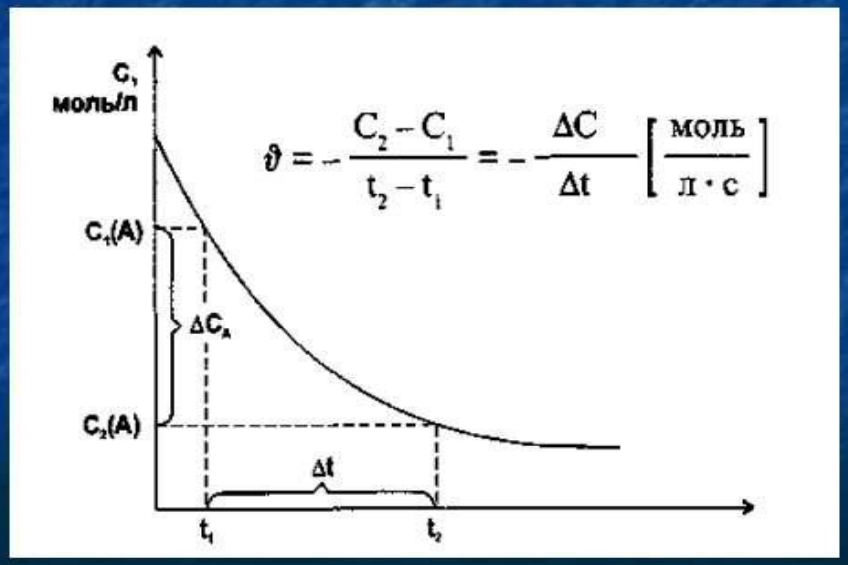
Швидкість хімічної реакції (υ)– число елементарних актів реакції, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об’єму (у випадку гомогенних реакцій) або на одиницю площі поверхні поділу фаз (у випадку гетерогенної реакції).

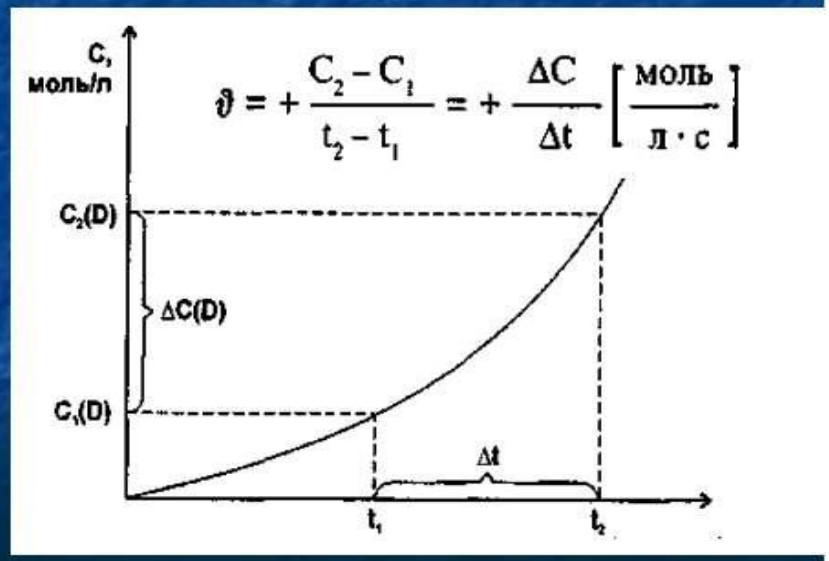
Швидкість хімічної реакції

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

вихідні речовини **продукти**





Хімічна кінетика

Якщо в моменти τ_1 і τ_2 концентрації одного з вихідних речовин рівні C_1 і C_2 , то **середню швидкість** υ в інтервалі часу τ_1 і τ_2 можна подати так:

$$\upsilon = \frac{C_1 - C_2}{\tau_1 - \tau_2} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Оскільки, йдеться про зменшення концентрації вихідної речовини, то зміна концентрації в цьому випадку береться із знаком “мінус”.

У ході хімічних реакцій концентрації речовин змінюються неперервно. Тому, важливо знати величину швидкості реакції в даний момент часу, тобто **миттєву швидкість реакції**.:

$$\upsilon = \pm \frac{\partial C}{\partial \tau}$$

Якщо швидкість реакції оцінюється збільшенням концентрації одного з продуктів реакції, то похідна береться із знаком “+”.

Хімічна кінетика

Швидкість хімічних реакцій залежить від:

- природи реагуючих речовин;
- концентрації реагуючих речовин;
- температури;
- наявності каталізатора;
- зовнішніх факторів.

Швидкість гомогенних реакцій залежить від числа зіткнень за одиницю часу в одиниці об'єму. Імовірність одночасного зіткнення взаємодіючих частинок в свою чергу пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин.

Таким чином, **швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, що є відповідними коефіцієнтами в рівнянні реакції**.

Ця закономірність має назву **закону діючих мас (ЗДМ)**

Закон діючих мас. Закон Гульберга-Вааге Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів

Для реакції **A(г) + B(г) = AB(г)**

Швидкість реакції виражається наступним **кінетичним рівнянням:**

$$\upsilon = k \cdot C_A \cdot C_B$$

де, V- швидкість реакції,

C_A і C_B – концентрації реагентів A і B (моль/л).

k – коефіцієнт пропорційності або константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції рівна її швидкості, коли концентрації реагентів рівні одиниці:

$k = \upsilon$, коли $C_A = C_B = 1$моль/л (моль/см^3)

Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин

- $H_2 + I_2 = 2HI$

$$v = kC(H_2)C(I_2)$$

- $2NO + Cl_2 = 2NOCl$

$$v = kC^2(NO)C(Cl_2).$$

- $aA + bB = cC + dD$

$$v = kC^a(A)C^b(B) = k[A]^a[B]^b$$

Класифікація за механізмом реакції

Механізм реакції - сукупність елементарних стадій хімічного процесу

Простий процес протікає в одну стадію

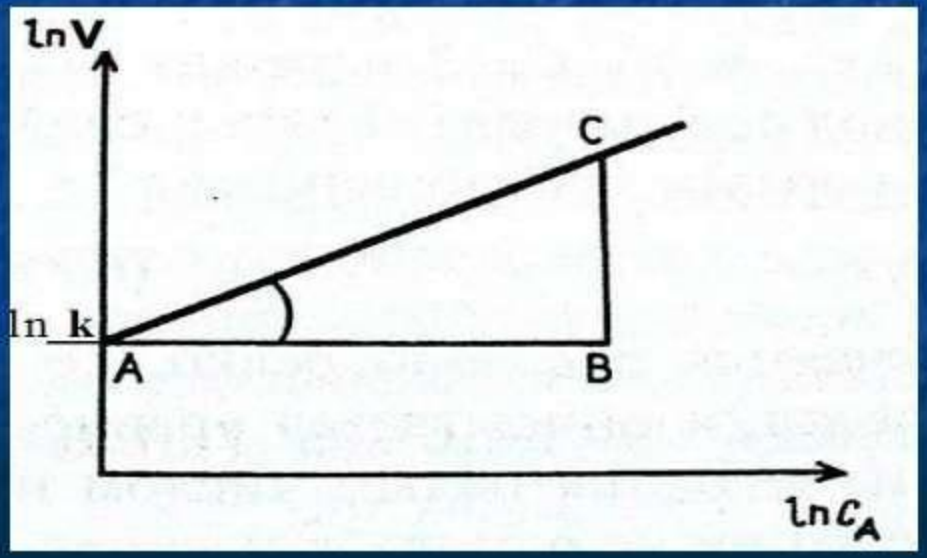
Складний процес – багатостадійний (реагент- проміжний продукт- кінцевий продукт)

- **Принцип лімітуючої стадії – *швидкість складної реакції визначається швидкістю найповільнішої (лімітуючої) елементарної стадії***

Порядок реакції - *характеристика механізму процесу*

- Сумма показників ступенів в рівнянні швидкості хімічної реакції (кінетичного рівняння)

$$v = kC_A^n$$



$$\ln v = \ln k + n \ln C_A$$

$$n = tgA = \frac{CB}{AB}$$

РЕАКЦІЇ НУЛЬОВОГО ПОРЯДКУ

- $v = k$
- $-dC/d\tau = k$

$[k] =$ моль/л · с

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

РЕАКЦІЇ ПЕРШОГО ПОРЯДКУ

$$N_2O_5 = 2NO_2 + 1/2O_2.$$

$$v = kC.$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC$$

$$k = \frac{v}{C} = \frac{моль \cdot л}{л \cdot с \cdot моль} = c^{-1}$$

РЕАКЦІЇ ДРУГОГО ПОРЯДКУ

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

$$2NO_2 = 2NO + O_2.$$

$$v = k\,C^2; \quad v = kC_A C_B$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^2.$$

$$k = \frac{v}{C^2} = \frac{моль \cdot л^2}{л \cdot с \cdot моль^2} = \frac{л}{моль \cdot с}$$

РЕАКЦІЇ ТРЕТЬОГО ПОРЯДКУ

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2NO + Br_2 = 2NOBr$$

$$v = kC^3 = kC_1^2C_2 = kC_1C_2C_3.$$

$$1/C^2 - 1/C_0^2 = 2k\tau$$

Молекулярність реакцій

В елементарному акті реакції можуть приймати участь одна, дві або три молекули. За цією ознакою реакції розрізняють на:

- **одномолекулярні**
- **двомолекулярні**
- **тримолекулярні**

Мономолекулярними називають реакції, в яких елементарний хімічний акт представляє собою хімічне перетворення однієї молекули за рахунок надлишку внутрішньомолекулярної енергії.

Наприклад, термічна дисоціація N_2O_5:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2, \quad \upsilon = k \cdot C_{N_2O_5} \quad (\upsilon \approx C_1).$$

Такий спосіб опису характеризує **<u>реакції першого порядку</u>**, так як показник ступеня концентрації реагуючої речовини у виразі для швидкості реакції рівний 1.

Молекулярність реакцій

Бімолекулярними називають реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох молекул:

$I_2 + H_2 \rightarrow 2\ HI$ $\qquad \upsilon = k \cdot C_{I2} \cdot C_{H2}$

Цей спосіб запису характеризує **реакції другого порядку**, так як сума показників ступенів концентрацій у виразі для швидкості процесу рівна 2.

Тримолекулярними називають реакції, в яких елементарний акт здійснюється при одночасному зіткненні трьох молекул;

$2NO + O_2 = 2NO_2$ $\qquad \upsilon = kC^2_{NO} \cdot C_{O2}$ $\quad (\upsilon \approx C_3)$.

Такий спосіб опису характеризує **реакції третього порядку**.

Складні процеси здійснюються як сукупність ряду послідовних і паралельних моно- і бімолекулярних реакцій.

ТЕОРІЯ АКТИВАЦІЇ АРЕНІУСА

Умовою елементарного акту взаємодії є **зіткнення** частинок реагуючих речовин. Проте не кожне зіткнення може спричинити хімічну взаємодію. Справді, хімічна взаємодія передбачає перерозділ електронної густини, утворення нових хімічних зв'язків і перегрупування атомів. Отже, крім зіткнення **енергія реагуючих частинок має бути більшою за енергію відштовхування (енергетичний бар'єр)** між їхніми електронними оболонками.

ТЕОРІЯ АКТИВАЦІЇ АРЕНІУСА

Наявність енергетичного бар'єру приводить до того, що багато хімічних реакцій, перебіг яких цілком можливий, самовільно не починаються.

Наприклад, вугілля, нафта не займаються самовільно на повітрі, хоча взагалі можуть горіти; синтез води з простих речовин при 20°С здійснити практично неможливо. Але нагрівання значно прискорює протікання цих хімічних реакцій.

Отже, при підвищених температурах реагуючі молекули вже володіють такою енергією, що можуть подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Такі реакційно здатні молекули дістали назву **активних молекул.**

Реакційно здатну систему можна характеризувати трьома послідовно змінюючими одне одного станами: **[початковий]→[перехідний]→[кінцевий].**

ТЕОРІЯ АКТИВАЦІЇ АРЕНІУСА

$$A_2 + B_2 \rightarrow A_2B_2 \rightarrow AB$$

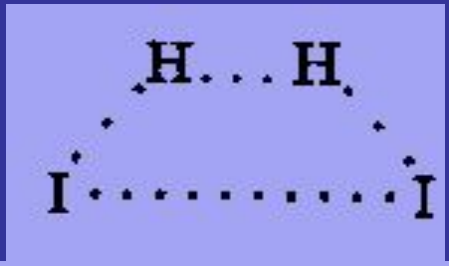
Перехідний стан системи характеризує і відповідає утворенню так званого **активованого комплексу** **(A_2B_2)**. В цьому комплексі відбувається перерозподіл електронної густини: між атомами АВ починають утворюватися зв'язки одночасно з розривом зв'язків А – А і В – В. В активованому комплексі є об'єднанні "напівзруйновані" молекули А2 і В2 і "напівутворені" молекули АВ. Активований комплекс існує дуже короткий час ($\cdot 10^{-13}$с). Його розпад дає або A_2 і B_2 або АВ – молекули.

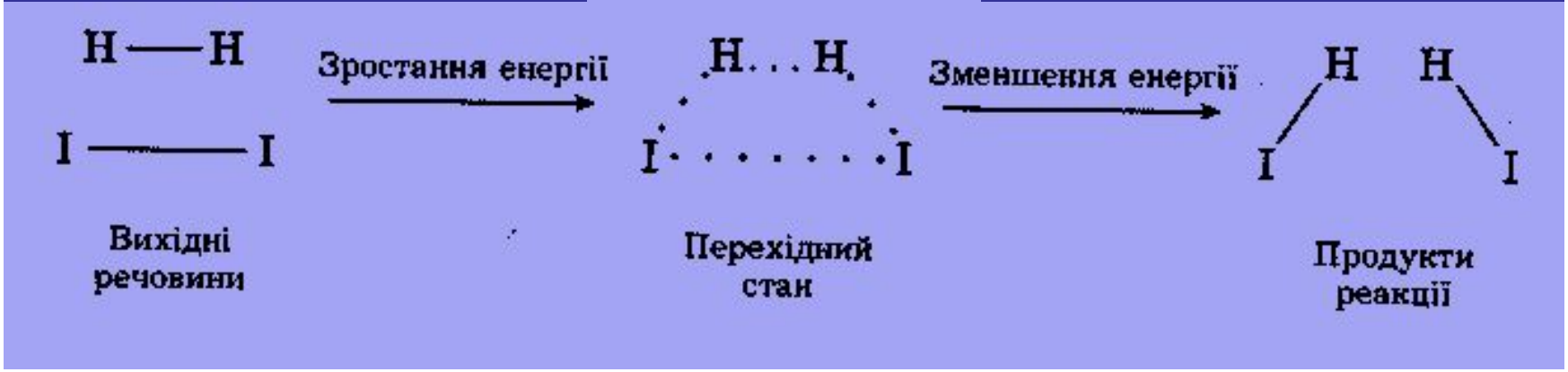
Утворення активованого комплексу вимагає затрати енергії. Тільки активні молекули можуть його утворювати. **Енергія, яка *необхідна для переходу речовини в стан активованого комплексу називається енергією активації (Еа).***

Енергія активації реакції - різниця між середньою енергією системи і енергією, необхідною для перебігу реакції

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Активований комплекс





Енергетичний профіль реакції – залежність потенціальної енергії від координати екзотермічної реакції

Вплив температури на швидкість реакції

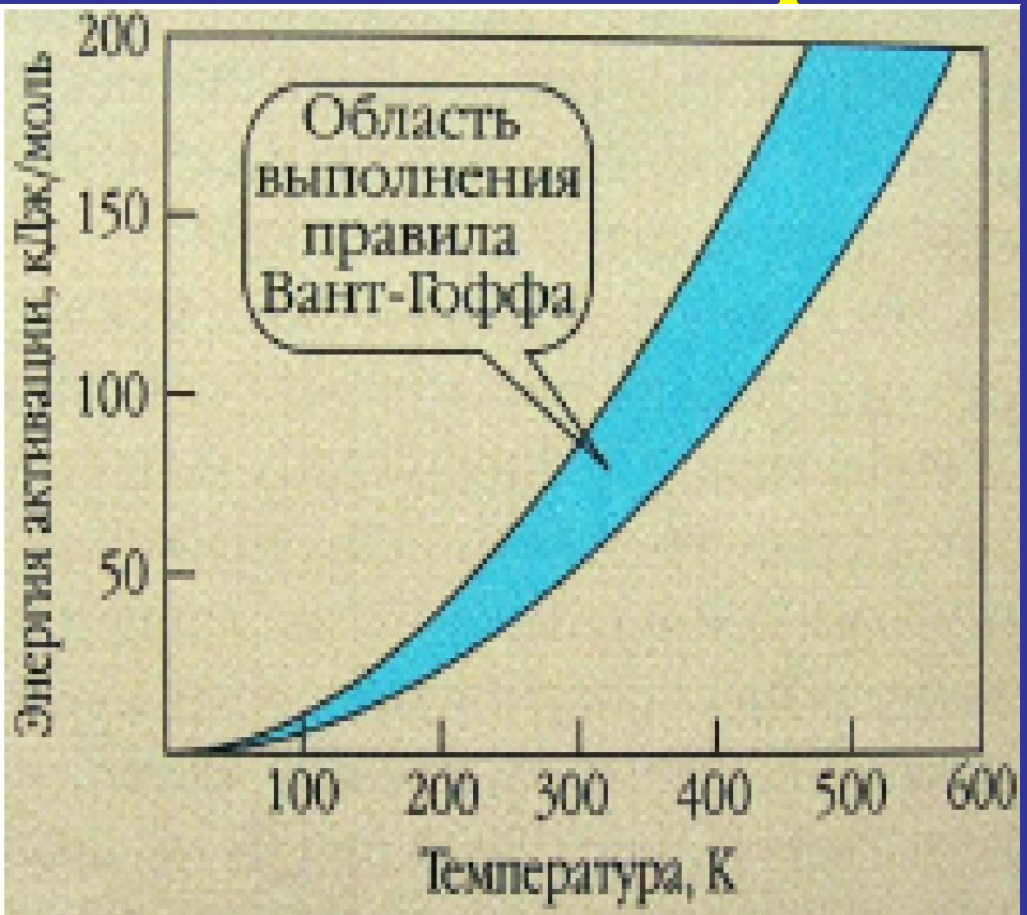
- **Правило Вант-Гоффа**: з підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає в 2- 4 рази:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

- **Температурний коефіцієнт γ** показує, у скільки разів зросте швидкість реакції у разі підвищення температури на 10 градусів:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

Вплив температури на швидкість реакції



Соотношение между энергией активации и температурой, при котором выполняется правило Вант-Гоффа.

Це рівняння є приблизним, оскільки швидкість реакції залежить від **енергії активації**, а вона теж залежить від температури

.

РІВНЯННЯ АРЕНІУСА

Вплив температури і енергії активації на швидкість хімічних реакцій можна виразити за допомогою залежності констант швидкості реакції k від температури T і енергії активації $\Delta E_{акт}$ **(рівняння Арреніуса):**

$$k = A \cdot e^{-\Delta E_{акт}/RT}$$

A – множник Арреніуса пропорційний числу зіткнень молекул.

Якщо концентрації речовин рівні одиниці, то $\upsilon = k \cdot C_1 \cdot C_2 \ldots$

$$\upsilon = A \cdot e^{-\Delta E_{акт}/RT}$$

Рівняння Арреніуса можна застосувати до запису залежності швидкості реакції від температури.

Сванте Август **Аррениус** (1859-1927)

РОЗРАХУНОК ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ

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

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

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

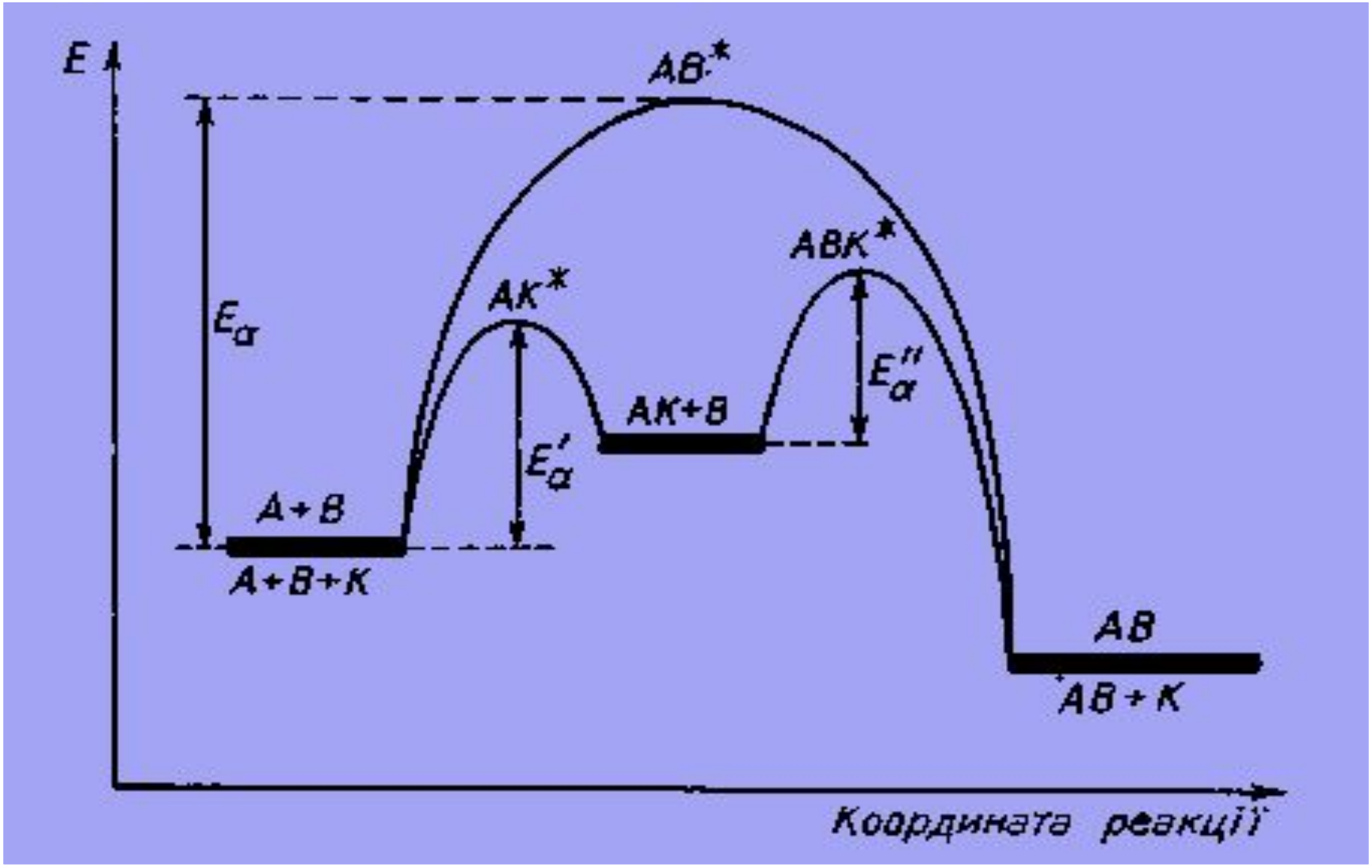
КАТАЛІЗ

Каталізатор — це речовина, яка бере участь у проміжних стадіях, змінює швидкість реакції, але не входить до складу продуктів реакції і залишається після реакції в незмінній кількості.

- $A + B = AB \quad (E_a)$
- $A + K = A...K \quad (E'_a)$
- $A...K + B = AB + K \quad (E''_a)$

Каталіз **– явище зміни швидкості реакції (збільшення υ) під дією каталізаторів. Реакції, які протікають під дією каталізаторів називаються <u>каталітичними</u>.**

Порівняння енергії активації реакції без каталізатора та з каталізатором



КАТАЛІЗ

Гомогенний і гетерогенний каталіз

Каталіз може бути <u>гомогенним</u>, якщо реагуючі речовини і каталізатор знаходиться в одній фазі. Прикладом гомогенного каталізу може бути реакція:

$$CO + 1/2O_2 = CO_2$$

яка йде при високих температурах і різко зростає в присутності невеликих домішок парів води.

Каталіз називають гетерогенним, якщо реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в різних фазах і мають границю розділу.

Наприклад, процеси окислення аміаку на платиновому каталізаторі: $2NH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$

КАТАЛІЗ

Каталітична активність різних каталізаторів може різко змінюватися в присутності деяких речовин іншої хімічної природи, які самі не є каталізаторами, але різко збільшують його каталітичну активність – такі речовини називають ***промоторами*** **або** ***активаторами.***

Речовини, які самі не є каталізаторами, але які знижують їх каталітичну активність, називаються **каталітичними отрутами**.

Хімічна рівновага

Хімічною рівновагою називають стан системи, який не змінюється з часом при постійному тиску, об'ємі та температурі та який містить в собі речовини, здатні до хімічної взаємодії.

Необоротні реакції

$-\Delta H, +\Delta S$

Наприклад:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2,$$
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$
$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$$

Хімічна рівновага

- **Оборотні реакції**

$-\Delta H$, $-\Delta S$

$$2H_2 + O_2 \Leftrightarrow 2H_2O$$

800–1500°C – пряма; 3000 – 4000°C – зворотна

$$H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI$$

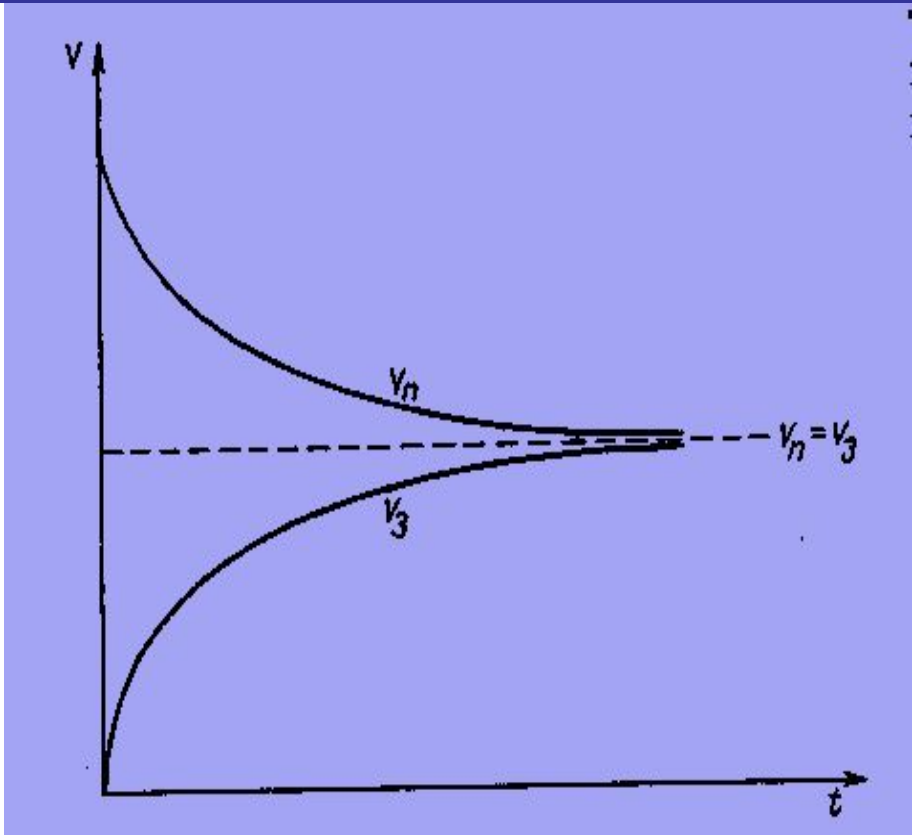
300 – 400°C

Хімічна рівновага

aA + bB ⇔ cC + dD

$$\overrightarrow{v} = \overrightarrow{k}_1[A]^a[B]^b$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}_2[C]^c[D]^d$$



Хімічна рівновага

У стані хімічної рівноваги

$$v_1 = v_2$$

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Константа хімічної рівноваги

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Принцип Ле Шательє

якщо на систему, яка знаходиться в дійсній хімічній рівновазі, діяти ззовні шляхом зміни будь-якого параметра, який впливає на рівновагу, то рівновага зміщується в тому напрямку, який сприяє відновленню попереднього стану системи.

Принцип Ле Шательє

Зовнішній фактор	Зміщення хімічної рівноваги
$C_{вих.реч.}\downarrow$	$\Leftarrow$ В бік утворення вихідних речовин (зворотна реакція)
$C_{вих.реч.}\uparrow$	$\Rightarrow$В бік утворення продуктів (пряма реакція)
$C_{прод.}\downarrow$	$\Rightarrow$В бік утворення продуктів (пряма реакція)
$C_{прод.}\uparrow$	$\Leftarrow$В бік утворення вихідних речовин (зворотна реакція)

Принцип Ле Шательє

Зовнішній фактор	Зміщення хімічної рівноваги
T↑	В бік ендотермічної реакції (-Q, +ΔH)
T↓	В бік екзотермічної реакції (+Q, -ΔH)
P↑, V↓	В бік утворення менших об’ємів (меншого числа газоподібних часток)
P↓, V↑	В бік утворення більших об’ємів (більшого числа газоподібних часток)

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!!!!!!