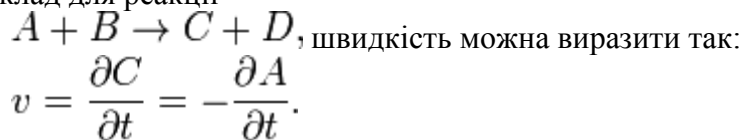


Лекція № 4. Хімічна кінетика. Швидкість хімічної реакції.

Хімічна кінетика або кінетика хімічних реакцій - розділ [фізичної хімії](#), що вивчає закономірності перебігу хімічних реакцій у часі, залежності цих закономірностей від зовнішніх умов, а також механізми хімічних перетворень.

Важливим поняттям хімічної кінетики є *швидкість хімічної реакції*. Ця величина визначає, як змінюється [концентрація](#) компонентів реакції з плином [часу](#). Швидкість хімічної реакції - величина завжди позитивна, тому якщо вона визначається по вихідному речовині ([концентрація](#) якого зменшується в процесі реакції), то отримане значення домножається на -1.

Наприклад для реакції



У 1865 році [Н. Н. Бекетовим](#) і в 1867 році [К. М. Гульдберг](#) і [П. Вааге](#) був сформульований [закон діючих мас](#), згідно з яким **швидкість хімічної реакції в кожен момент часу пропорційна концентрацій реагентів, зведеним до деяких ступеня**. Крім концентрації на швидкість хімічної реакції впливають такі чинники: природа реагуючих речовин, наявність каталізатора, температура ([правило Вант-Гоффа](#)) і площа поверхні розділу фаз.

Інтенсивність проходження хімічних реакцій визначається швидкістю, тобто зміною концентрації реагуючої речовини або продукту реакції за одиницю часу:

$$v_R = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t}$$

де C – [молярна](#) концентрація реагуючої речовини, а t – час. Мінус перед правим членом обумовлений зниженням концентрації реагуючої речовини в ході реакції. У виразі швидкості реакції за зміною концентрації продукту реакції мінус не ставиться. Отже, швидкість реакції завжди позитивна.

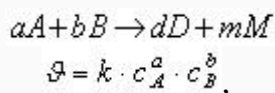
Швидкість хімічної реакції – це зміна концентрації однієї з реагуючих речовин чи одного із продуктів реакції за одиницю часу:

$$\bar{v} = \pm \frac{(c_2 - c_1)}{(t_2 - t_1)} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \text{ (середня швидкість);}$$

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} \text{ (миттєва, дійсна швидкість).}$$

Швидкість хімічної реакції та її залежність від різних факторів

Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції визначається законом діючих мас: *швидкість хімічної реакції у даний момент часу за сталої температури пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих в ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам:*



де k – константа швидкості реакції, чисельно дорівнює швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють одиниці.

Залежність швидкості реакції від температури описується:

1. Правилом Вант-Гоффа:

із підвищенням температури на кожні 10 градусів константа швидкості (чи швидкість) хімічної реакції зростає в 2–4 рази:

$$n = \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} = \gamma^{\Delta T/10};$$

де $\gamma = 2-4$ (температурний коефіцієнт швидкості реакції).

2. Рівнянням Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2};$$

після інтегрування:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const},$$

а в експоненційній формі

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

де A – передекспоненційний множник: $A = Z \cdot P$.

Необхідною умовою протікання реакції є зіткнення двох молекул.

Z – фактор зіткнень (співударень), пропорційний ймовірності зіткнення двох частинок в одиниці об'єму за одиницю часу.

P – стеричний (просторовий) фактор, пропорційний ймовірності того, що в момент зіткнення частинки будуть мати оптимальну для протікання реакції взаємну просторову орієнтацію.

E_a – енергія активації – мінімальна надлишкова енергія, порівняно із середньою енергією молекул, що необхідна для протікання процесу. Вона необхідна для ослаблення хімічних зв'язків у молекулах вихідних речовин і для подолання відштовхування між електронами при зближенні молекул реагентів. Чим більша енергія активації, тим менша швидкість реакції. Молекули, енергія яких більша чи рівна E_a , називають *активними*. Для пояснення природи активних молекул Алексеев застосував закон розподілу молекул за швидкостями Максвелла. З підвищенням температури розподіл молекул за швидкостями змінюється так, що частка активних молекул зростає, а значить зростає і швидкість реакції.

Тиск впливає тільки на реакції, що протікають в газовій фазі. Збільшення тиску призводить до збільшення концентрації, а отже, і швидкості реакції.

ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ВІД КАТАЛІЗАТОРУ

Каталізатори – речовини, що не витрачаються в результаті реакції, але збільшують її швидкість. Каталізатори:

1. Кількісно і якісно не змінюються в ході реакції, але можуть змінюватись фізично.
2. Змінюють механізм реакції; вона протікає по-іншому, енергетично більш вигідному шляху (каталізатори з вихідними речовинами утворюють лабільні проміжні сполуки із меншою енергією активації), тобто, каталізатори зменшують енергію активації.
3. На рівновагу не впливають, оскільки в однаковій мірі прискорюють як пряму, так і зворотну реакції.

Речовини, що сповільнюють хімічні реакції, називаються *інгібіторами* (*inhibere* – гальмувати) або *стабілізаторами*. Речовини, які знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються каталітичними отрутами, а речовини, що підвищують активність каталізатора – *проторами*.

Біологічні каталізатори називаються *ферментами*.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Якщо каталізатор перебуває в одній фазі із реагуючими речовинами, то каталіз називається *гомогенним* (лат. *homos* – однаковий), а якщо в різних – *гетерогенним* (лат. *heteros* – інший).

У гетерогенному каталізі каталізатором служить тверда речовина:

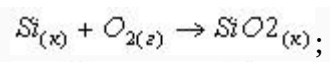
1. Однорідний масивний каталізатор.
2. Змішаний каталізатор – суміш чи сплав речовин – самостійних каталізаторів.
3. Промотований каталізатор – каталізатор, сплавлений із домішкою речовини-некаталізатора, що підвищує активність каталізатора; така речовина називається промотором.
4. Нанесений каталізатор – каталізатор, нанесений тонким шаром на розвинену поверхню.

ШВИДКІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічна реакція, що протікає в межах однієї фази, називається гомогенною. Хімічна реакція, що протікає на межі розділу фаз, називається гетерогенною хімічною реакцією.

Фаза – це частина матеріальної системи, однорідної як за хімічним складом, так і за фізичним станом. Ознакою фази є наявність поверхні, що відділяє цю частину системи від інших.

Швидкість гетерогенної хімічної реакції за сталої температури залежить не тільки від концентрації газоподібних (чи рідких) реагентів, а й від площі поверхні розділу між фазами (S):



$$\vartheta = k \cdot c_{O_2} \quad S = k^* \cdot c_{O_2},$$

$$\text{Де } k^* = k \cdot S = const.$$