

Неорганічна хімія

Роман Гладішевський



кафедра неорганічної хімії

*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



Тема 9.

Хімічна кінетика. Швидкість реакції. Константа швидкості.

Хімічна кінетика вивчає швидкість і механізм хімічних реакцій.

Швидкість хімічних реакцій

Швидкість хімічної реакції – кількість елементарних актів взаємодії за одиницю часу в одиниці об'єму (гомогенна реакція) або на одиниці поверхні поділу фаз (гетерогенна реакція).

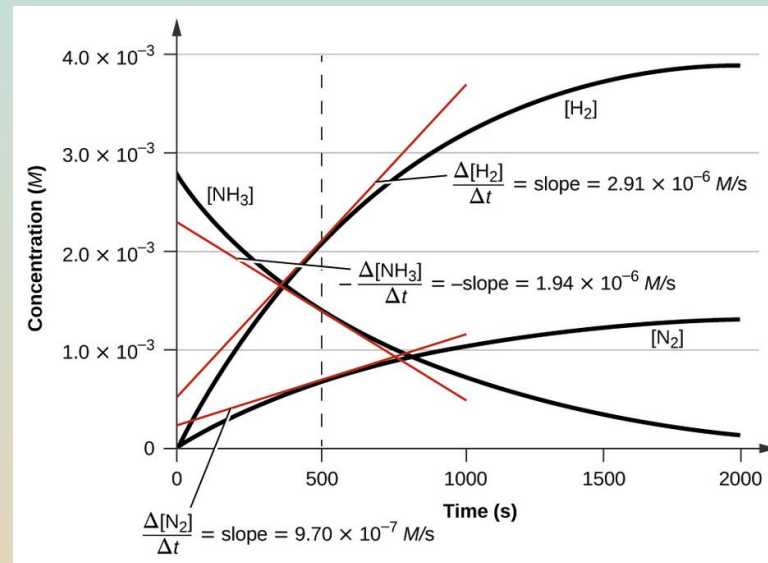
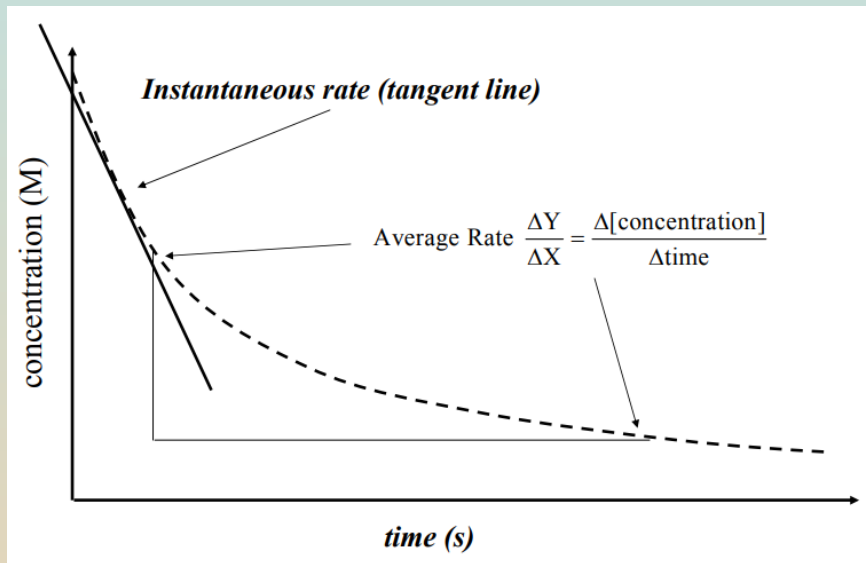
Швидкість хімічної реакції – зміна концентрації реагентів або продуктів реакції за одиницю часу.

середня швидкість

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

істинна швидкість

$$v = \pm dc/dt = \operatorname{tg} \alpha$$



Швидкість хімічної реакції залежить від внутрішніх (природа реагентів, їхня концентрація) і зовнішніх (температура, опромінення, присутність каталізатора або інгібітора, конвекція) умов.

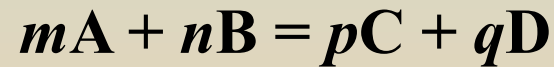
Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів

Закон діючих мас: істинна швидкість хімічної реакції пропорційна добутковій концентрації реагентів.

$$v = k c_A c_B$$



Като Максимілан Гульдберг
1836-1902
Петер Вааге
1833-1900



$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

$$v = k p_A^m p_B^n$$

Константа швидкості – швидкість реакції при концентраціях реагентів, що дорівнюють 1 моль/л.

Молекулярність реакції – кількість молекул, які беруть участь в елементарному акті взаємодії.

Порядок реакції – сума показників степенів при концентраціях у кінетичному рівнянні реакції.

Вплив температури на швидкість реакції

Правило Вант-Гоффа (1884): з підвищенням температури на 10° швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази.

$$\gamma = k_{T+10^\circ} / k_T = 2-4$$



Якоб Хендрик Вант-Гофф
1852-1911

THE DEPENDENCE OF THE CHEMICAL REACTION RATE ON TEMPERATURE.

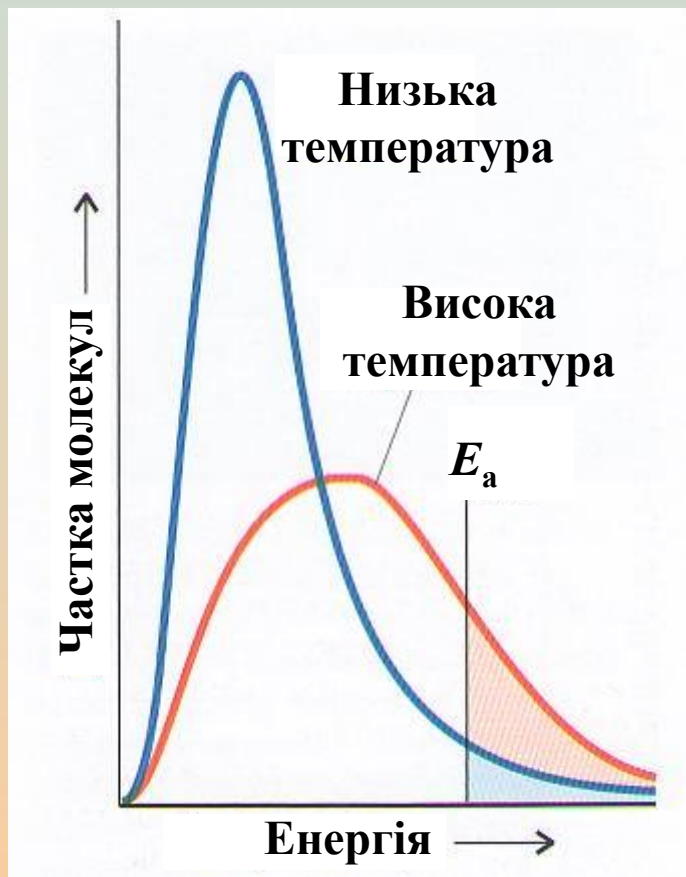
$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Where V_{t_2} – rate of a chemical reaction when the temperature is 10°C higher than the initial speed V_{t_1} ;

γ – Van't Hoff's coefficient ;

t_2 – temperature 10°C higher than the initial temperature t_1

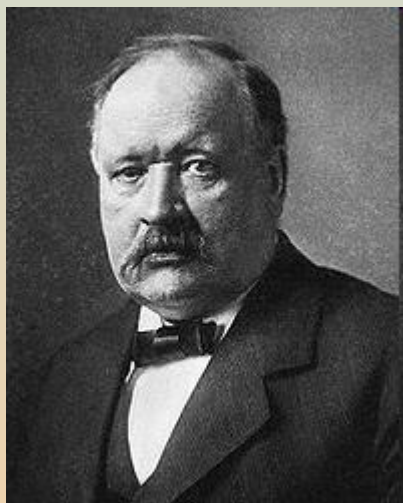
Енергія активації (E_a) – мінімальна енергія частинок, необхідна для здійснення акту хімічної взаємодії.



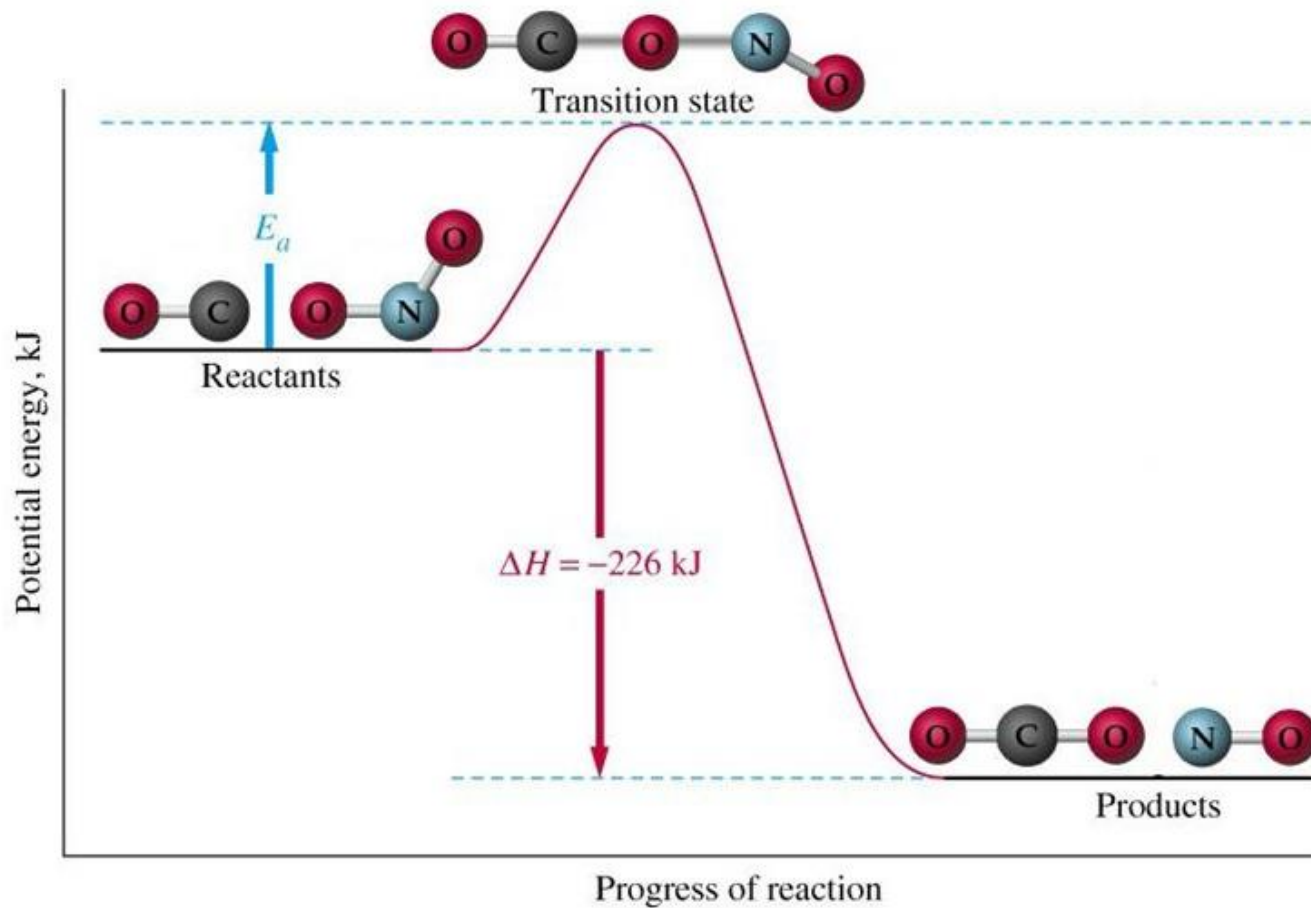
Рівняння Арреніуса:

$$k = A \exp[-E_a / (R T)]$$

$$\ln k = \ln A - E_a / (R T)$$



Сванте Август Арреніус
1856-1927



Ентропія активації (S_a) – ймовірність належної орієнтації частинок при їхньому зіткненні.

$$k = Z \exp[-E_a / (R T)] \exp[S_a / R]$$

$$k = Z e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{S_a}{R}}$$

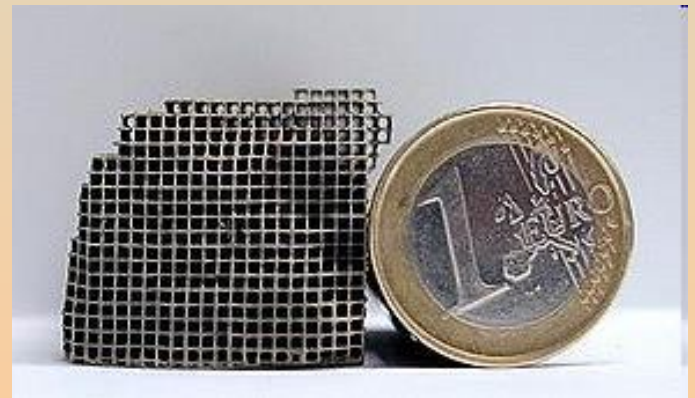
Вплив каталізатора на швидкість реакції

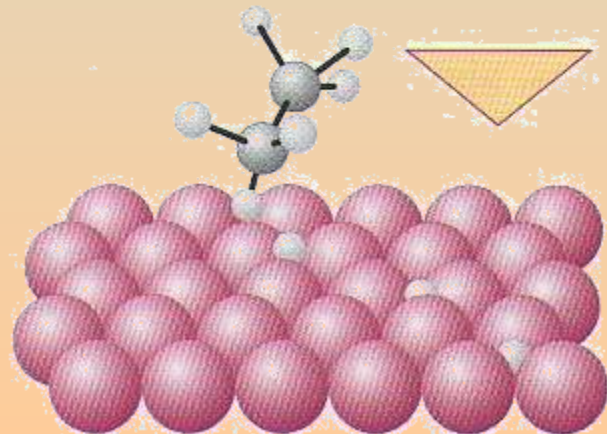
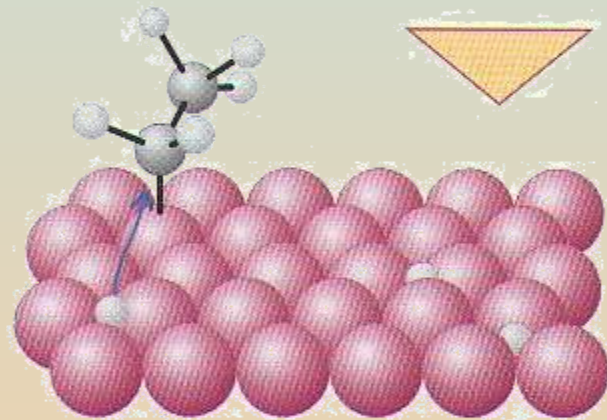
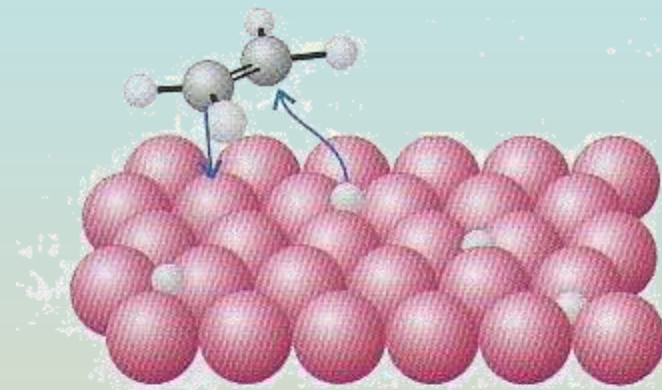
Каталізатор – речовина, що прискорює швидкість реакції, бере участь у її проміжних стадіях, але кількісно та якісно при цьому не змінюється.

Каталіз – явище зміни швидкості реакції в присутності каталізатора (інгібітора).

Гомогенний та гетерогенний каталіз.

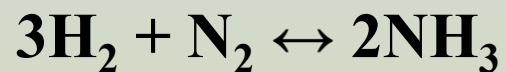
Каталітична реакція – реакція, що відбувається під впливом каталізатора.





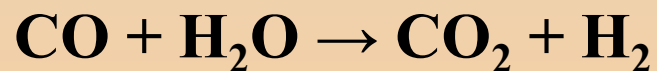
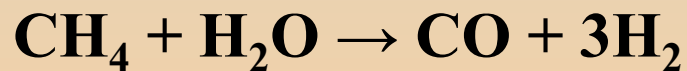
Цикл Габера-Боша

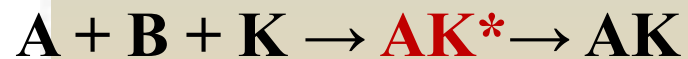
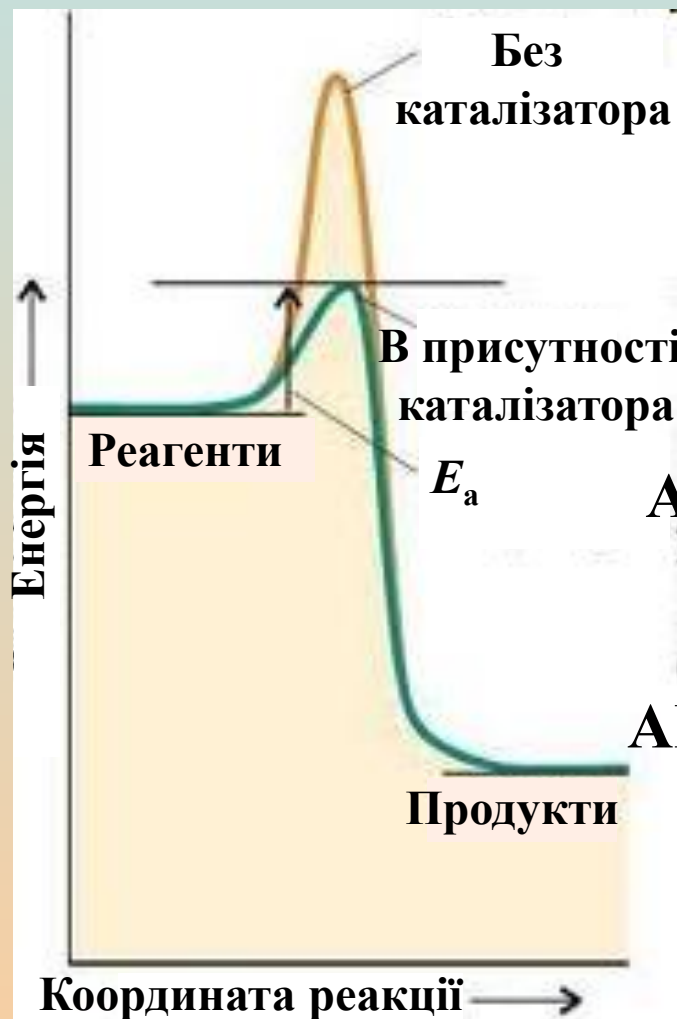
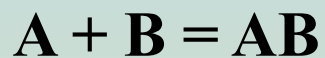
пористе Fe



Конверсія

Ni





Автокаталіз – каталіз реакції одним з її продуктів або реагентів.

Ферментативний каталіз – каталітичні реакції за участю ферментів.

Інгібітор – речовина, що уповільнює швидкість реакції, залишаючись після її закінчення незмінною.

Механізм хімічних реакції

Дисоціативний

Радикально-ланцюговий

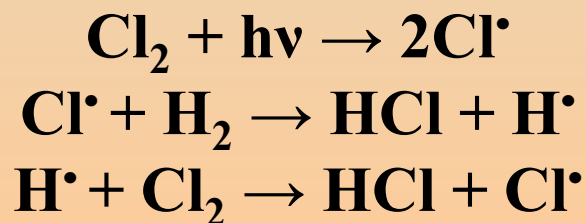
Молекулярний

Дисоціативний – молекули взаємодіють через стадію дисоціації їх на атоми.

Радикально-ланцюговий – взаємодія вільних радикалів, утворених під дією зовнішньої енергії.

Молекулярний – молекули взаємодіють через стадії утворення та розпаду активованого комплексу.

Нерозгалужений ланцюг



Розгалужений ланцюг

