



реакція відбувається в часі – Br_2 зникає



важливість вивчення кінетики реакцій:

- прискорити бажані реакції
- мінімізувати небажані реакції

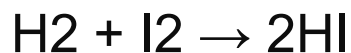
хімічні реакції:

гомогенні – відбуваються в межах однієї фази

гетерогенні – відбуваються на межі розділу фаз

гомофазні – компоненти знаходяться в одній фазі

гетерофазні – компоненти знаходяться в різних фазах



гомогенна,

гомофазна



гетерогенна,

гомофазна



гомогенна,

гетерофазна

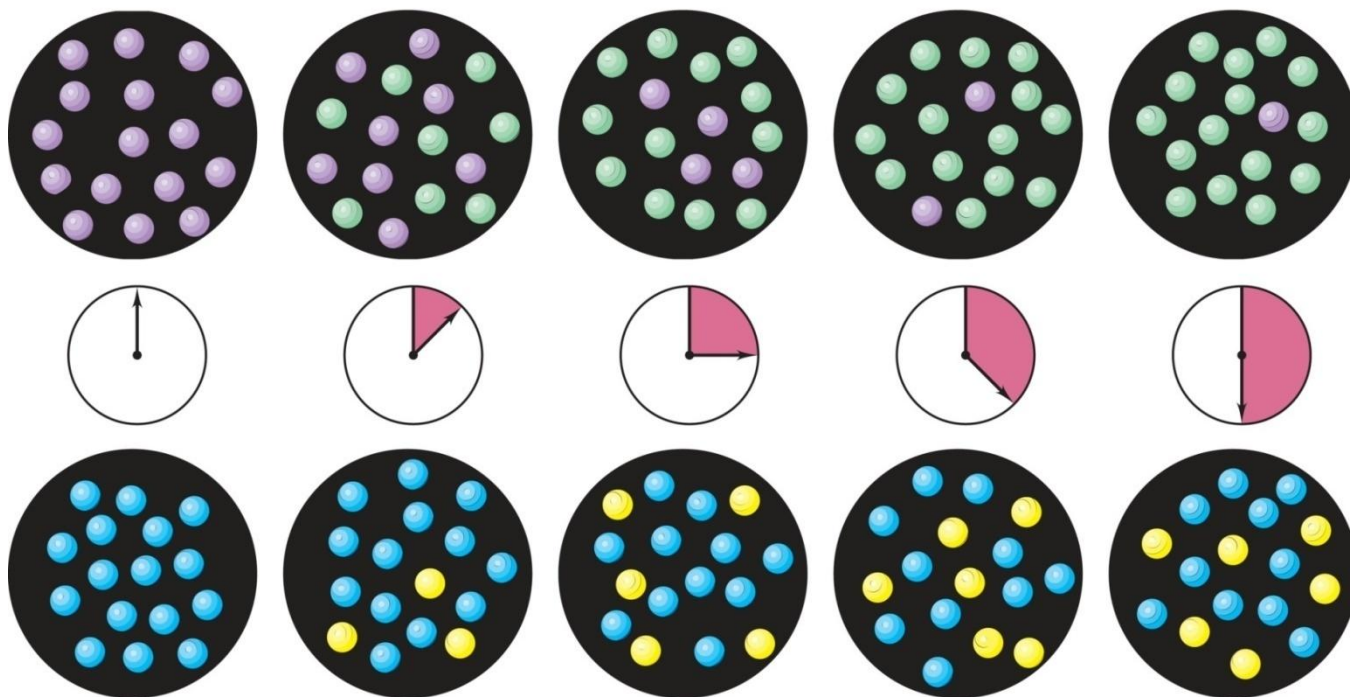


гетерогенна,

гетерофазна



швидкість хімічних реакцій змінюється в широких межах



абсолютна швидкість реакції

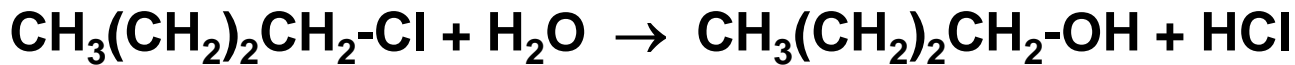
= зміна кількості речовини за одиницю часу (моль/с)

відносна швидкість хімічної реакції – зміна концентрації за одиницю часу

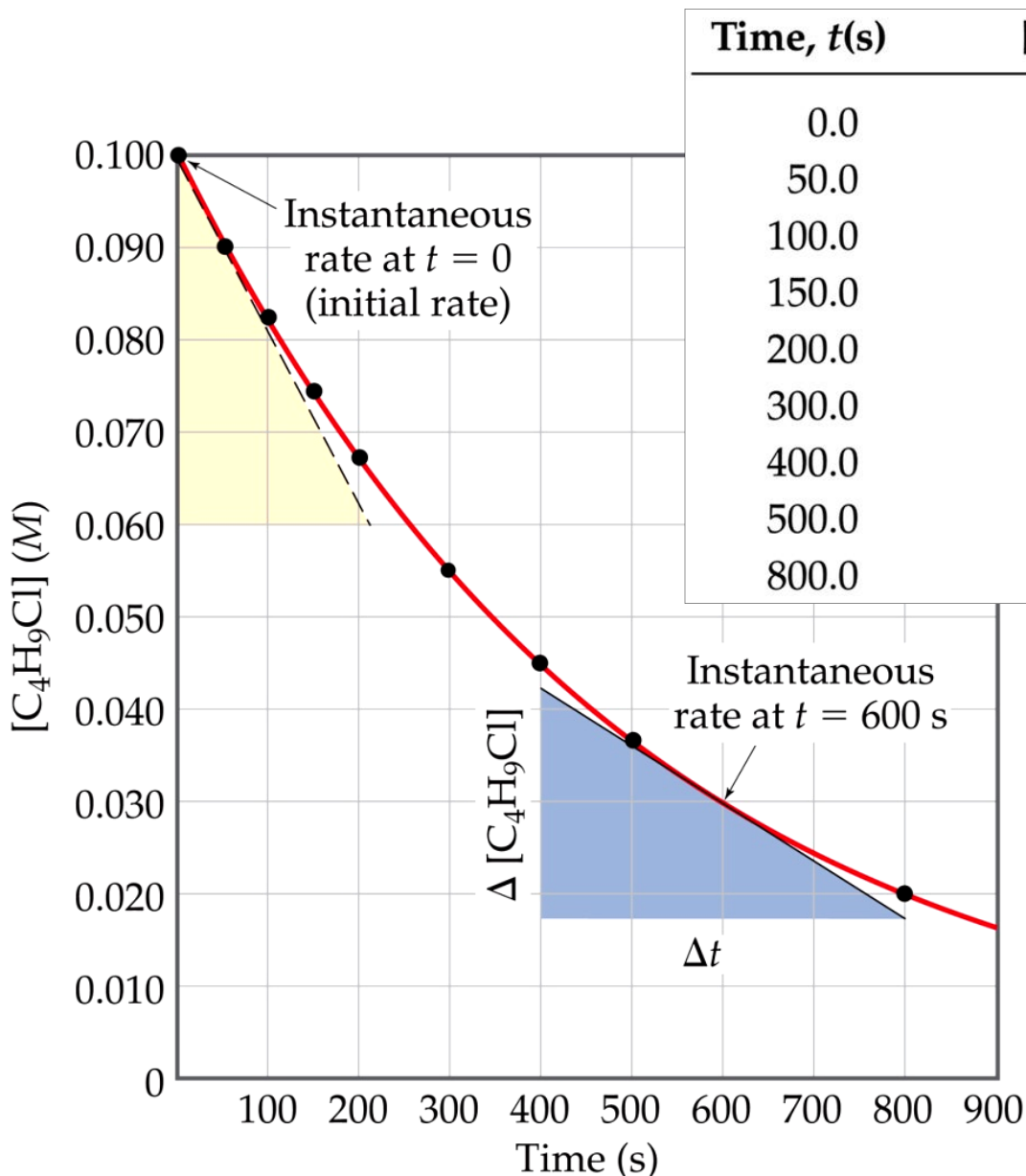
$$v = \Delta C / \Delta t$$

- гомогенні – моль/л·с
- гетерогенні – моль/м²·с

швидкість реакції: від'ємна (вихідні речовини) або додатня (кінцеві продукти)



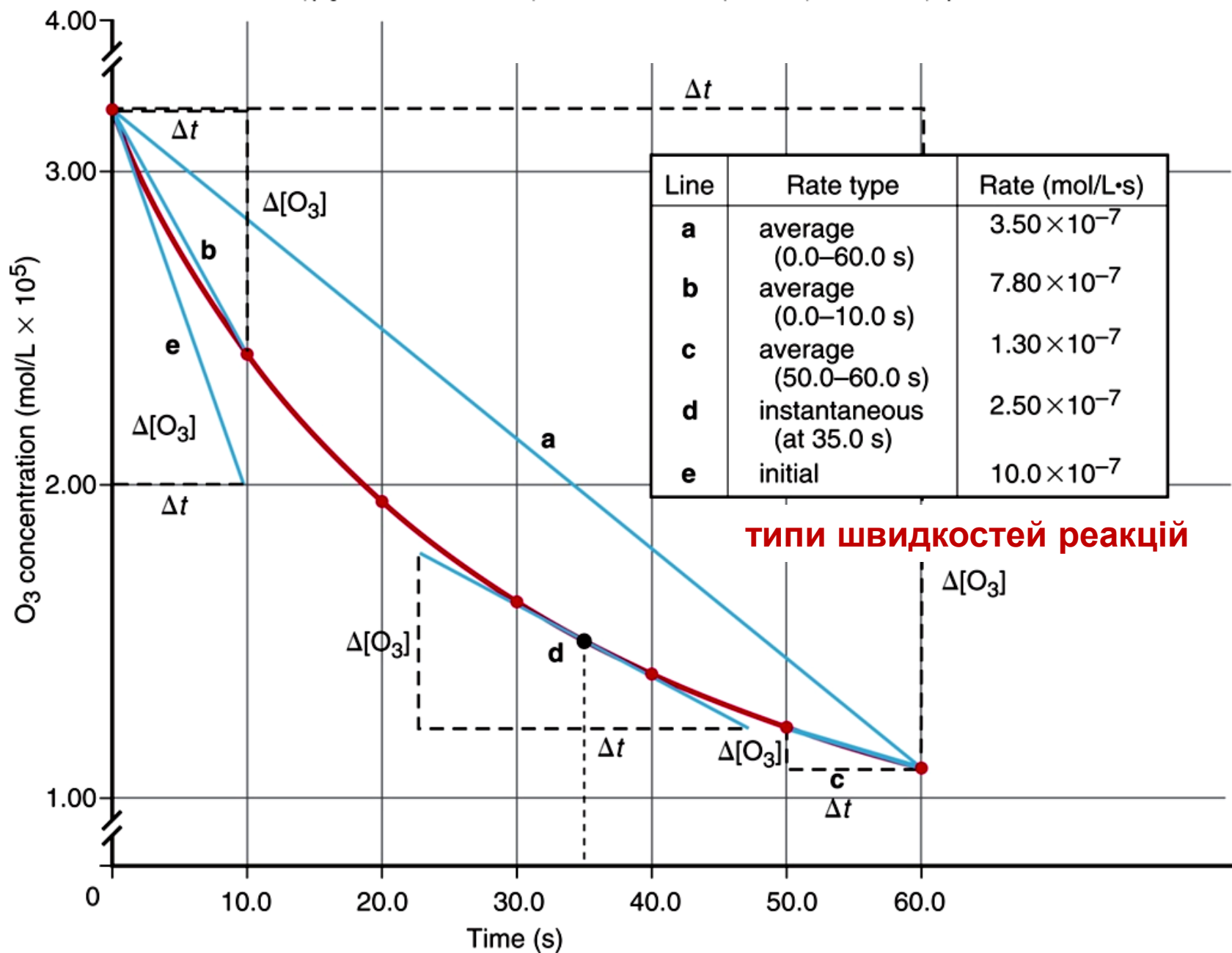
$$v = \Delta C / \Delta t$$



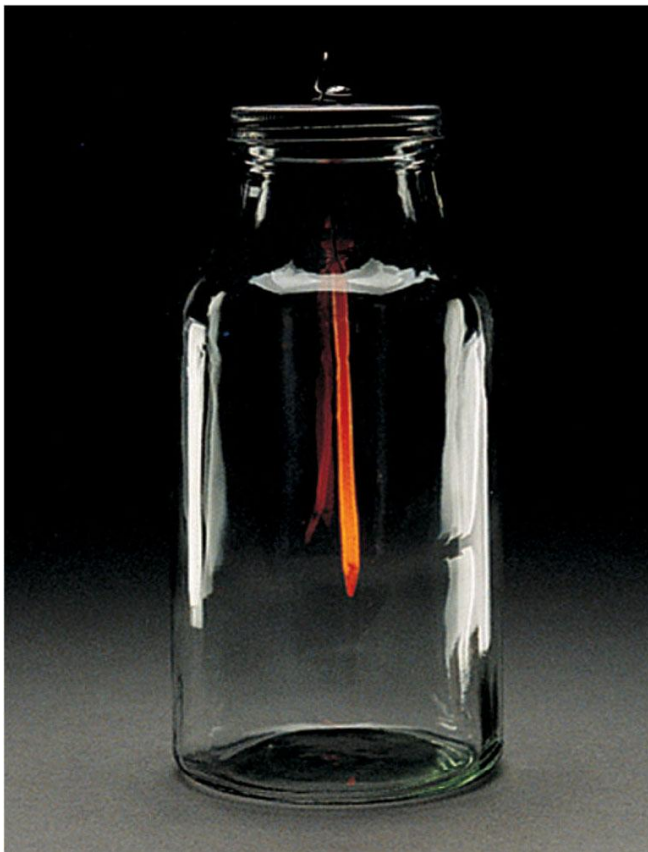
Time, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	
50.0	0.0905	1.9×10^{-4}
100.0	0.0820	1.7×10^{-4}
150.0	0.0741	1.6×10^{-4}
200.0	0.0671	1.4×10^{-4}
300.0	0.0549	1.22×10^{-4}
400.0	0.0448	1.01×10^{-4}
500.0	0.0368	0.80×10^{-4}
800.0	0.0200	0.560×10^{-4}

ШВИДКІСТЬ ЗМЕНШУЄТЬСЯ

адже зменшується
концентрація реагентів



величина поверхні контакту впливає на швидкість хімічної реакції



розжарена сталева голка тліє в кисні



сталеве волокно горить в кисні

складні реакції – включають кілька перетворень
(послідовних або паралельних).

прості (елементарні) реакції – відбуваються в одну стадію
прості реакції зустрічаються не часто
простими реакціями є елементарні стадії складних реакцій

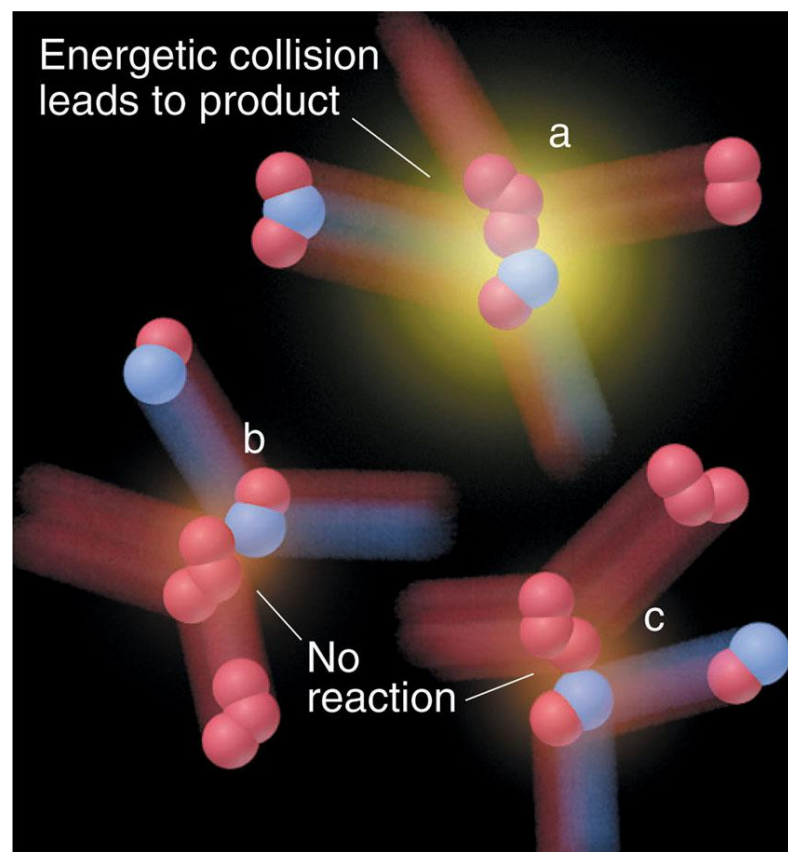
молекулярність = число частинок, які беруть участь в елементарній реакції
мономолекулярні реакції – перетворення однієї молекули
бімолекулярні реакції – відбуваються за участю двох молекул
тримолекулярні реакції – практично не існують

бімолекулярна реакція відбувається внаслідок **зіткнення** молекул
швидкість реакції пропорційна до **частоти зіткнень** молекул

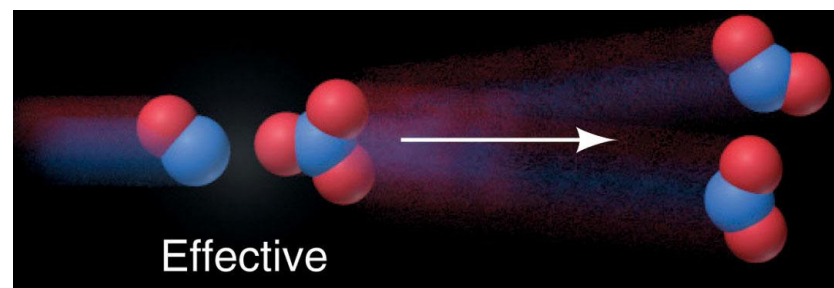
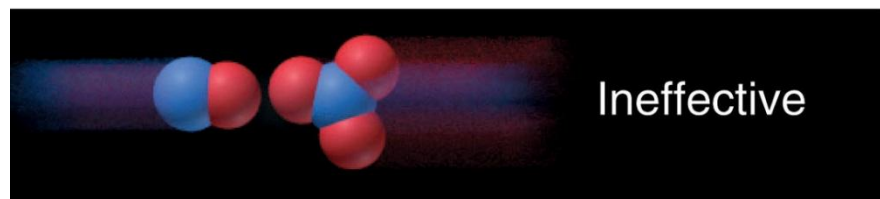
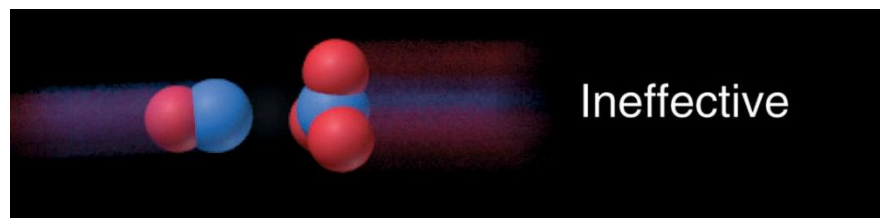
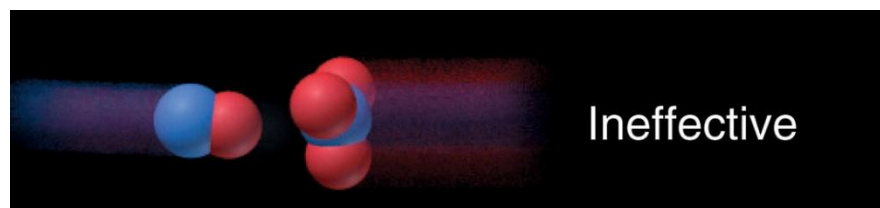
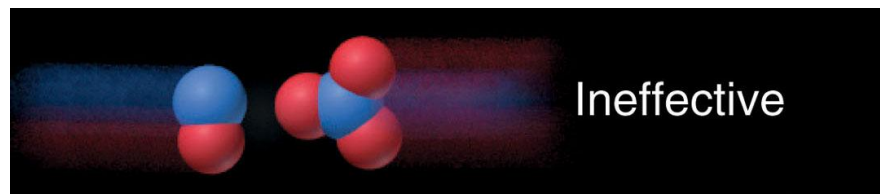
ефективне зіткнення – якщо **енергія достатня**

чинники, які впливають
на швидкість хім. реакції:

- **концентрація молекул**
- **агрегатний стан реагентів**
- **температура**



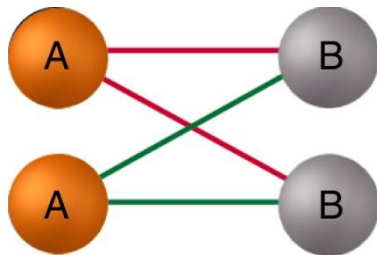
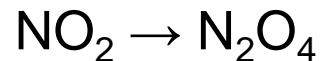
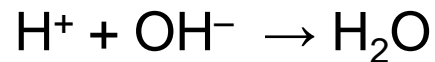
ефективне зіткнення – при відповідній **конфігурації** молекул



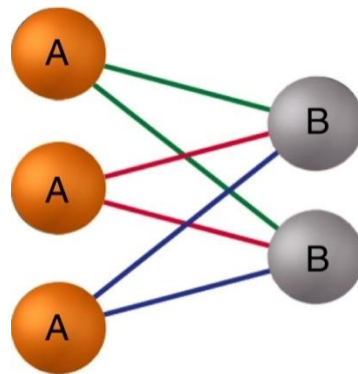
закон діючих мас:

швидкість реакції пропорційна **добутку концентрацій** реагентів
(у відповідних степенях)

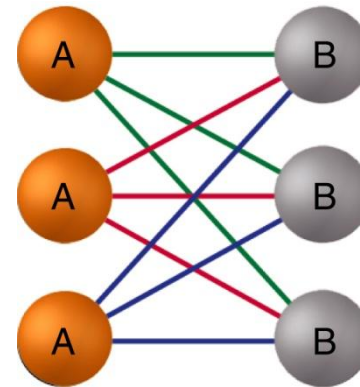
цілком логічно для бімолекулярних реакцій –
кількість можливих зіткнень пропорційна **добутку** концентрацій молекул



4 зіткнення



6 зіткнень



9 зіткнень

рівняння швидкості реакції пов'язує швидкість з концентраціями реагентів

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

k – константа швидкості реакції (визначають експериментально)

a, b, c – порядок за компонентом (визначають експериментально)

порядок реакції = сума показників степеня в рівнянні швидкості реакції



$$v = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^0$$

перший порядок за 2-бromo-2-метилпропаном

нульовий порядок за водою



$$v = k [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

перший порядок за хлороформом

$1/2$ порядок за хлором (пропорційна до кореня з концентрації)

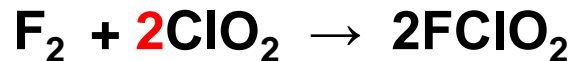
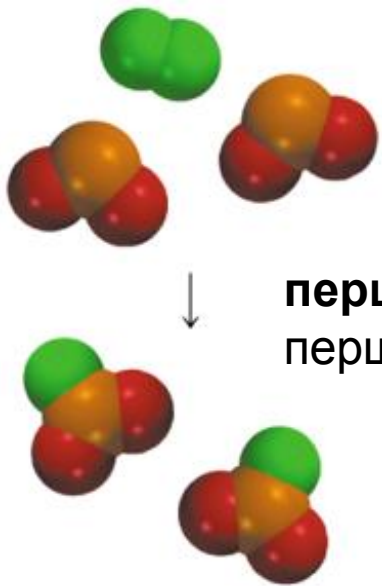
1,5 порядок загальний



$$v = k [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$$

негативний порядок відноситься до продукту реакції

збільшення концентрації O_2 веде до зменшення швидкості

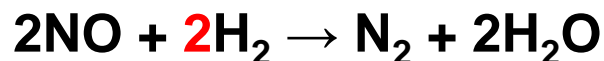


$$v = k [\text{F}_2] [\text{ClO}_2]^2$$

перший порядок за ClO_2 (хоча стехіометричний коефіцієнт = 2)

перший порядок за F_2 , другий порядок загальний

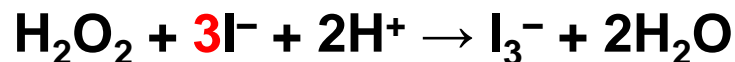
**порядок за реагентом не пов'язаний
зі стехіометричним коефіцієнтом рівняння реакції**



$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

перший порядок за H_2 (хоча стехіометричний коефіцієнт = 2)

другий порядок за NO , третій порядок загальний



$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]^3$$

перший порядок за I^- (хоча стехіометричний коефіцієнт = 3)

перший порядок за H_2O_2 , другий порядок загальний

порядок реакції треба визначати з експериментальних даних
 для визначення коефіцієнтів рівняння швидкості виконують серію експериментів, в яких концентрація одного реагента змінюється, а концентрації інших зберігають сталими, і вимірюють швидкість реакції



$$v = k [\text{O}_2]^m [\text{NO}]^n$$

експеримент	початкова швидкість (mol/L·s)	початкові концентрації (mol/L)	
		[O ₂]	[NO]
1	3.21x10 ⁻³	1.10x10 ⁻²	1.30x10 ⁻²
2	6.40x10 ⁻³	2.20x10 ⁻²	1.30x10 ⁻²
3	12.48x10 ⁻³	1.10x10 ⁻²	2.60x10 ⁻²
4	9.60x10 ⁻³	3.30x10 ⁻²	1.30x10 ⁻²
5	28.8x10 ⁻³	1.10x10 ⁻²	3.90x10 ⁻²

порядок за O_2 – порівняємо експерименти 1 і 2, де $[NO]$ стала, а $[O_2]$ подвоєна:

$$\frac{\text{Rate 2}}{\text{Rate 1}} = \frac{k[O_2]_2^m [NO]_2^n}{k[O_2]_1^m [NO]_1^n} = \frac{[O_2]_2^m}{[O_2]_1^m} = \left(\frac{[O_2]_2}{[O_2]_1} \right)^m$$
$$\frac{6.40 \times 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}} = \left(\frac{2.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \right)^m$$

отримаємо $1.99 = (2.00)^m$ або $2 = 2^m$, тобто $m = 1$, тобто перший порядок за O_2

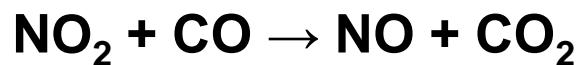
порядок за NO – порівняємо експерименти 1 і 3, де $[O_2]$ стала, а $[NO]$ подвійна:

$$\frac{\text{Rate 3}}{\text{Rate 1}} = \left(\frac{[NO]_3}{[NO]_1} \right)^n = \frac{12.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}} = \left(\frac{2.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1.30 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \right)^n$$

звідси $3.99 = (2.00)^n$ або $4 = 2^n$, тобто $n = 2$, тобто другий порядок за NO

інший спосіб: $n = \frac{\log a}{\log b} = \frac{\log 3.99}{\log 2.00} = 2.00$

рівняння швидкості реакції: $\omega = k [O_2][NO]^2$



$$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^m [\text{CO}]^n$$

експеримент	початк.шв. (mol/L·s)	початк [NO ₂] (mol/L)	початк [CO] (mol/L)
1	0.0050	0.10	0.10
2	0.080	0.40	0.10
3	0.0050	0.10	0.20

порівнюємо експерименти 1 і 2:

$$\frac{\text{rate 2}}{\text{rate 1}} = \frac{k [\text{NO}_2]_2^m [\text{CO}]_2^n}{k [\text{NO}_2]_1^m [\text{CO}]_1^n} = \left(\frac{[\text{NO}_2]_2}{[\text{NO}_2]_1} \right)^m \quad \frac{0.080}{0.0050} = \left(\frac{0.40}{0.10} \right)^m$$

$16 = (4.0)^m$ отже $m = 2$, тобто другий порядок за NO₂

порівнюємо експерименти 1 і 3:

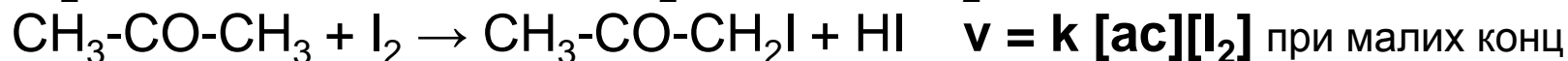
$$\frac{\text{rate 3}}{\text{rate 1}} = \frac{k [\text{NO}_2]_3^m [\text{CO}]_3^n}{k [\text{NO}_2]_1^m [\text{CO}]_1^n} = \left(\frac{[\text{CO}]_3}{[\text{CO}]_1} \right)^n \quad \frac{0.0050}{0.0050} = \left(\frac{0.20}{0.10} \right)^n$$

$1.0 = (2.0)^n$ отже $n = 0$, тобто нульовий порядок за CO

порядок реакції = молекулярність (для простої реакції)

реакції першого/другого порядку часто складні (т.зв. формально прості)

приклади:



порядок може мати дробні значення (відбуваються паралельні перетворення)

приклади:



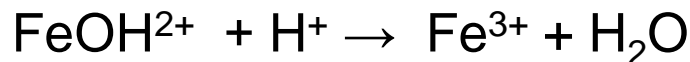
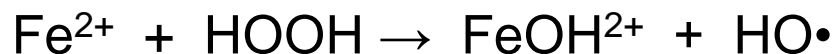
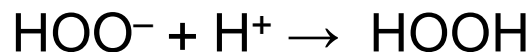
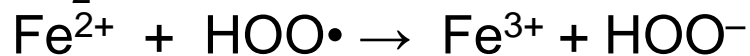
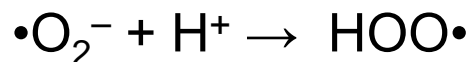
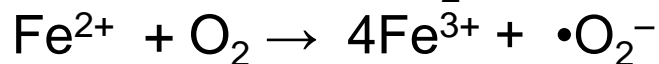
у випадку складних **багатостадійних реакцій** рівняння швидкості

може бути **не степеневе** і поняття порядку реакції втрачає зміст

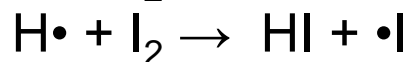
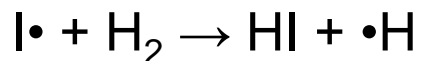
приклад – ферментативні реакції $v = k_2 \cdot C / (k_1 + C)$

механізм реакції – сукупність елементарних стадій,
які відображають суть хімічного процесу

приклад: $4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$



приклад: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$



послідовні реакції

послідовні реакції

механізм реакції

механізм – це гіпотеза, яку складно перевірити експериментально якщо механізм узгоджується з експериментальними даними,

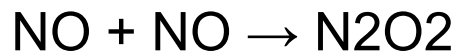
то можна можна використовувати для прогнозування

вимоги до механізму:

- елементарні стадії повинні узгоджуватись з загальним рівнянням
- механізм повинен узгоджуватись з кінетичним рівнянням

приклад: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

під час реакції реєструється N_2O_2 проміжна речовина

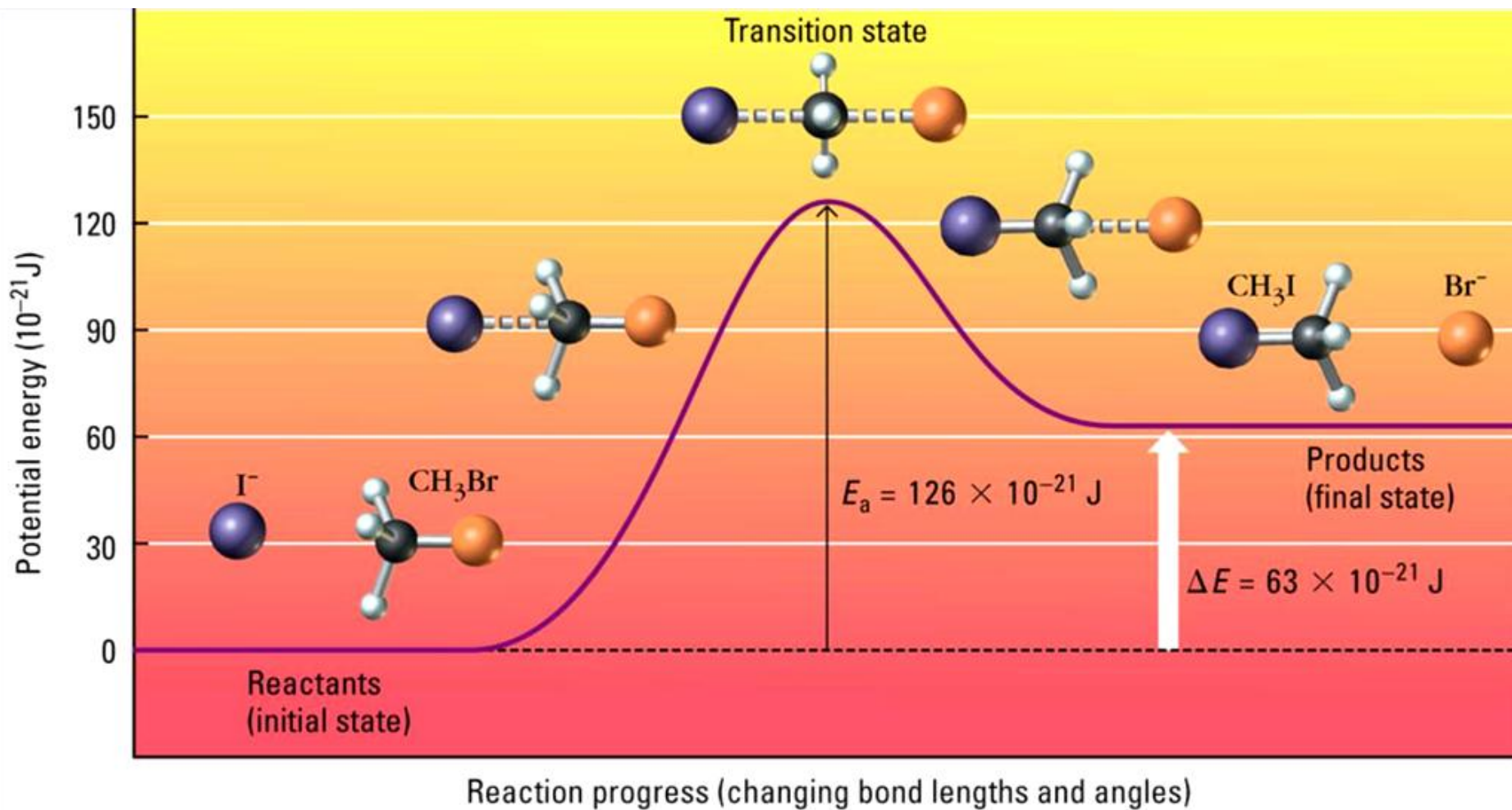


проміжна речовина (інтермедіат) не входить в загальне рівняння реакції

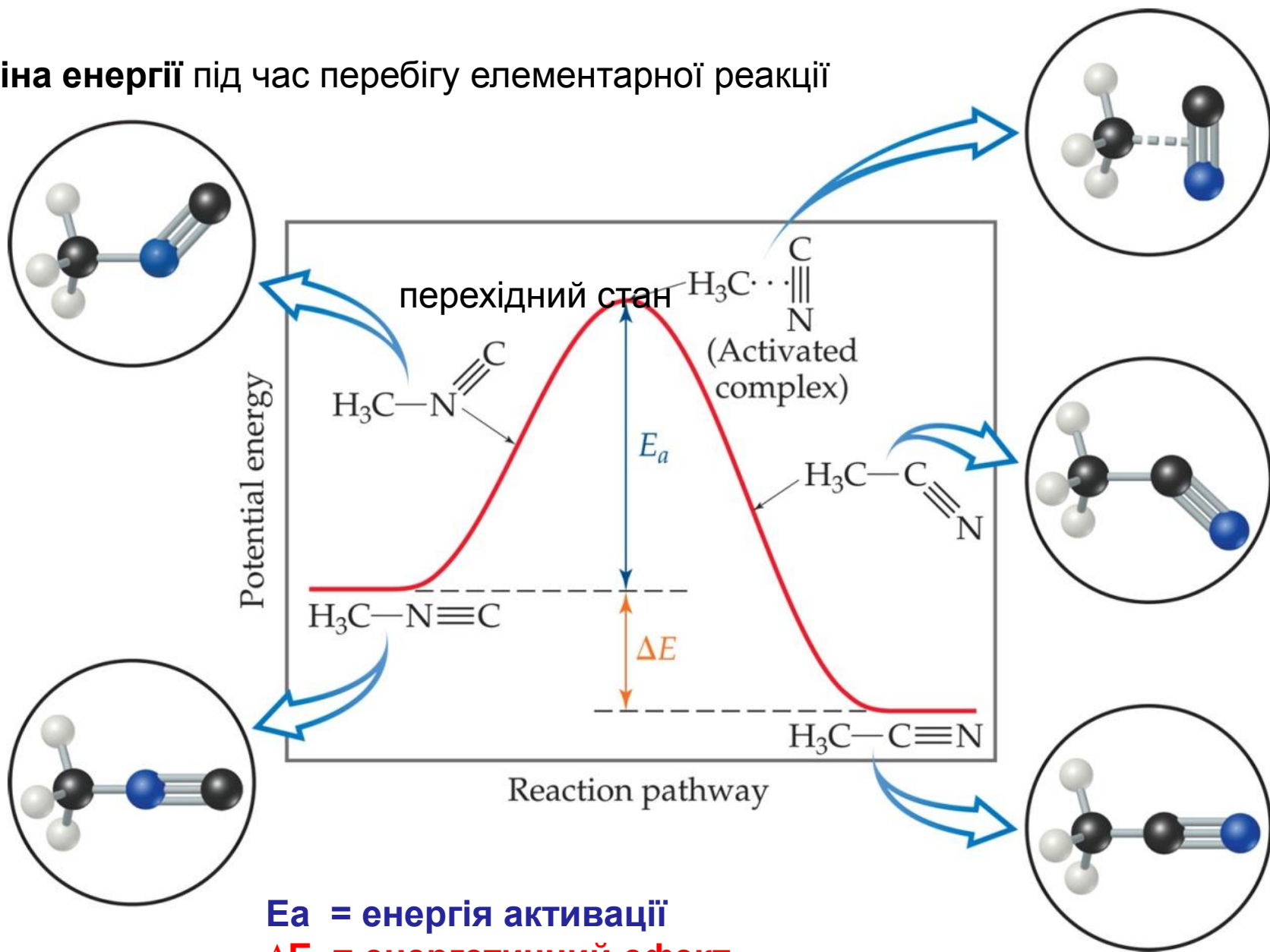
теорія перехідного активованого комплексу
(Ейрінг і Полянї, 1935 р., на осн. Максвелла-Больцмана)



проміжний продукт може існувати короткий час

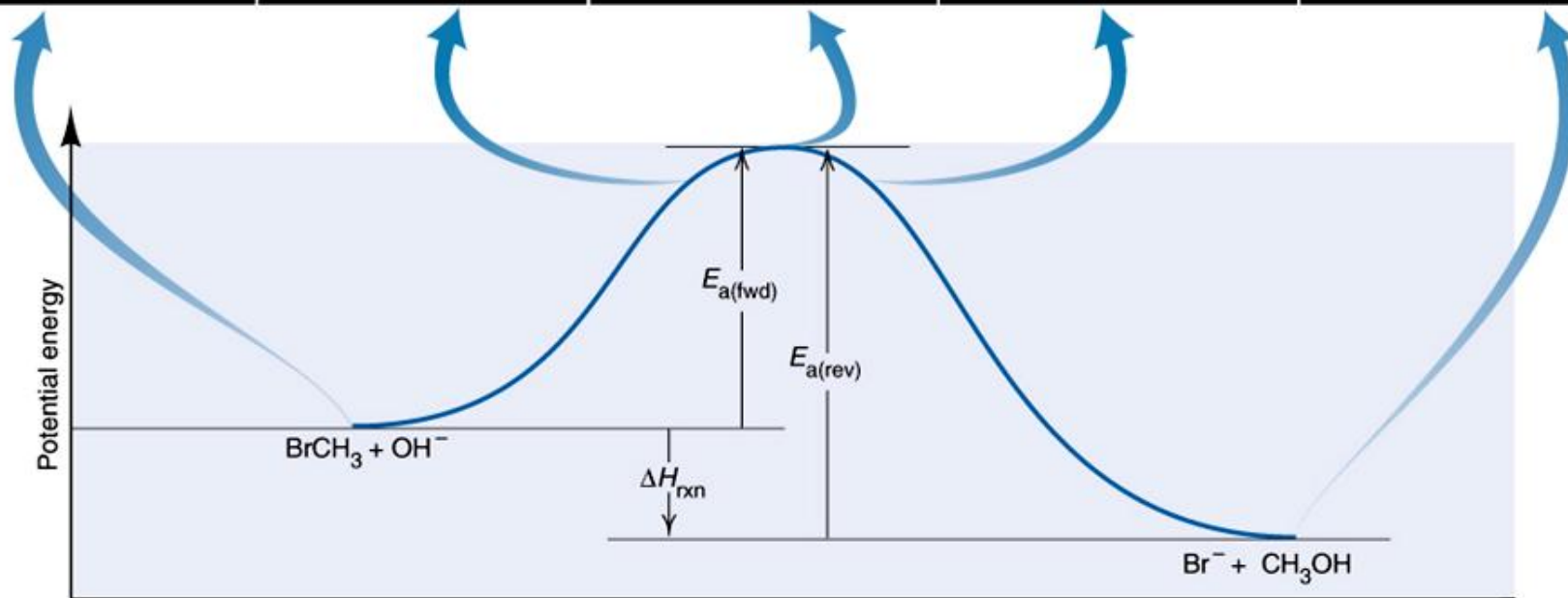
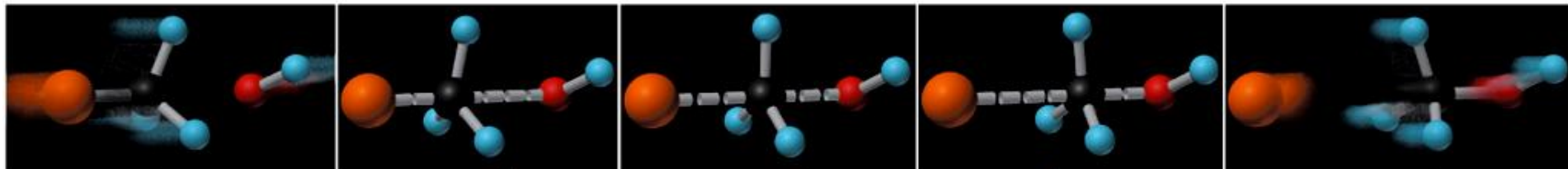
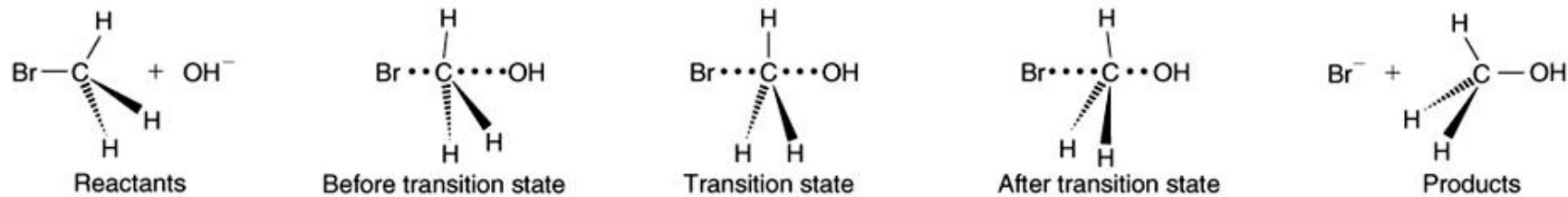


зміна енергії під час перебігу елементарної реакції



E_a = енергія активації

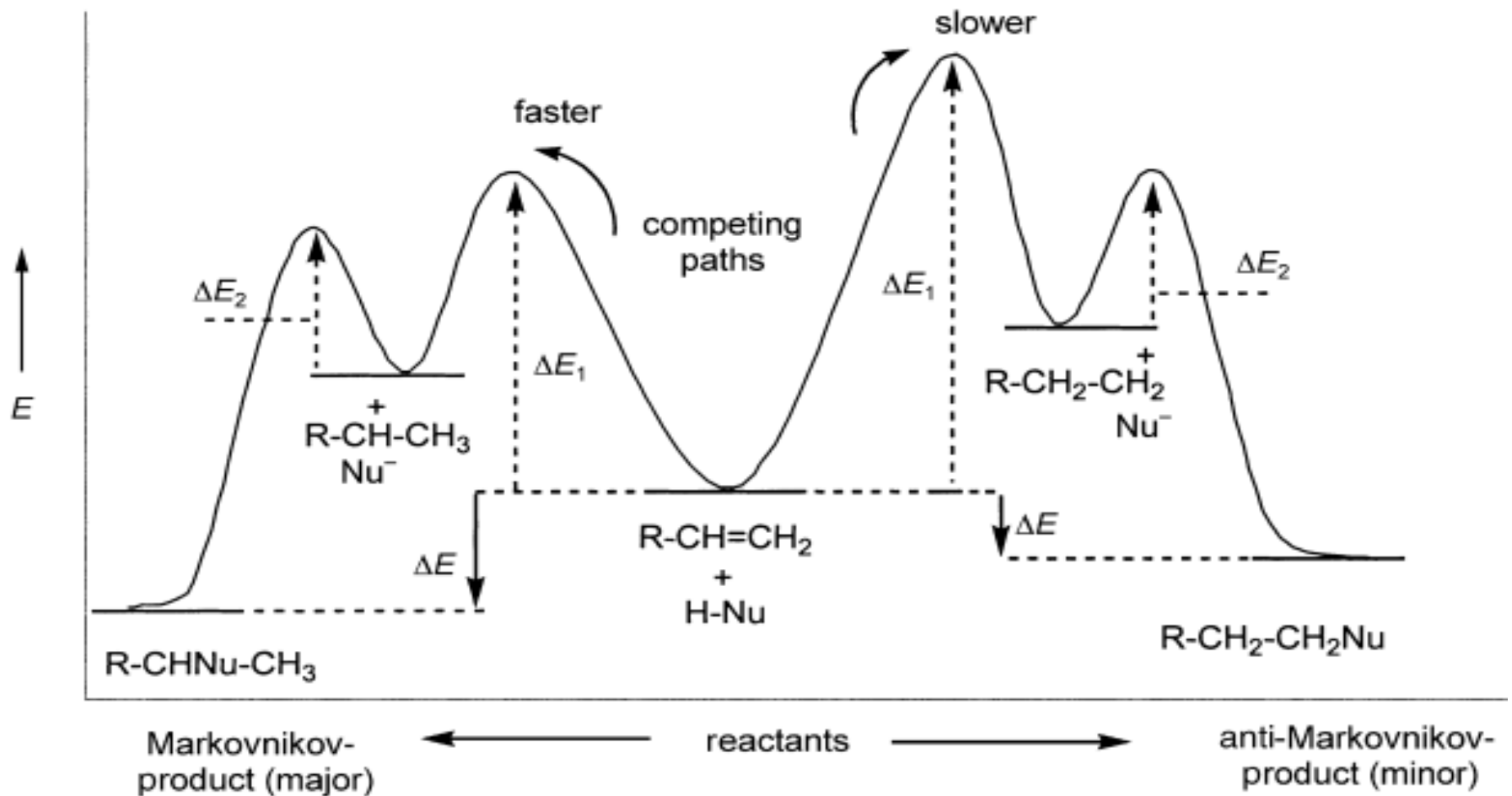
ΔE = енергетичний ефект



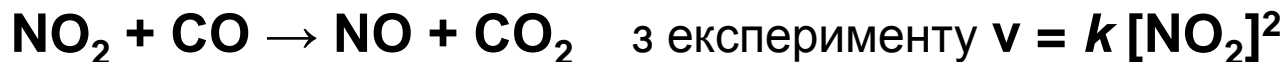
Reaction progress

координата реакції

приєднання алкенів



елементарні стадії складної реакції мають **різну швидкість**
найбільш повільний етап визначає загальну швидкість реакції



CO є реагентом, але не входить в рівняння швидкості

висновок: реакція двостадійна: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ повільна
 $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ швидка

рівняння швидкості повільного етапу стає **загальним рівнянням** швидкості

CO не бере участі в повільній реакції і тому не входить в загальне рівняння швидкості

NO_3 є проміжним продуктом і не входить в рівняння реакції



гіпотеза механізму: $\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$ **$v = k_1 [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$** повільна

$\text{NO}_2 + \text{F} \rightarrow \text{NO}_2\text{F}$ **$v = k_2 [\text{NO}_2] [\text{F}]$** швидка

висновок: механізм правдоподібний

в рівняння швидкості входять лише реагенти
з найбільш повільної стадії



гіпотеза механізму:



швидка



повільна

1пряма

$$v_1 = k_1 [\text{NO}] [\text{O}_2]$$

1зворотня

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{NO}_3]$$

2

$$v_2 = k_2 [\text{NO}_3] [\text{NO}]$$

коли встановиться рівновага (1), то

$$v_1 = v_{-1}$$

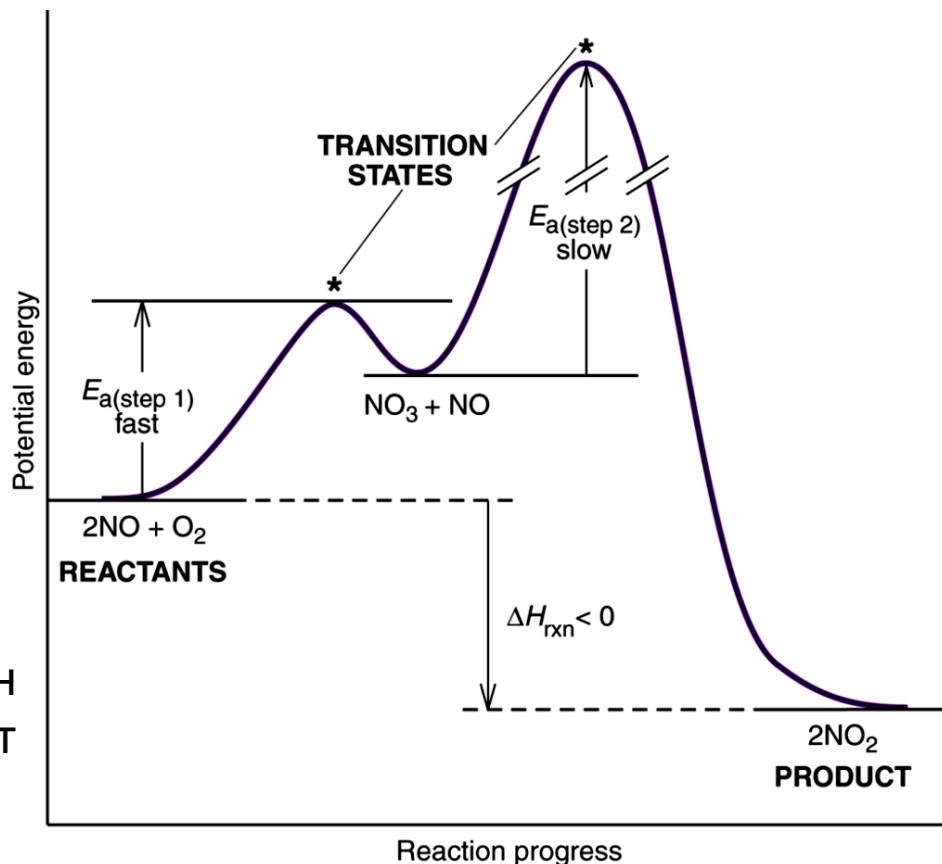
$$k_1 [\text{NO}] [\text{O}_2] = k_{-1} [\text{NO}_3]$$

звідси $[\text{NO}_3] = (k_1 / k_{-1}) [\text{NO}] [\text{O}_2]$

$$\begin{aligned} v_2 &= k_2 [\text{NO}_3] [\text{NO}] = \\ &= k_2 (k_1 / k_{-1}) [\text{NO}] [\text{O}_2] [\text{NO}] = \\ &= k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \end{aligned}$$

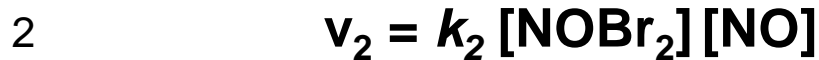
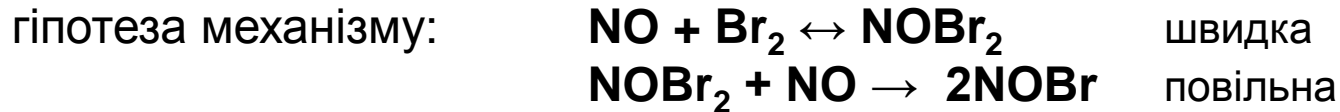
висновок: механізм правдоподібний

кожна стадія має свій перехідний стан
дві енергії активації $E_{\text{акт}}$





оскільки тримолекулярні реакції практично не існують,
то імовірним є двостадійний механізм



коли встановиться рівновага (1), то

$$v_1 = v_{-1}$$

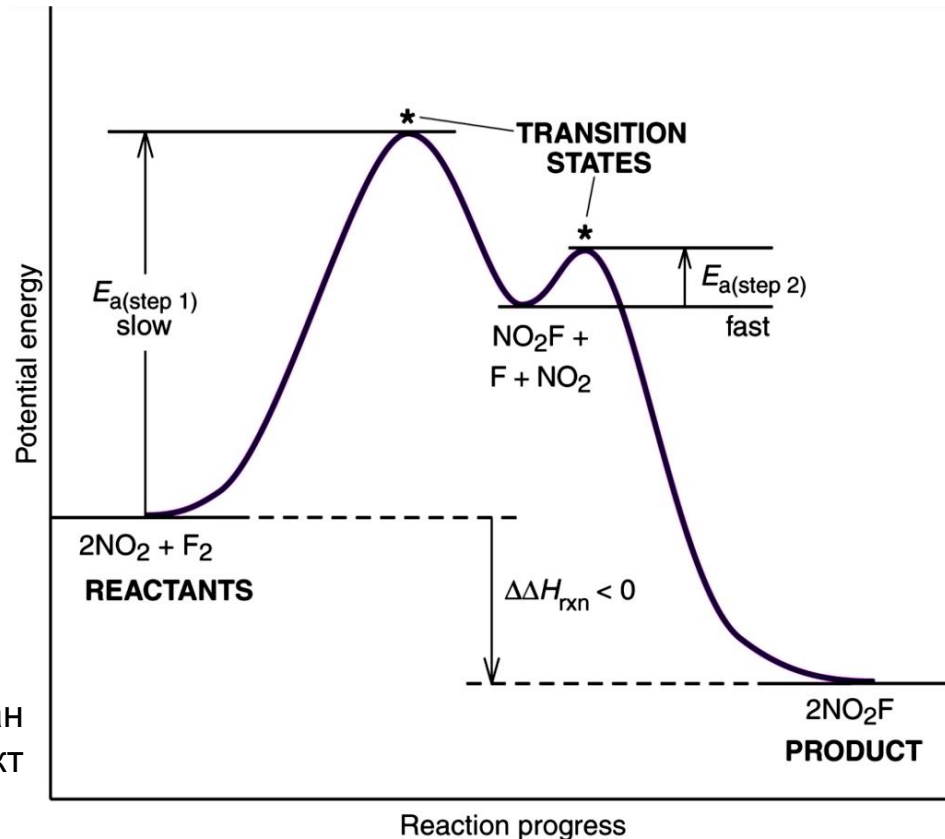
$$k_1 [\text{NO}] [\text{Br}_2] = k_{-1} [\text{NOBr}_2]$$

звідси **[NOBr₂] = (k₁ / k₋₁) [NO] [Br₂]**

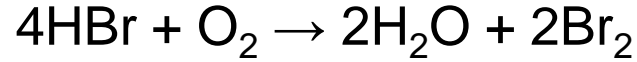
$$\begin{aligned} v_2 &= k_2 [\text{NOBr}_2] [\text{NO}] = \\ &= k_2 (k_1 / k_{-1}) [\text{NO}] [\text{Br}_2] [\text{NO}] = \\ &= k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] \end{aligned}$$

висновок: механізм правдоподібний

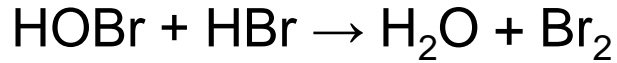
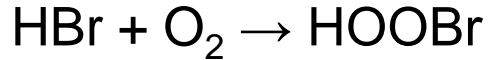
кожна стадія має свій перехідний стан
дві енергії активації E_{акт}



приклад: окислення бромоводню в газовій фазі



можливі реакції:



експериментальні дані з кінетики:

$$v = k [\text{HBr}] [\text{O}_2]$$

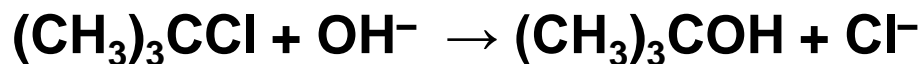
запитання:

яка з цих реакцій найповільніша ? обґрунтувати

який загальний порядок реакції ?

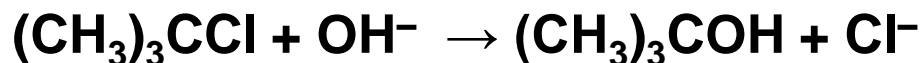
які проміжні продукти в цій реакції ?

приклад:

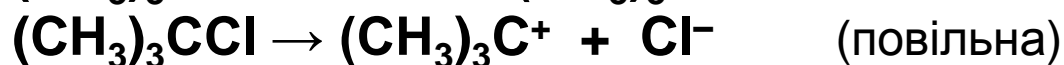


можливі механізми:

1) одностадійний



2) двостадійний



експериментальні дані з кінетики:

$$v = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

запитання:

який з цих механізмів вірний ? обґрунтувати

який загальний порядок реакції ?

які проміжні продукти в цих механізмах ?