Физикалық химия

Дәріс № 12
Тақырып: Химиялық кинетика негіздері

МАҚСАТЫ: Химиялық реакциялардың жылдамдығы, әсер етуші факторларды таныстыру.

ЖОСПАР:

1. Реакцияның жылдамдығы және жылдамдық константасы
2. Химиялық реакциялардың реті мен молекулалығы

ӘДЕБИЕТТЕР:

Негізгі әдебиеттер

1. Akhmetova S.O., Abilkasova S. O. Physical and colloid chemistry [Текст/Электронный ресурс]. - Almaty : ATU, 2019. - 138 p. - ISBN 978-601-263-500-3

2. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р., Сүлейменова М.Ш., Абилкасова С.О. Физикалық химия: оқу құралы. - Алматы: АТУ, 2014. - 264 с. ISBN 978-601-263-285-9

3. Кулажанов К.С., Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш. Физическая химия [текст] : учебное пособие. - Алматы : АТУ, 2016. - 353 с. - ISBN 978-601-263-341-2

4. Зарубин, Д.П. Физическая химия [Текст] : учебное пособие. - М : ИНФРА-М, 2019. - 474 с. - ISBN 978-5-16-010067-8.

5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [текст] . - 7-е изд.,испр. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 444 с. - ISBN 978-5-9916-6948-1

6. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : оқулық / Х. Қ. Оспанов, Д. Х. Қамысбаев, Е. Х. Абланова, Г. Х. Шәбікова. - Өнд., толық., 3-бас. - Алматы : Полиграфкомбинат, 2014. - 544 б. - ISBN 978-601-7427-45-0

7. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия [Текст/Электронный ресурс]: учебник / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 2-е изд.,перераб. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 379 с. - (Серия: Бакалавр.Прикладной курс). - ISBN 978-5-9916-7159-0

8. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р.,Әбілқасова С.О. Коллоидтық химия [текст]: Оқу құралы. - Алматы : АТУ, 2017. - 285 б. - ISBN 978-601-263-383-2

Қосымша әдебиеттер:

1. Эткинс П.,де Паула Дж. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : Оқулық. 3-бөлім. Жылдамдықтар өзгеруінің механизмдері / Эткинс П.,де Паула Дж. ; Ауд. Е.Х. Абланова. - Алматы : Дәуір, 2014. - 512. - ISBN 978-601-217-498-4

2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия [текст] : учебник. - 9-е изд., стер. - М : Академия, 2015. - 288 с. ISBN 978-5-4468-2311-6

3. Murzagaliyeva, M.G. Physical chemistry for mathematicians in tasks and questions [Текст] : educational manual / M. G. Murzagaliyeva, A. K. Zhusupova, A. S. Tusupbekova. - Almaty : Qazaq university, 2015. - 100 p. - ISBN 978-601-04-1570-6

4. Ospanova, Zh.B. Physical chemistry of foams and aerosols [Текст] : educational manual Ospanova Zh.B., K. B. Musabekov. - Almaty : Qazaq university, 2016. - 72 p. - SBN 978-601-04-2100-4.

Химиялық кинетика химиялық реакциялардың жылдамдығы мен механизмін, сонымен қатар жылдамдықтың әр түрлі факторлардан тәуелділігін зерттейді.

Химиялық реакциялардың орташа жылдамдығы υ белгілі бір уақыт аралығында τ келесі формула арқылы есептеледі:

$$\upsilon = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

c_1, c_2 – τ_1, τ_2 уақыт аралығында заттардың концентрациясы.

Шын жылдамдық (V) берілген уақыт аралығындаға мына формуламен анықталады:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

«+» белгісі заттың концентрациясы жоғарылайтынын, «-» белгісі төмендейтенін көрсетеді.

Реакция жылдамдығы әрекеттесетін заттар табиғатынан, олардың концентрациясынан, температурадан, қысымнан, еріткіш табиғатынан (реакция ерітінділерде өткен кезде), катализаторлардың болуынан тәуелді.

Реакция жылдамдығының әрекеттесетін заттардың концентрациясынан тәуелділігі әрекеттесуші массалар заңымен өрнектеледі:

Химиялық реакциялардың жылдамдығы реакция теңдеуіндегі сәйкес заттардың стехиометриялық коэффициенттерінің дәрежесімен алынған әрекеттесуші заттардың концентрацияларының туындысына тура пропорционал.

aA + bB ↔ cC + dD реакциясы үшін:

$$V = k [c_a]^a [c_b]^b$$

c_a, c_b – A, B заттардың берілген уақыттағы концентрациялары, моль/л.

k - реакция жылдамдығының константасы.

Тұрақты температурада реакция жылдамдығының константасы – тұрақты шама, бірге тең бастапқы заттар концентрацияларының реакция жылдамдығына сандық жағынан теңдігі.

Жүру механизміне қарай барлық химиялық реакциялар 3 топқа бөлінеді: мономолекулалы, екімолекулалы және үш молекулалы.

Химиялық реакциялардың реті мен молекулалығы

Мономолекулалы реакция дегеніміз өзара әрекеттесудің элементарлық актісінде бір ғана молекула қатынасады:

A→B

A→B+C;

$CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$

Оларға: айырылу, изомерлену, элементтердің радиоактивті ыдырауы т.б. жатады.

Мономолекулалы реакциялардың жылдамдығы заттардың концентрациясына тура пропорционал:

$$V = k[c_a]$$

k - реакция жылдамдығының константасы,

c – A затының концентрациясы.

Бимолекулалы реакция дегеніміз өзара әрекеттесудің элементарлық актісінде екі молекула қатынасады:

A + B→C + D; $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

$2A \rightarrow C+D$; $2CO \rightarrow CO_2+C$

Бимолекулалы реакциялардың жылдамдығы екі әрекеттесетін A және B заттардың концентрацияларының туындысына тура пропорционал:

$$V = k[c_a] [c_b]$$

c_a, c_b – әрекеттесетін заттардың концентрациясы.

Егер $c_a = c_b$ болса, онда $V = k[c_a]^2$

k – екімолекулалы реакцияның жылдамдық константасы.

Үшмолекулалы реакция дегеніміз өзара әрекеттесудің элементарлық актісінде үш молекула қатынасады:

A + B+C → D;

A + 2B → C+D;

2A + B → C+D;

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Үшмолекулалы реакциялардың жылдамдығы үш әрекеттесетін заттардың концентрацияларының туындысына тура пропорционал c_a, c_b, c_c:

$V= k[c_a] [c_b] [c_c]$

Егер $c_a=c_b = c_c$болса,

$V= k[c_a]^3$

k –жылдамдық константасы.

Реакция реті реакция жылдамдығының кинетикалық теңдеуіне кіретін концентрация кезінде дәреже көрсеткіштерінің қосындысымен анықталады.

Реакциялар бірінші ($V= kc$), екінші ($V= kc^2$), үшінші ($V= kc^3$), нөлдік және бөлшектік ретті болып бөлінеді.

Бөлшектік ретті аралық стадиялар арқылы өтетін күрделі реакцияларға тән. Процесс жылдамдығы концентрацияға тәуелсіз реакциялар бірінші түрдегі реакциялар ($V= k$) болып табылады.

Реті мен молекулалығы қарапайым бір стадиялы реакцияларға сәйкес келеді.

Бірінші, екінші, үшінші ретті реакциялардың жылдамдық константасын есептеу үшін дифференциалдық теңдеуді интегралдайды.

Бірінші ретті реакция үшін:

$$k_1 = \frac{1}{\tau}\ln\frac{c_o}{c} = \frac{2,3}{\tau}\lg\frac{c}{c}$$

k_1 - бірінші ретті реакциялардың жылдамдық константасын

c_o – уақыттың алғашқы кезіндегі бастапқы заттардың концентрациясы

c – τ уақыт кезіндегі реакция басынан бастапқы заттардың концентрациясы

Екінші ретті реакция үшін:

$$k_2 = \frac{1}{\tau(C_{01}-c_{02})}\ln\frac{c_o \cdot c_1}{c_{02}\cdot c_2} = \frac{2,3}{\tau(C_{01}-c_{02})}\lg\frac{c_o \cdot c_1}{c_{02}\cdot c_2}$$

k_2 – екінші ретті реакциялардың жылдамдық константасын

$c_{01} - c_{02}$ – әрекеттесетін заттардың бастапқы концентрациялары

c_1, c_2 - τ уақыт кезіндегі реакция басынан бірінші және екінші заттардың концентрациясы.

Егер заттардың бастапқы концентрациялары бірдей болса, онда теңдеу былай болады:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_o - c}{c_o c}$$

Бірдей концентрациялы үшінші ретті реакциялар үшін әрекеттесетін заттардың теңдеуі келесі түрде болады:

$$k_3 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_0^2 - C^2}{c_0^2 C^2}$$

Реакция жылдамдығы $\tau_{1/2}$ жартылай ыдырау периоды бойынша да сипаттайды.

Жартылай ыдырау периоды дегеніміз бастапқы заттардың концентрациялары екі есеге азаятын кездегі уақыт аралығы. $\tau_{1/2}$ үшін $\tau_{1/2}=c_{0/2}$

Бірінші ретті реакция үшін жартылай айналу периоды бастапқы концентрацияға тәуелсіз.

$\tau^1_{1/2} = 1/k_1 \cdot \ln[c_0/(c_0/2)] = 1/ k_1 \cdot \ln_2$

Екінші ретті реакция үшін жартылай айналу периоды алғашқы концентрацияға кері пропорционал:

$\tau^{II}_{1/2} = 1/k_2[(c_0-c_0/2)/ c_0 \cdot c_0/2] = 1/ (k_2 \cdot c_0)$

Үшінші ретті реакция үшін жартылай айналу периоды екінші дәрежелі алғашқы концентрацияға кері пропорционал:

$\tau^{III}_{1/2} = 1/k_3 \cdot (3/2c_0^2)$