Физикалық химия

Дәріс № 13
Тақырып: Күрделі реакциялардың кинетикасы

МАҚСАТЫ: Күрделі реакциялар түрлерімен таныстыру.

ЖОСПАР:

1. Күрделі реакциялар туралы түсінік
2. Күрделі реакциялардың жіктелуі

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.

Бір стадиядан көп жүретін химиялық реакцияларды күрделі реакциялар деп атайды. Мысал ретінде кинетикасы мен механизмі толық зерттелген күрделі реакциялардың бірін қарастырайық:

$2HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2H_2O$

Берілген реакция екінші ретті реакция болып табылады, оның кинетикалық теңдеуі келесі түрде болады:

$$V = k[H_2O_2][HI] \qquad (7.19)$$

Реакция механизмінің зерттеуі оның екі стадиялы (екі стадияда өтеді) екенін көрсетті:

1) $HI + H_2O_2 \longrightarrow HIO + H_2O$
2) $HIO + HI \longrightarrow I_2 + H_2O$

Бірінші стадияның жылдамдығы V_1 екінші стадияның жылдамдығынан V_2 біршама көпжәне реакцияның жалпы жылдамдығы анықталатын немесе лимиттелген деп аталатын неғұрлым аз стадиясының жылдамдығымен анықталады.

Реакция қарапайым немесе күрделі екендігі туралы қорытындыны оның кинетикасын зерттеу нәтижелері негізінде жасауға болады. Егер реакцияның тәжірибе жүзінде жеке анықталған реті реакцияның стехиометриялық теңдеуінде бастапқы заттар кезіндегі коэффициенттерімен сәйкес келмеген жағыдайда, реакция күрделі болып саналады; күрделі реакциялардың жеке реті бөлшектік немесе теріс болуы мүмкін, күрделі реакцияның кинетикалық теңдеуіне бастапқы заттардың концентрациялары ғана емес, реакция өнімдері де кіреді.

Тізбекті реакциялар.

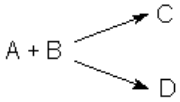
Тізбекті күрделі реакциялар дегеніміз бір стадия нәтижесінде түзілген заттар (яғни, осы стадияның өнімдері) басқа стадия үшін бастапқы заттар болып табылатын жағыдайда жүретін реакциялар. Тізбекті реакцияны сызба түрінде келесі түрде көрсетуге болады:

$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \ldots$

Стадиялардың әрқайсысына қатысатын, стадиялар мен заттардың саны әртүрлі болуы мүмкін.

Параллель реакциялар.

Бірдей бастапқы заттар біруақытта әр түрлі реакция өнімдерін түзе алатын, мысалы, екі немесе одан да көп изомерлері бар химиялық реакцияларды параллель деп атайды:



Қосарланған реакциялар.

Қосарланған реакцияларды келесі түрде жүретін күрделі реакциялар деп қарауға болады:

1) $A + B \longrightarrow C$
2) $A + D \longrightarrow E,$

мұнда реакцияның біреуі өздігінен жүруі мүмкін, ал екіншісі тек біріншісі бар кезде ғана жүреді. Екеуіне де ортақ А заты актор деп аталады, В заты – индуктор, А затымен әрекеттесетін D заты тек бірінші реакция бар кезде – акцептор деп аталады. Мысалы, бензол сулы ерітіндіде сутегі пероксидімен тотықпайды, бірақ Fe(II) тұздарын қосқанда ол фенолға және дифенилге айналады. Реакция механизмі келесі. Бірінші стадияда бос радикалдар пайда болады:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet$

Fe^{2+}иондарымен және бензолмен әрекеттесетін:

$Fe^{2+} + OH\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$

$C_6H_6 + OH\bullet \longrightarrow C_6H_5\bullet + H_2O$

Сонымен қатар радикалдардың рекомбинациясы пайда болады:

$C_6H_5\bullet + OH\bullet \longrightarrow C_6H_5OH$

$C_6H_5\bullet + C_6H_5\bullet \longrightarrow C_6H_5–C_6H_5$

Яғни, екі реакция да жалпы аралық бос радикал OH• қатысуымен жүреді.

Тізбекті реакциялар.

Тізбекті реакциялар дегеніміз өзара байланысқан стадиялар қатарынан тұратын, әр стадия нәтижесінде пайда болатын бөлшектер келесі стадияны тудырады. Әдетте, тізбекті реакциялар бос радикалдар қатысуымен жүреді. Барлық тізбекті реакциялар үшін үш типтік стадиялар тән, оны хлорсутектің түзілуінің фотохимиялық реакциясы мысалында қарастырамыз.

1. Тізбектің пайда болуы (инициролеу):

$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\ Cl\bullet$

2. Тізбектің дамуы:

$H_2 + Cl\bullet \longrightarrow HCl + H\bullet$

$H\bullet + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\bullet$

Тізбектің дамуы стадиясы бір активті бөлшек – тізбек ұзындығына келетін реакция өнімінің молекула санымен сипатталады.

3. Тізбектің үзілуі (рекомбинация):

$H\bullet + H\bullet \longrightarrow H_2$

$Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl_2$

$H\bullet + Cl\bullet \longrightarrow HCl$

Тізбектің үзілуі активті бөлшектің реакция жүретін түтіктің қабырғасының материалымен әрекеттескенде болуы мүмкін, сондықтан тізбекті реакция жылдамдығы материалға, тіпті реакциялық түтіктің пішініне де тәуелді болуы мүмкін.

Хлорсутектің пайда болу реакциясы тармақталмаған тізбекті реакция мысалы болып табылады – бір әрекеттесетін активті бөлшекке бірден көп емес қайта пайда болған бөлшек келетін реакциялар. Тармақталған тізбекті реакциялар дегеніміз әр әрекеттесетін активті бөлшекке бірден көп қайта пайда болған бөлшек келетін реакциялар, яғни активті бөлшектердің саны реакция барысында әрқашан өседі.Тармақталған тізбекті реакцияның мысалы ретінде сутектің оттекпен әрекеттесу реакциясын қарастыруға болады:

1. Инициролеу:

$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O + O\bullet$

2. Тізбектің дамуы:

$O\bullet + H_2 \longrightarrow H\bullet + OH\bullet$

$H\bullet + O_2 \longrightarrow O\bullet + OH\bullet$

$OH\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O + H\bullet$

Фотохимиялық реакциялар

Өзара әрекеттесуге қатысатын молекуланың активтенуі үшін қажетті энергияны беру жылу түрінде (соның ішінде, қараңғы темновые реакциялар) немесе электромагниттік сәулелену кванттары түрінде іске асуы мүмкін. Спектрдің көрінетін облысындағы электромагниттік сәулелену кванттарымен олардың өзара әрекеттесуінің нәтижесі болып табылатын бөлшектердің активтенуінің реакциялары фотохимиялық реакциялар деп аталады. Барлық фотохимиялық процестерде Гротгус заңы орындалады:

Заттың химиялық өзгерісін тек осы зат жұтатын сәуле тудыруы мүмкін.

Зат шағылыстырған, сонымен қатар одан өткен сәуле ешқандай химиялық өзгерістер тудырмайды. Кейде фотохимиялық процестер әрекеттесетін заттарда жұтылмайтын сәулелену әсерінен болады; бірақ мұндай жағыдайда реакциялық қоспада сенсибилизаторлар болуы керек.Сенсибилазаторлардың әсер ету механизмі: қозған күйге көшіп олар жарықты сіңіреді, сосын реагенттар молекулаларымен соқтығысу кезінде оларға өзінің артық энергиясын береді. Фотохимиялық реакцияның сенсибилизаторлары болып мысалы, хлорофилл саналады.

Жарықтың затпен өзара әрекеті үш мүмкін болатын бағытта жүруі мүмкін:

1. Бөлшектердің қозуы (жоғарыда жатқан орбитальдардағы электрондардың ауысуы):

$A + h\nu \longrightarrow A^*$

2. Электрондардың үзілуі есебінен болатын бөлшектердің иондануы:

$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-$

3. Бос радикалдар (гомолитикалық) немесе иондар (гетеролитикалық) түзілуімен молекулалардың диссоциациясы:

$AB + h\nu \longrightarrow A\bullet + B\bullet$

$AB + h\nu \longrightarrow A^+ + B^-$

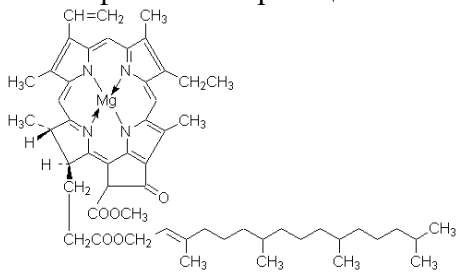
Зат молекуласы сіңірген сәулелі энергия мен фотохимиялық әрекеттескен молекулалар санының арасында Штарк – Эйнштейннің фотохимиялық эквиваленттік заңымен бейнеленетін қатынас бар:

Біріншілік фотохимиялық өзгеріске ұшыраған молекулалар саны заттың сіңірген электромагниттік сәулелену кванттарының санына тең.

Өйткені фотохимиялық реакцияға, әдетте, екіншілік процестер (мысалы, тізбектік механизм жағыдайында) кіреді, реакцияны сипаттау үшін фотохимиялық реакцияның кванттық шығым түсінігі енгізіледі:

Фотохимиялық реакцияның кванттық шығымыү өзгеріске ұшыраған бөлшектер санының зат сіңірген сәуле квантының қатынасы болып табылады.

Реакцияның кванттық шығымы өте кең аралықта түрленеді: 10^{-3}–нен (метилбромидтің фотохимиялық ыдырауы) 10^{6}-ке дейін (сутекің хлормен тізбектік реакциясы); жалпы жағыдайда, белсенді бөлшек ұзақ болатын болса, фотохимиялық реакция көп кванттық шығыммен жүреді. Маңызды фотохимиялық реакция болып хлорифилл қатысында өсімдіктерде өтетін фотосинтез реакциясы саналады:



Фотосинтез процесі екі стадиядан тұрады: фотондарды сіңіруге байланысты жарық және жарық жоқ кезде өтетін көп химиялық өзгерістер болатын бәсеңдеу, қараңғы фазасы. Фотосинтездің қосындының процесі судың оттекке дейін тотығуы және көміртегі диоксидінің көміртегіне дейін тотықсыздануынан тұрады:

$CO_2 + H_2O + h\nu \longrightarrow (CH_2O) + O_2, \qquad \Delta G° = 477{,}0$ кДж/моль

Берілген тотығу-тотықсыздану процестерінің жүруі (электрондардың ауысуына байланысты) хлорофиллдің реакциялық орталығында Chl D донор және A акцептор электрондардың бар болуынан мүмкін болады; электрондардың тасымалдануы хлорофилл молекуласының фотоқозуы нәтижесінде жүреді:

$DChlA + h\nu \longrightarrow DChl^{*}A \longrightarrow DChl^{+}A^{-} \longrightarrow D^{+}ChlA^{-}$

Берілген процессте пайда болған D^{+} және A^{-} зарядталған бөлшектері ары қарай фотосинтездің қараңғы стадиялы тотығу-тотықсыздану реакциясына қатынасады.