

Физикалық және коллоидтық химия

Дәріс № 8

Тақырып: Химиялық кинетика негіздері

МАҚСАТЫ: Химиялық кинетика, реакция механизмі, активтену энергиясы туралы түсінік қалыптастыру.

ЖОСПАР:

1. Химиялық реакция, механизмі, түрлері
2. Реакцияның жылдамдығы және жылдамдық константасы
3. Химиялық реакциялардың реті мен молекулалығы
4. Реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі
5. Күрделі реакциялар

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. Шукин, 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.,Әбілкасова 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 v белгілі бір уақыт аралығында τ келесі формула арқылы есептеледі:

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

$c_1, c_2 - \tau_1, \tau_2$ уақыт аралығында заттардың концентрациясы.

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

$$V = \pm \frac{dc}{dt}$$

«+» белгісі заттың концентрациясы жоғарылайтынын, «-» белгісі төмендейтінін 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.

$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ реакциясы үшін:

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

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

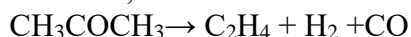
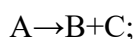
k - реакция жылдамдығының константасы.

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:



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:



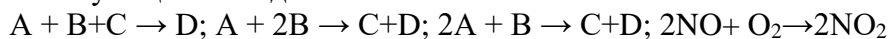
Бимолекулалы реакциялардың жылдамдығы екі әрекеттесетін A және B заттардың концентрацияларының туындысына тура пропорционал:

$$V = k [c_a] [c_b] \quad c_a, c_b - \text{әрекеттесетін заттардың концентрациясы.}$$

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:



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:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c}$$

k_1 - бірінші ретті реакциялардың жылдамдық константасын

c_0 - уақыттың алғашқы кезіндегі бастапқы заттардың концентрациясы

$c - \tau$ уақыт кезіндегі реакция басынан бастапқы заттардың концентрациясы

Екінші ретті реакция үшін:

$$k_2 = \frac{1}{\tau(c_{01} - c_{02})} \ln \frac{c_0 \cdot c_1}{c_{02} \cdot c_2} = \frac{2,3}{\tau(c_{01} - c_{02})} \lg \frac{c_0 \cdot c_1}{c_{02} \cdot c_2}$$

k_2 - екінші ретті реакциялардың жылдамдық константасын

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

$c_1, c_2 - \tau$ уақыт кезіндегі реакция басынан бірінші және екінші заттардың концентрациясы.

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

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c}$$

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.

$$\tau_{1/2}^I = 1/k_1 \cdot \ln[c_0/(c_0/2)] = 1/k_1 \cdot \ln 2$$

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

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

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

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

Реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі

Химиялық реакциялардың жылдамдығына температураның аздаған өзгерісінің өзі де әсер етеді.

Температураны 10^0C ға жоғарылатқанда көптеген химиялық реакциялар жылдамдығы 2-4 есеге артады (Вант-Гофф ережесі).

$$\frac{k_1}{k_2 + 10} = v$$

$k = t + 10^0\text{C}$ және $t^0\text{C}$ кезіндегі жылдамдық константалары

v - температуралық коэффициент

Алынған теңдеуді логарифмдесек:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg v$$

$k_2, k_1 - t_2, t_1$ кезіндегі реакция жылдамдығының константасы

Дәлірек реакция жылдамдығының константасының температурадан тәуелділігін Аррениус теңдеуімен бейнелейді:

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Активтену энергиясы дегеніміз молекула арасындағы реакция жүре алатындай орташа энергиямен салыстырғандағы энергияның артық мөлшері.

Сызба әдісі (графиктік)

$$\text{Аррениус теңдеуін логарифмдесек } \ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Әр түрлі температурадағы жылдамдық константаларының қатарлары белгілі болғанда графикті $\ln k$ және $1/T$ координаталарында тұрғызады

$$\text{tg } \alpha = -\frac{E_a}{2,3R} \quad E_a = -2,3R \text{tg } \alpha$$

Аналитикалық әдіс T_1 ден T_2 аралығында Аррениус теңдеуін интегралдасақ:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,3 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

E_a шамасы үлкен болған сайын, реакция жылдамдығы аз болады.