

Химиялық реакция Кинетикасы

8 дәріс

Химиялық кинетика

Химиялық реакциялардың жылдамдығын зерттейтін химияның саласы **ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА** деп аталады.



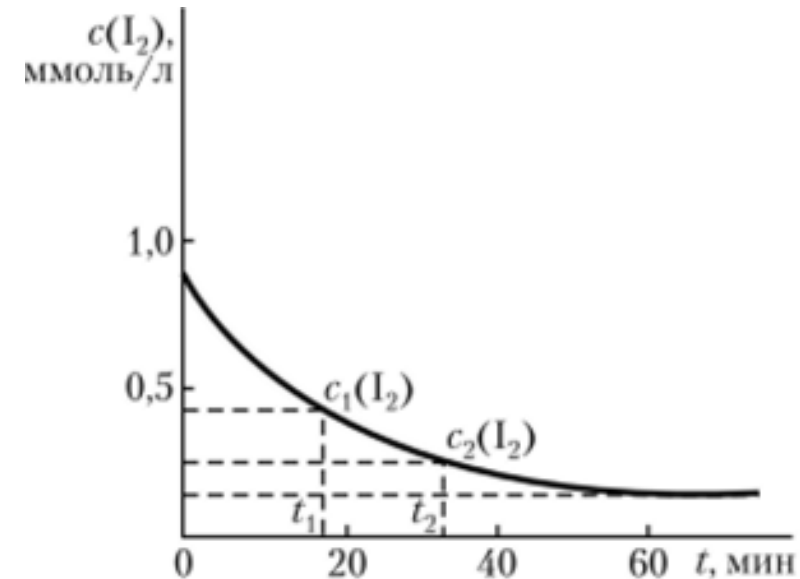
Химиялық термодинамика белгілі бір процестердің жүзеге асу принципіалды мүмкіндігін анықтауға мүмкіндік береді. Алайда, реакцияның термодинамикалық тұрғыдан мүмкін екендігі, оның шын мәнінде жүретіндігін білдірмейді. Бұл сәйкессіздіктің себебі, реакцияның жылдамдығының белгілі бір жағдайларда өте төмен болуы мүмкін. Мысалы, көптеген органикалық заттардың тотығуы термодинамика тұрғысынан төмен температурада да мүмкін, бірақ нақты жағдайларда бұл процестер өте баяу жүреді. Егер бұл процестер қоршаған орта жағдайында айтарлықтай жылдамдықпен жүрсе, тірі организмдердің бар болуы мүмкін болмас еді. Реакциялардың жылдамдығы мен реагенттердің өзара әрекеттесуінің аралық кезеңдері **ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА** арқылы зерттеледі. Химиялық процестерді кинетика тұрғысынан зерттеу олардың механизмін (аралық кезеңдердің ретін анықтау) зерттеуге және олардың өту шарттарын оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Химиялық реакцияның жылдамдығы

Химиялық реакцияның жылдамдығы деп бастапқы заттардың немесе өнімнің біреуінің концентрациясының уақыт бірлігінде өзгеруін айтады.

Реакцияның жылдамдығы келесі факторларға тәуелді:

- Реагенттерің табиғаты
- Реагенттердің концентрациясы
- Реагенттердің жанасу ауданы
- Температура (Вант-Гофф ережесі, Аррениус теңдеуі)
- Катализатордың болуы
- Газ тәрізді реагенттер болған жағдайда — қысым.



$$\bar{v}(\text{HI}) = -\frac{c_2(\text{HI}) - c_1(\text{HI})}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c(\text{HI})}{\Delta t}$$

Гомогенді және гетерогенді реакция

Біртекті ортада жүретін реакцияларды **гомогенді реакциялар** деп атаймыз. Өртүрлі фазалардың әсерлесуі арқылы жүретін химиялық реакцияларды **гетерогенді реакциялар** деп атаймыз.

Химиялық реакция жылдамдығы

Гомогенді реакция

Сұйықтық не газдарда бөлшек еркін қозғалғандықтан, олар үшін көлем мен концентрация маңызды :

$$v_{\text{гом.}} = \frac{\Delta n}{\Delta \tau \cdot V} \left[\frac{\text{моль}}{\text{сек} \cdot \text{л}} \right]$$

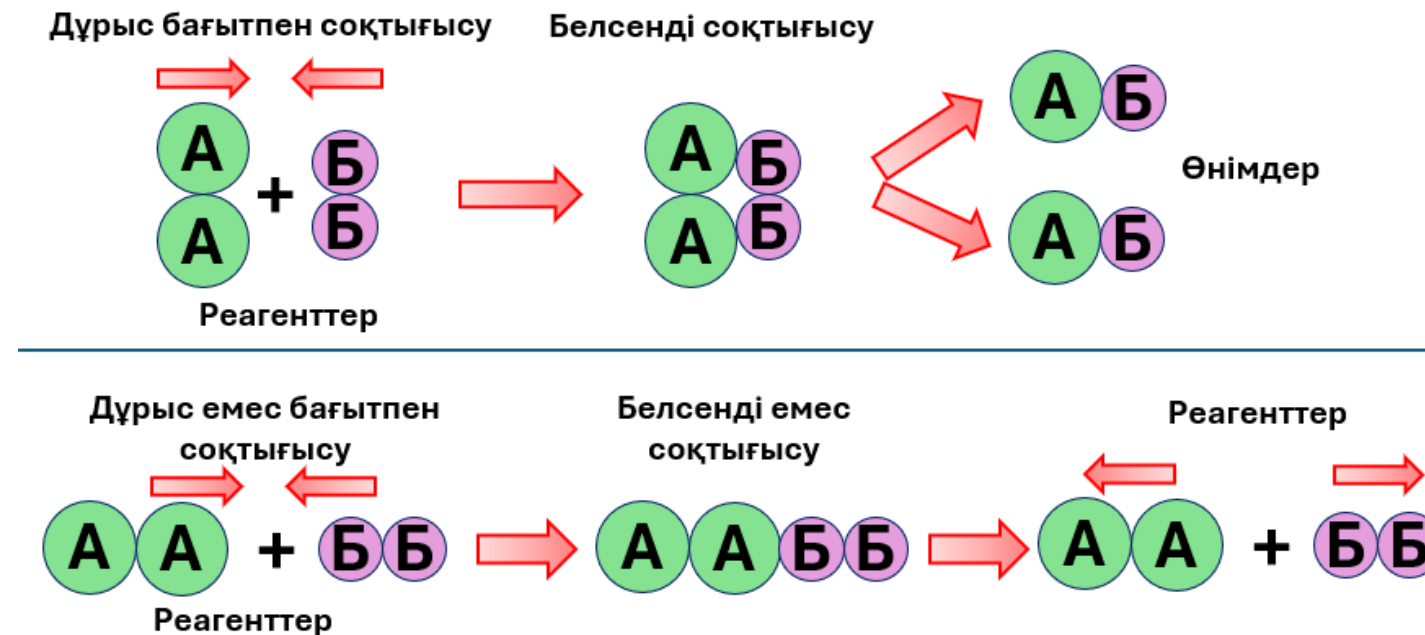
Гетерогенді реакция

Бөлшектер белсенді соқтығысу үшін, беттік ауданның орны үлкен, сондықтан жылдамдықтың өрнегі келесідей:

$$v_{\text{гет.}} = \frac{\Delta n}{\Delta \tau \cdot S} \left[\frac{\text{моль}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2} \right]$$

Белсенді соқтығысулар теориясы

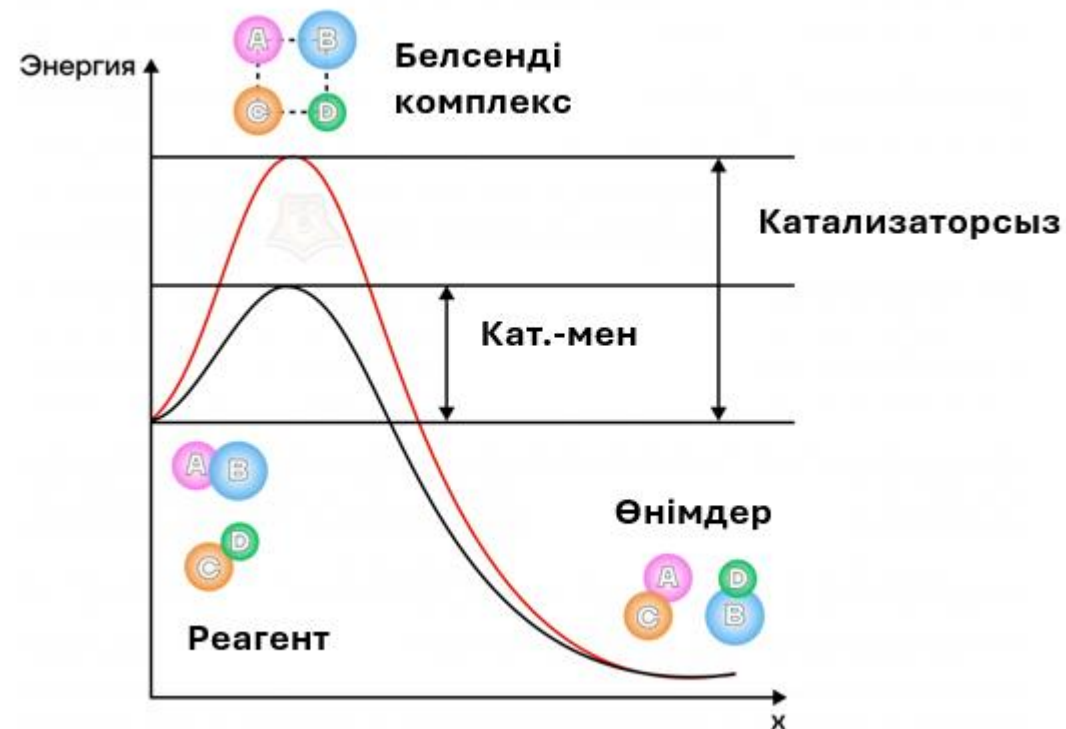
Белсенді соқтығысулар теориясы (С. Аррениус) химиялық өзара әрекеттесу тек белсенді бөлшектердің соқтығысуы кезінде ғана жүзеге асатынын негіздейді. Бұл бөлшектерде реакцияның потенциалдық тосқауылын еңсеруге жеткілікті энергия болуы керек және олар кеңістікте бір-біріне қатысты дұрыс бағытталған болуы тиіс. Реакцияның орын алуы үшін соқтығысқан бөлшектер белгілі бір минималды энергия мөлшеріне, яғни активация энергиясына ие болуы керек.



Белсендіру энергиясы

Көптеген органикалық химиялық реакциялар ΔG мәніне қарамастан өте баяу өтеді. Реакцияның төмен жылдамдығының басты себебі — реагент молекулаларының реакцияға кіру үшін белгілі бір **минималды энергияға ие болуы қажеттілігі**, бұл **белсендіру энергиясы** деп аталады.

Бұл процессті энергетикалық диаграмма арқылы түсіндіргенде, ең қарапайым $A \rightarrow B$ реакциясын қарастыруға болады. Әрбір қосылыс, реагент А мен реакция өнімі В, белгілі бір химиялық потенциалға (P_p және $P_{\text{өн}}$ сәйкесінше) ие болады. Реакцияның бос энергиясының өзгерісі (ΔG) потенциалдар айырмасын көрсетеді. А қосылысы В-ға айналуы үшін энергетикалық тосқауылды еңсеруі керек, оның шыңы P_a P_p -ден жоғары. Потенциалдар айырмасы $P_a - P_p$ активация энергиясы (E_a) деп аталады.



$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right)$$

Әрекеттесуші массалар заңы

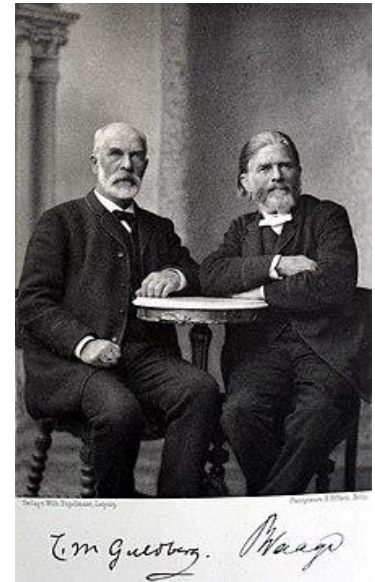
Температура тұрақты болғанда реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші заттар концентрациясының көбейтіндісіне тура пропорционал.

$aA + bB = cC + dD$ реакциясы үшін :

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$$

k – жылдамдық константасы

$c(A)$ және $c(B)$ заттардың молярлық концентрациясы

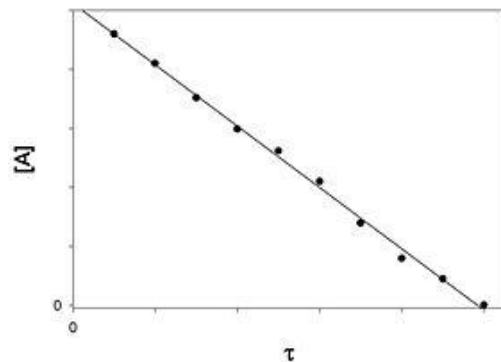


К.Гульдберг пен П.Вааге
(1967 ж.)

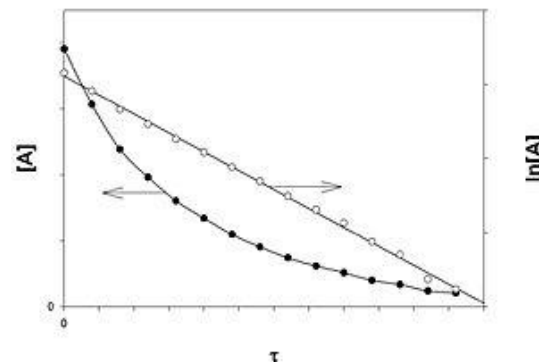
Реакция реттілігі

Реакцияның жылдамдығы тек активация энергиясы мен температурадан ғана емес, сонымен қатар **реагенттердің концентрациясына** да тәуелді. Егер тек бір субстрат А қатысса, онда жылдамдық ν концентрацияға $[A]$ тура пропорционал болады; **бұл бірінші ретті реакция**.

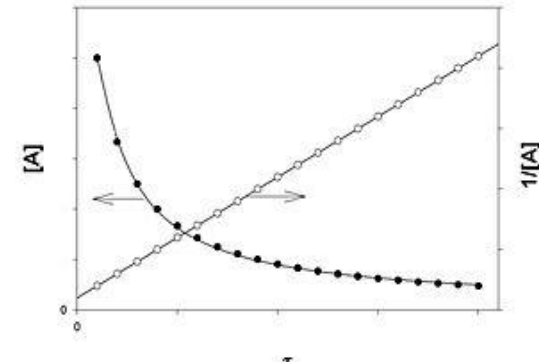
Егер реакцияға екі реагент, А және В, қатысса, онда бұл **екінші ретті реакция** болып табылады. Бұл жағдайда ν реагенттердің концентрацияларының көбейтіндісіне пропорционал болады. Реакцияның жылдамдығының тұрақтысы k және k' — реакцияның жылдамдығының константалары — реакцияның түріне және оның жүргізілу шарттарына тәуелді.



0 ретті



I ретті



II ретті

Әсер етуші факторлер

1. Әрекеттесуші заттардың табиғаты

Мысалы, металл неғұрлым белсенді болса, оның тотығуы (ауаның оттегімен әрекеттесуі) соғұрлым жылдамырақ болады және суға реакциясы да қарқындырақ болады. Мысалы, калий ауада өздігінен тұтануы мүмкін, ал мырыш қалыпты жағдайда өте баяу тотығады. Калий қалыпты жағдайда сумен жарылыс тудырып қатты реакцияға түседі, ал мырыш үшін бұл процесті бастау үшін оны қыздыру қажет. Ұқсас түрде, металдар тұз қышқылымен әртүрлі жылдамдықпен әрекеттеседі: металл неғұрлым белсенді болса, реакцияның жылдамдығы соғұрлым жоғары болады.

2. Концентрацияның әсері (Әрекеттесуші массалар заңы)

Әсер етуші массалар заңы — химиялық кинетиканың негізгі заңы. Бұл заңға сәйкес, химиялық реакцияның жылдамдығы реагенттер концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал болады. **Соқтығысулар теориясы** бойынша, реагенттер молекулаларының соқтығысуы концентрацияның өсуімен жиілеуде, сондықтан реакцияның жылдамдығы артады. Реагенттердің концентрациясы жоғарылаған сайын реакцияның жылдамдығы да жоғарылайды.

3. Әрекеттесу ауданының әсері

Гетерогенді реакциялар үшін келесі тәуелділік дұрыс: реагенттердің ұнтақтау дәрежесі неғұрлым жоғары болса, реакцияның жылдамдығы соғұрлым жоғары болады. Бұл ұнтақтауды қатты заттарды ұнтақтау немесе сұйықтықтарды бүрку арқылы жүзеге асыруға болады. Мысалы, тұз қышқылының мрамор ұнтағымен реакциясы мрамордың үлкен кесектеріне қарағанда жылдамырақ өтеді. **Гомогенді реакциялар** үшін, электролиттер ерітінділеріндегі иондар арасындағы реакциялар іс жүзінде бірден жүреді.

Әсер етуші факторлер

4. Температура

Температураның жоғарылауы реакцияның жылдамдығын арттырады. **Вант-Гофф ережесі** бойынша, температураны әрбір 10°C-қа көтергенде химиялық реакцияның жылдамдығы шамамен **в 2-4 есе** артады. Бұл ереже реакция жылдамдығының температураға тәуелділігін сипаттайды.

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{(t_2 - t_1)}{10}}$$

5. Катализатор

Көптеген реакциялардың жылдамдығы арнайы заттардың, катализаторлар мен ингибиторлардың, қатысуымен арттырылуы немесе азайтылуы мүмкін. **Катализатор** — бұл реакцияға қатысатын, бірақ химиялық реакция аяқталғаннан кейін өзгермей қалған зат. Ол реакцияның жылдамдығын өзгертеді, бірақ соңында өзінің бастапқы күйін сақтайды.

6. Қысым (газдар үшін)

Қысым мен көлем бір-біріне қарама-қарсы шамалар болып табылады:

- Қысымның артуы = көлемнің кемуі;
- Қысымның төмендеуі = көлемнің ұлғаюы.

Бұл байланыс **Бойль заңымен** сипатталады, ол изотермиялық процестер кезінде (температура тұрақты болғанда) қысым мен көлемнің кері пропорционалдығын көрсетеді.