

Лекция 1. Кіріспе. Бейорганикалық реакциялардың механизмін сипаттауға арналған ақпарат. Реактивтіліктің екі аспектісі

Химияның негізгі мақсаты – заттардың химиялық және физикалық қасиеттерін олардың

- құрылымы (қазір көптеген физикалық әдістер бар)
- байланыс түрі
- реакцияларының механизмдері

негізінде түсіну.

Атомдар мен молекулалардың өнімді алу үшін қалай әрекеттесетінін сипаттай отырып, механизм айналамыздағы әлемнің түбегейлі деңгейде қалай жұмыс істейтінін түсінуге көмектеседі.

Реакция координаттарының диаграммалары

Реакцияның барысын оның реагенттерден өнімге дейінгі жолына қарап, заттар энергиясының реакция координатына тәуелділігін анықтай аламыз.

Реакция координаттарының диаграммасы – реагенттерден өнімге дейін реакцияның бос энергиясы жолының ізі.

Реакция координаттарының мәні нөлден бірге дейінгі диапазонда болады. Реакция координаттарының мәнін түсіну маңызды емес, реакция координаттарының кіші мәндері (0-0,2) әрекеттесудің аз болғанын, ал үлкен мәндер (0,8-1,0) реакцияның аяқталғанын білдіреді.

Реагенттер мен өнімдердің энергетикалық деңгейлерін таңдау олардың энергиясымен анықталады, жоғары энергиясы барлар диаграммада жоғары, ал төмен энергиясы барлар диаграммада төмен орналасады.

Реагенттер мен өтпелі күй арасындағы энергия айырмашылығы *активтендіру энергиясы деп аталады*. Активтендіру энергиясы - бұл реакцияның энергетикалық тосқауылының биіктігі.

Маңызды түсініктер

Активтендіру энергиясы – реагенттер мен химиялық реакция орын алуы үшін реагенттердің жеңуі керек энергетикалық кедергі болып табылатын өтпелі күй арасындағы энергия айырмашылығы.

Қарапайым саты – бір соқтығысудан тұратын реакция немесе реакция механизміндегі молекулаішілік саты.

Аралық өнім – химиялық реакция нәтижесінде бір уақытта пайда болатын және тұтынылатын өнім. Өздігінен ол жалпы реакцияда көрінбейді, бірақ бір қарапайым сатыда түзіліп, басқа бір сатыда тұтынылады.

Реттілік – реакция жылдамдығы заңында реагенттің концентрациясы жоғарылайтын күшті анықтайды. Немесе, реакция жылдамдығы заңында концентрациялар ұғымындағы күштердің қосындысы.

Жылдамдық – әрекеттесетін реагент немесе уақыт бірлігінде өндірілген өнім мөлшерінде өлшенетін реакция жылдамдығы.

Жылдамдық константасы – жылдамдық заңының формуласындағы пропорционалдық константасы. Бұл коэффициент реакцияның ішкі реактивтілігінің өлшемі болып табылады, бірақ температураға қатысты тұрақты емес.

Маңызды түсініктер

Жылдамдық заңы – реакция жылдамдығының реагенттердің концентрациясына тәуелділігінің көрінісі.

Жылдамдықты шектеу сатысы – механизмдегі ең баяу қарапайым саты. Реакцияның жылдамдығы ең баяу сатының жылдамдығына тең болуы керек, себебі реакция ең баяу сатыдан тезірек жүре алмайды.

Өтпелі саты - реакцияның координаттарының диаграммасындағы реагенттер мен өнімдер арасындағы ең үлкен энергиясы бар заттар, бұл қысқа өмір сүретін заттар, ол өнімге ұқсас қасиеттер мен реактивке ұқсас қасиеттердің тіркесімі болып табылады.

Микроскопиялық қайтымдылық

- Микроскопиялық қайтымдылық: тепе-теңдік орнағанда тура және кері реакциялар бірдей жылдамдықпен алға, артқа және реакция координаты бойымен жүреді.

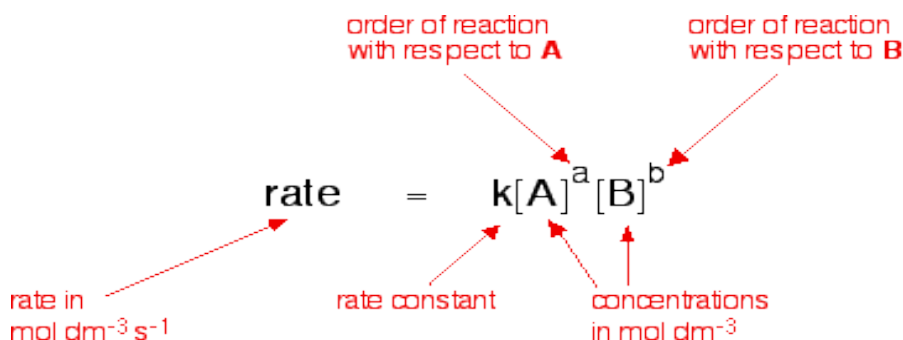
Қарапайым сатылар және жылдамдық заңы

Молекулалық	Қарапайым саты	Қарапайым саты үшін жылдамдық Заңы
Мономолекулалық	$A \rightarrow \text{өнімдер}$	$\text{rate} = k[A]$
Бимолекулалық	$A + B \rightarrow \text{өнімдер}$	$\text{rate} = k[A][B]$
	$A + A \rightarrow \text{өнімдер}$	$\text{rate} = k[A]^2$
Термолекулалық	$A + A + B \rightarrow \text{өнімдер}$	$\text{rate} = k[A]^2[B]$
	$A + A + A \rightarrow \text{өнімдер}$	$\text{rate} = k[A]^3$
	$A + B + C \rightarrow \text{өнімдер}$	$\text{rate} = k[A][B][C]$

Реакция реті және жылдамдық тендеуі

A және B заттары арасындағы реакцияны қамтитын тәжірибелер жүргізе отырып, реакция жылдамдығы A және B концентрацияларымен төмендегідей байланыста болатынын түсінуге болады.

Мұны реакция жылдамдығының теңдеуі деп атайды. А және В екі зат арасындағы реакция жылдамдығының теңдеуі келесідей:



Механизмнің ерекшеліктері

Негізінен жанама әдістермен алынған

Әр түрлі көздерден мүмкіндігінше көп деректердің болуы маңызды:

- - реакция өнімдерінің табиғаты туралы мәліметтер оның механизмі туралы құнды ақпарат бере алады;
- - изотоптық таңбалар - реакция кезінде "таңбаланған атомдардың" қозғалысын бақылауға мүмкіндік береді (мысалы органикалық химияда C-14);
- - стереохимиялық деректерді қолдану (әсіресе) органикалық химияда орынбасу реакцияларының механизмдерін анықтауда өте пайдалы болды.

Реакциялардың механизмі

Органикалық реакциялар механизмі анағұрлым дамыған

- Тек бір реактивті орталық (C);
- Қол жетімді кинетикалық әдістерді қолданды
- Реакция жылдамдығы баяу;

Механизмдерді зерттеу үшін тәжірибелер жүргізу қажет

Бейорганикалық реакция механизмі

- Бейорганикалық реакциялардың кинетикасын және олардың механизмін зерттеу өткен ғасырдың ортасынан бастап белсенді зерттеле бастады.
- Себебі, бейорганикалық реакциялар үшін жылдамдық константаларының диапазоны кең ауқымда өзгеріп отырды және бұл көптеген ондаған жылдар бойы оларды зерттеуді қиындатты:

Орынбасу реакциялары мен тотығу-тотықсыздану реакцияларының жылдамдық константаларының өзгеру диапазоны 10^{18} асады, бұл жүздеген кДж/моль активтендіру кедергісіне сәйкес келеді.

- Соңғы бірнеше онжылдықта бұл қиыншылықтар жылдам реакцияларды зерттеу әдістерін жасау арқылы айтарлықтай жеңілдетілді.

Бейорганикалық реакция механизмі

Реакция механизмі – бұл әрекеттесуші заттарды өнімдерге айналдыру кезінде пайда болатын химиялық байланыстардың *пайда болуы* мен *бұзылу* кезеңдерінің тізбегі.

Механизм дегеніміз - заттың процесс барысында (уақыт бойынша) өзгеру тізбегі, яғни уақытқа байланысты.

Механизм ешқашан дәлелденбеуі мүмкін, өйткені біз химиялық реакцияны көре алмаймыз – қарапайым сатының уақыт шкаласы да, атомдардың мөлшері де өте аз.

Химик **реакция механизмдерін ұсынады** және олардың нәтижелеріне сәйкес келмейтін механизмдерді қоспағанда, эксперименттік мәліметтер негізінде **олардың дұрыстығын тексереді**.

Кинетика

Реакциялардың қалай жүретінін бейнелеуге арналған көптеген тәжірибелер бар. Қолданылатын әдістердің бірі – реакция жылдамдығы өлшенетін **химиялық кинетика**. Реакция жағдайларына өзгерістер енгізу және өзгерістердің реакция жылдамдығына әсерін өлшеу арқылы біз молекулалық деңгейде не болып жатқандығы туралы қорытынды жасай аламыз.

Химиялық кинетика – бұл реакциялардың қаншалықты жылдам жүретінін анықтау.

Реакцияның қалай жүретінін түсіну арқылы көптеген процестерді жетілдіруге болады. Мысалы, егер белгілі бір аралық өнім реакцияға қатысатыны белгілі болса, онда осы аралық өніммен үйлеспейтін жағдайларды (мысалы, белгілі бір еріткіштерді) пайдаланудан аулақ болуға болады.

Кинетикалық зерттеулер тек өнеркәсіпте ғана емес, сонымен қатар биологиялық процестерді, әсіресе **ферменттермен катализделген** реакцияларды түсіну үшін де қолданылады.

Олар сонымен қатар *қоршаған орта* мен *атмосфера химиясында*, мәселен ағын сулардағы дәрі-дәрмектердің тұнуы, озон цикліне қатысатын реакциялар тізбегі секілді бірқатар мәселелерді түсінуде маңызды рөл атқарады.

Кинетика

Кинетика – физикалық химияның аспаптық әдісі (химия курсы)

1. Реакцияның стехиометриясын анықтау үшін тұрақты реакция өнімдерін анықтау қажет;
2. Әр түрлі бастапқы концентрацияларда уақытқа байланысты реагенттердің концентрациясының өзгеруін зерттеу қажет;
3. Реакцияның кинетикалық заңын құру (8-слайдты қараңыз)

Реакцияның мүмкін болатын механизмін ұсыну және оны тәжірибе жүзінде дәлелдеу.

Механизмді сипаттауға арналған ақпарат

1. Реакцияны жекелеген сатылар мен тепе-теңдік сатыларына бөлу;
2. Аралық өнімдердің сипаттамасын беру және олардың өмір сүру мерзімін бағалау;
3. Реакцияның әр сатысы үшін өтпелі күй деп аталатын жағдайға -а) құрамы; ә) геометриясы; б) сольватация идеясы және в) энергия тұрғысынан түсіндірме беру;
4. Негізгі және қозған күйлердегі энергетикалық деңгейлер (электрондық, тербелмелі, айналмалы) тұжырымдамасы негізінде бастапқы және әрбір өтпелі күйдегі және соңғы процестердің толық сипаттамасы.

Есіңізде болсын, сіз тек механизмді жоққа шығара аласыз, сіз ешқашан механизмді дәлелдей алмайсыз.

Жылдамдық заңы тек механистикалық схемаға сәйкес келеді, ол механизмді ешқашан дәлелдей алмайды.

Семинар 1. Реакцияның термодинамикалық және кинетикалық сипаттамасы

Реакцияға қабілеттілік екі аспектіні қамтиды

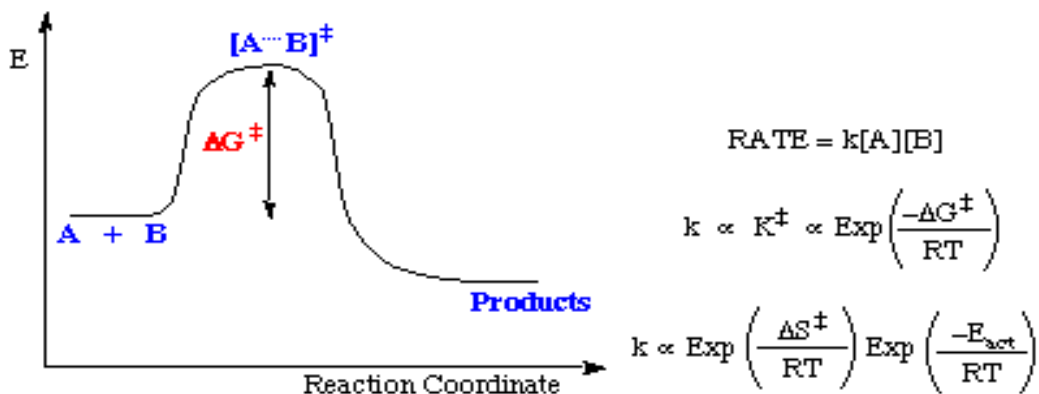
- термодинамика

- кинетика

Қарапайым реакция кинетикасы мен механизмі

Реакцияның активтендіру энергиясы (Гиббс активтендіру энергиясы) - бұл реагенттер мен реакцияның координаталық диаграммасындағы ең жоғары нүкте арасындағы энергия айырмашылығын, яғни химиялық реакция орын алу үшін реагенттердің асып өтуі қажет болған энергетикалық кедергіні білдіреді.

Реакцияның бос энергиясы (Гиббс бос энергиясы) - бұл өнімдер мен реагенттер арасындағы энергия айырмашылығы.



Аррениус теңдеуі реакция жылдамдығының константасын оның активтендіру энергиясымен байланыстырады

Реакцияға қабілеттілік

Екі аспектіні қамтиды

- *термодинамика*

- *кинетика*

Химиялық реакцияның термодинамикалық сипаттамалары реакцияның басталуы мен аяқталуы ұғымымен байланысты және теория жүзінде мүмкін болатын трансформациялану дәрежесі, яғни тепе-теңдік жағдайын анықтайды:

$$\Delta G(\text{реакция}) = \sum \Delta G \text{ өнім} - \sum \Delta G \text{ реагент}$$

$\Delta G \geq 0$ тепе-теңдіктің әрекеттесуші заттарға қарай ығысуы

$\Delta G \leq 0$ тепе-теңдіктің өнімдерге қарай ығысуы

Жоғарыдағы суретте В А-ға қарағанда аз энергияға ие; ΔG мәні теріс. В термодинамикалық **тұрақты зат** болып табылатындықтан, реакция өздігінен жүруі керек.

Реакцияда **активтендіру энергиясы** (E_a) деп аталатын реакцияның жүруіне әсер ететін кедергі бар, сондықтан реакция өте баяу жүруі мүмкін. *Термодинамика аралық немесе өтпелі күйден гөрі реакцияның бастапқы және соңғы күйін сипаттайды.* Егер кинетика баяу болса, онда А **инертті** деп сипатталады; егер реакция тез жүрсе, онда А **лабильді** деп сипатталады

Реакцияға қабілеттілік

Тепе-теңдік орнатылатын жылдамдық - бұл кинетикалық мәселе және ол реакция механизмімен тікелей байланысты.

Концентрация 0,1 М, температура 25°C жағдайында реакция 1 минуттан астам уақытқа созылса, онда ол **ИНЕРТТІ**

Дәл осы жағдайда реакция уақыты < 1 минут болса, онда ол **ЛАБИЛЬДІ**.

Термодинамиканың шектеулері

Термодинамика – бұл химиялық реакцияларды түсінудің күшті тәсілі, бірақ ол реакция туралы толық сипаттама бере алмайды.

Термодинамика – реакцияның бағытын және тепе-теңдік күйінің құрамын эксперимент жүргізбестен дәл болжауға мүмкіндік береді.

Термодинамика:

- *тек жолды көрсетеді*

- *ол жерге жету үшін қанша уақыт кететіні туралы ешқандай мәлімет бермейді;*

$$\Delta G(\text{реакция}) = \sum \Delta G \text{ өнім} - \sum \Delta G \text{ реагент}$$

$\Delta G \geq 0$ тепе-теңдіктің әрекеттесуші заттараға қарай ығысуы

$\Delta G \leq 0$ тепе-теңдіктің өнімдерге қарай ығысуы

Реакцияға қабілеттілік

Термодинамикалық талдау **тұрақты** және **тұрақсыз (лабилді)** деген терминдерді қолданады.

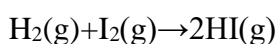
Термодинамикалық **тұрақтылықты** қарастырғанда екі формула қызығушылық тудырады:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln(K) \quad \text{немесе} \quad \Delta G^\circ = - 2.303RT \log_{10}(K) \quad (1)$$
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

Біріншісі бос энергияны тұрақтылық константасымен байланыстырады, ал екіншісі *энтальпия* мен *энтропияға* бөлінуді көрсетеді

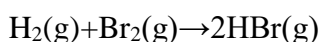
Реакцияның стехиометриялық теңдеуі оның механизмі туралы ешқандай ақпарат бермейді

Мысал: Бірдей болып көрінетін, бірақ әртүрлі механизммен жүретін үш реакция



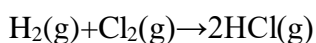
Көптеген жылдар бойы мұқият жүргізілген тәжірибелер **қарапайым болып көрінетін механизмге** сәйкес келеді: екі реагент молекулалары арасындағы соқтығысу **химиялық байланыстардың қайта құрылуына әкеледі**

Бірдей болып көрінетін, бірақ әртүрлі механизммен жүретін үш реакция



Бұл реакция да алдын талқыланған жолмен жүреді деп болжануы мүмкін, бірақ тәжірибелер бұл **реакцияның механизмі әлдеқайда күрделі** екенін көрсетеді. Реакция бірнеше сатыда жүреді, олардың кейбіреулері H және Br атомдарын қамтиды.

Бірдей болып көрінетін, бірақ әртүрлі механизммен жүретін үш реакция



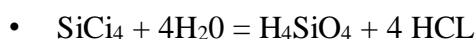
Бұл реакцияның механизмі де өзгеше.

Алғашқы екі реакция 300-ден 600 К-ге дейінгі температурада бірнеше минуттан бір сағатқа дейін тепе-теңдікке жетсе, сутегі мен хлор қоспасы қараңғыда мүлдем әрекеттеспейді, бірақ егер сіз қоспаны жарықтандырсаңыз, өте жылдам реакция салдарынан жылу бөлініп, газ түзіліп, жарылыс реакциясы жүреді.

Мысал



Кремний тетрахлориді термодинамикалық тұрақты



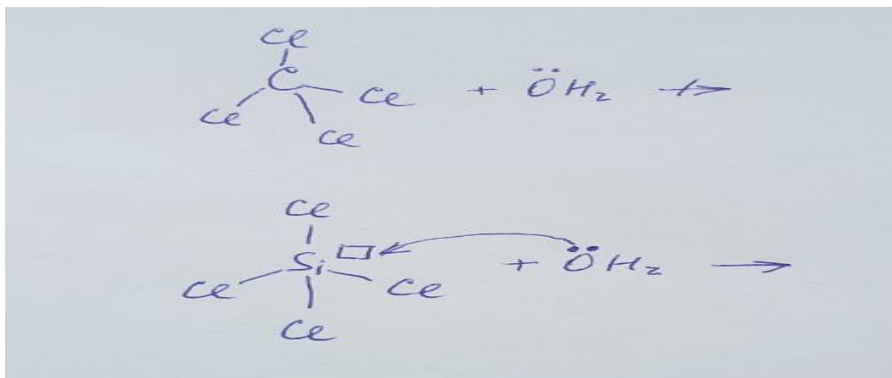
кинетикалық лабилді



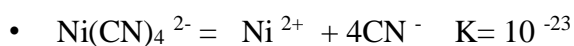
Көміртектен тетрахлориді термодинамикалық **тұрақсыз**, кинетикалық **инертті**

Түсініктеме: механизмдері әртүрлі

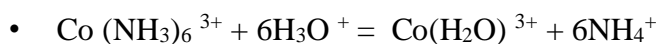
Гидролиз механизмдері әртүрлі



Мысал



термодинамикалық **тұрақты**, бірақ кинетикалық **лабильді** (CN ауысу жылдамдығы – жоғары)



$K = 1 \cdot 10^{23}$

термодинамикалық **тұрақсыз**, бірақ кинетикалық **инертті**

Энергетикалық диаграмма



Қорытынды

- Тұрақты кешендер (қосылыстар) реакциялардың Гиббс энергиясының оң мәндерімен сипатталады;

- **Инертті кешендер (қосылыстар) - активтендірудің Гиббс энергиясының оң мәндерімен сипатталады.**