

Сәтбаев университеті
Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология кафедрасы
Пән: Физикалық және коллоидтық химия

Дәрістің тақырыбы

Химиялық кинетика. Химиялық кинетиканың теориялары. Реакция жылдамдығы, оған әсер ететін факторлар.

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.

Химиялық кинетика

ЖОСПАРЫ

Химиялық реакцияның жылдамдығы. Орташа және шынайы жылдамдық.

Массалардың әрекеттесу заңы (МЭЗ).

Температураның химиялық реакция жылдамдығына әсері:

Вант-Гофф ережесі.

Аррениус теңдеулері.

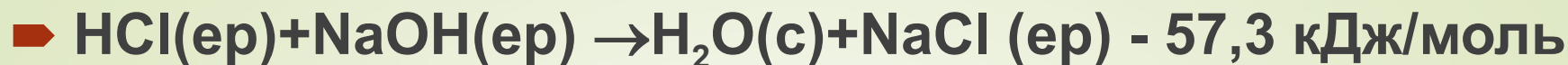
Гомогендік реакциялардың химиялық кинетикасы

Химиялық реакцияның жылдамдығы және оған әсер ететін факторларды қарастыратын физикалық химияның тарауы **химиялық кинетика** деп аталады.

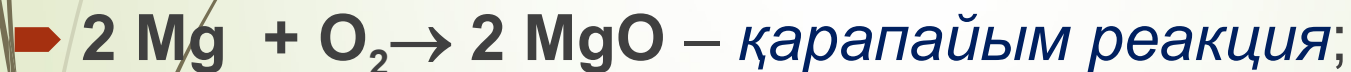
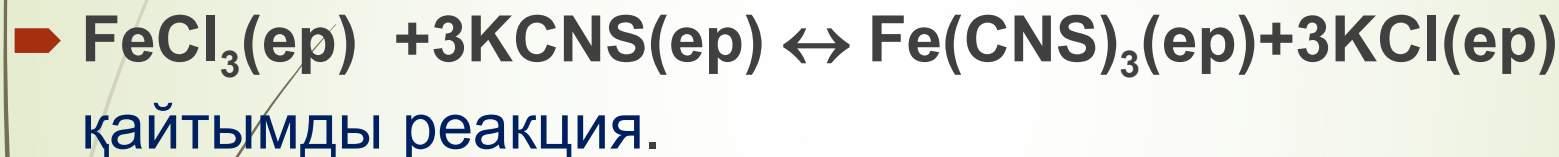
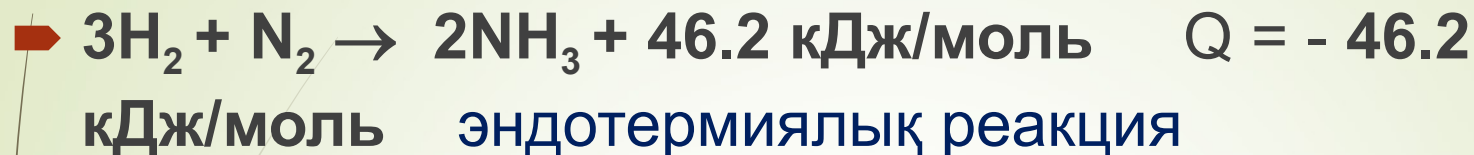
Гомогендік реакциялар бір фазада жүреді (газдық немесе ерітіндіде), ал **гетерогендік реакцияларда** екі немесе одан көп фазалар қатысады.

Мысалы: $\text{HCl(ер)} + \text{NaOH(ер)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(с)} + \text{NaCl(ер)}$ (гомог.реак)

$\text{Zn(қ)} + 2\text{HCl(ер)} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{ZnCl}_2(\text{ер})$ (гетерогенді реакция)



➤ $Q = 57,3 \text{ кДж/моль}$ экзотермиялық реакция



Химиялық реакциялар келесі кинетикалық сипаттамалармен анықталады: **жылдамдық**, **константа**, **молекулалық**, **реті**, **активтендіру энергиясы** және **жартылай ыдрау периоды**.

Химиялық реакцияның жылдамдығы (v) – бірлік көлеміндегі (гомогендік реакциялар үшін) немесе фаза аралық аумағының бірлік бетіндегі (гетерогендік реакциялар үшін) бірлік өлшем уақытындағы әрекеттесуші заттардың концентрациясының өзгеруін сипаттайды

$$v(\text{гом.}) = \frac{\Delta n(X)}{\Delta \tau \cdot V}, \text{ моль / м}^3 \cdot \text{с}; \quad v(\text{гет.}) = \frac{\Delta n(X)}{\Delta \tau \cdot S}, \text{ моль / м}^3 \cdot \text{с}$$

мұндағы Δn – заттар (X) мөлшерінің өзгеруі; $\Delta \tau$ – уақыттың өзгеруі; V – жүйенің көлемі; S – реагенттердің арасында фазалардың беттік бөліну ауданы.

$$C = \frac{\Delta n}{V} \quad V_{op} = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1)$$

Реакцияның орташа жылдамдығы

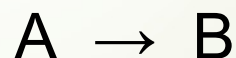
Мысалы, күрделі эфирдің гидролизінде 1 сағатта оның концентрациясы 1 моль/л шамадан 0,50 моль/дм³ шамаға дейін азайса, осы уақыт ішіндегі реакцияның орташа жылдамдығы: 1 сағат=(1,00 · 60 · 60) секунд

$$v_{\text{орт}} = (1 - 0,50) \text{ моль} \cdot \text{л} / 3600 \text{ с} = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Реакцияның шынайы жылдамдығы

Шынайы жылдамдық, яғни уақыттың өте аз өзгерісіндегі (dt) жылдамдық концентрацияның уақыт бойынша туындысымен анықталады:

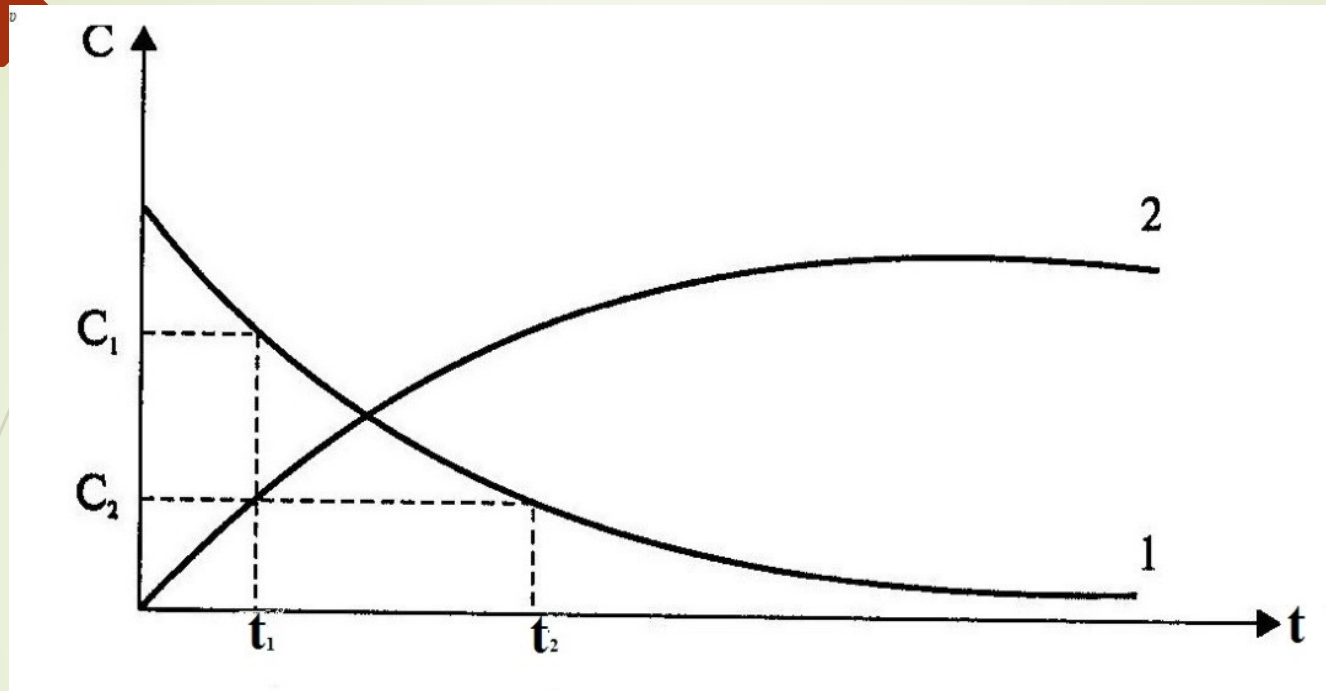
$$v = \pm dC / dt$$



реакциясының жылдамдығын реакция барысында **A** затының азаюымен немесе **B** затының көбеюімен өрнектеуге болады:

$$v = - d[A] / dt = d[B] / dt ,$$

Реакцияның орташа жылдамдығы

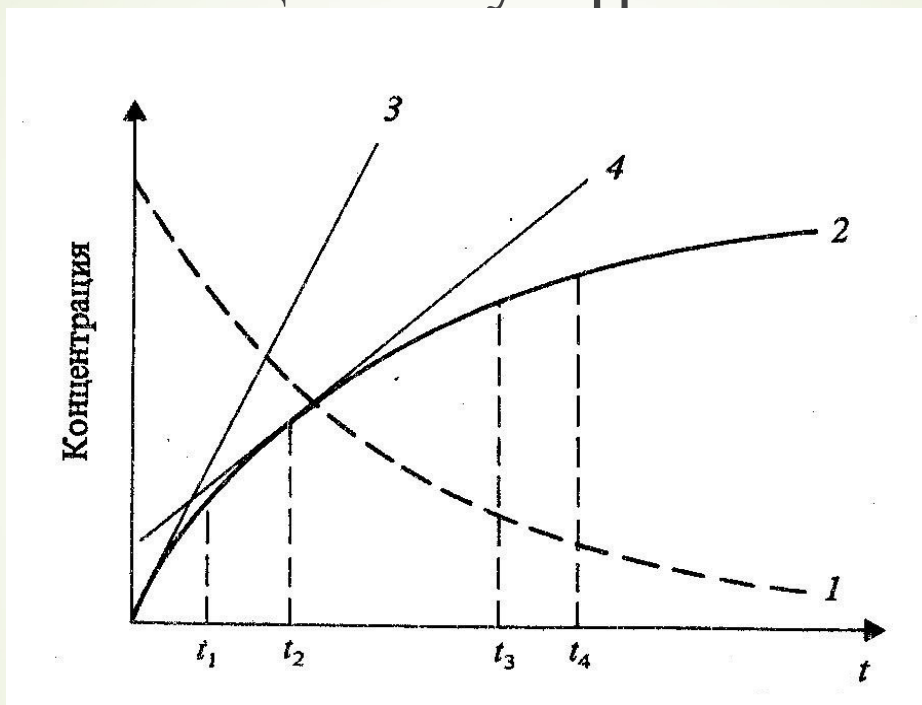


Реагенттің(1) және өнімнің(2) концентрацияларының уақытқа тәуелділігі.

Реагент концентрациясының уақытқа тәуелділігі бойынша реакцияның орташа жылдамдығын анықтау.

Шынайы жылдамдықты анықтау

Мысалы, t_2 моментіндегі жылдамдық осы нүктедегі жанаманың көлбеу бұрышының **тангенсіне** тең



Бастапқы реагенттің (1) және өнімнің (2) концентрацияларының уақытқа тәуелділігі: 3 және 4 – $t=0$ (бастапқы) және $t=t_2$ моменттеріндегі жанамалар.

Реакция жылдамдығының жылдамдыққа әсер ететін әр заттың *концентрациясына тәуелділігін* сипаттайтын теңдеу *реакцияның кинетикалық теңдеуі* деп аталады.

Химиялық реакцияны схемалық түрде жазсақ:



Бұл ережені *массалардың әрекеттесу заңы* (МӘЗ) деп атайды.

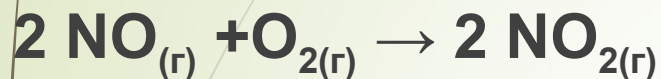
$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Химиялық реакцияның константасы (k) – реагенттер концентрациялары 1 моль/л тең болған жағдайдағы химиялық реакция жылдамдығын сипаттайды: $v = k, [A]=[B]) = 1$ моль/л.

➤ Мысалы: Гомогенді элементарлық реакцияның жылдамдығы өзгермеуі үшін: $2 \text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{г})$

азот оксидінің концентрациясы (II) 2 есе азайған кезде оттегінің концентрациясын қалай өзгертуге болады?

➤ Шешуі.



➤ Тура бағыттағы реакция жылдамдығы : $v_1 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

➤ NO концентрациясы 2 есе азайғанда тура бағыттағы реакция тең болады:

➤ $v_2 = k \cdot [1/2 \text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 1/4 \cdot k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

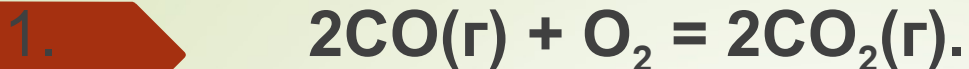
➤ Яғни, реакция жылдамдығы 4 есеге азаяды:

➤ $v_2 / v_1 = 1/4 \cdot k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] / k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 4$

➤ Реакция жылдамдығы өзгермеу үшін оттегі концентрациясын 4 есеге арттыру керек.

➤ $v_1 = v_2$ тең жағдайында:

➤ $1/4 \cdot k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot x[\text{O}_2] = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]; \quad x = 4$



Егер көмір оксиді концентрациясын екі есе ұлғайтып, ал CO_2 концентрациясын үш есе азайтсақ, онда тура және кері реакциялардың жылдамдығы қалай өзгереді?

2. Егер реакцияның температуралық коэффициенті 3 болса, температура 50-ден 70°C-қа дейін көтерілген кезде газ фазасында өтетін реакцияның жылдамдығы қанша есе артатынын есептеңіз.

3. $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ реакциясының кинетикалық теңдеуін жазыңыз.

4. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ жылдамдығының математикалық теңдеуін жазыңыз.

5. $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ реакциясының жылдамдығы HCl концентрациясын 2 есе өсіргенде қанша есе өседі?

Химиялық реакцияның молекулалығы (M) – химиялық

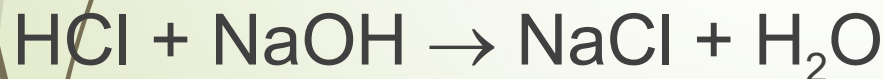
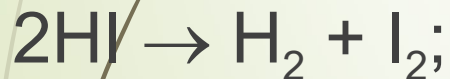
реакцияның бір актысына қатысатын молекулалар санын сипаттайды.

➔ Молекулалығы бойынша реакциялардың бөлінуі:

* **мономолекулалы** (M=1):



бимолекулалы (M=2):



үшмолекулалы (M=3): $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Тетрамолекулалық реакциялар ықтималдығы (M=4) іс жүзінде нөлге тең.



Мысалы: сахарозаның глюкоза мен фруктозаға гидролиздену реакциясы



1, яғни $M \neq n$.

Реакциялардың кинетикалық жіктелуі. Реакция реті

➤ *Реакцияның реті* реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықталады. Реакция реттілігі кинетикалық теңдеуге кіретін концентрациялардың дәреже көрсеткіштерінің қосындысына тең. Әдетте ол реакцияның жалпы (суммарлық) реттілігі және реакцияның берілген зат бойынша реттілігі болып бөлінеді.

Мысалы: $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$

$$V = -\frac{dC_{NO}}{dt} = KC_{NO}^2C_{H_2}$$

NO - бойынша 2-ретті; H₂-бойынша 1-ретті. Реакцияның жалпы реті: 2+1= 3.

Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері

Егер реакция *нольдік реттілікпен* жүретін болса, реакция жылдамдығы:

$$- dc/ dt = k c^0 = k$$

c - әрекеттесетін заттың концентрациясы, t - уақыт, dc/ dt – заттың концентрациясының өзгеру жылдамдығы, k – жылдамдық константасы.

Каталитикалық реакциялар катализатор бойынша *бірінші ретті және әрекеттесетін зат бойынша ноль ретті* бола алады.

Өрнекті басқаша жазсақ: $dc = -k dt$

және теңдеудің екі жағынан анықталмаған интеграл алғанда:

$$\int dc = - \int k dt$$
$$c = -kt + B$$

Сонда

мұндағы B – интегралдау тұрақтысы.

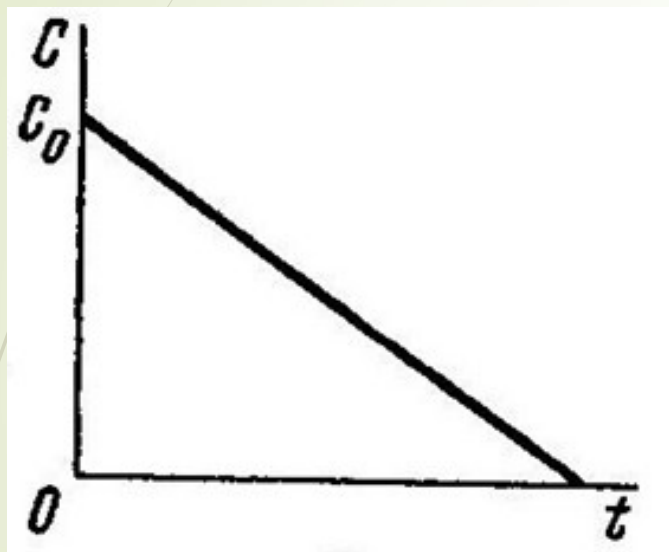
Бастапқы моментте уақыт $t = 0$, концентрация $c = c_0$. Бұл мәндерді қойғанда, алатынымыз: $c_0 = B$

Енді интегралдау тұрақтысының орнына мәнін қойғанда:

$$c = c_0 - k t$$

Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері

$$k = \frac{1}{t} (c_0 - c) \quad (13.4)$$



Нөлінші ретті реакцияларда а)- концентрацияның уақыт бойынша өзгерісі; ә) - жылдамдықтың концентрацияға тәуелділігі

Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері

Бірінші ретті реакциялардың жылдамдығы:

$$dc / dt = -k \cdot c$$

Бірінші ретті реакцияның жылдамдық константасының өлшем бірлігі жоғарыда келтірілген кинетикалық теңдеуден табылады: t^{-1}

$$\int \frac{dc}{c} = -k \int dt$$

Айнымалы шамаларды теңдеудің екі жағына бөліп жазып және теңдеуді интегралдағаннан кейін алатынымыз:

$$\ln c = -kt + B$$

$$\lg c = -\frac{kt}{2,303} + B ,$$

B - интегралдау тұрақтысы. Оның бастапқы жағдайын ескеріп ($t=0$ болғанда реагент концентрациясы $c=c_0$), B-ның мәнін табуға болады:

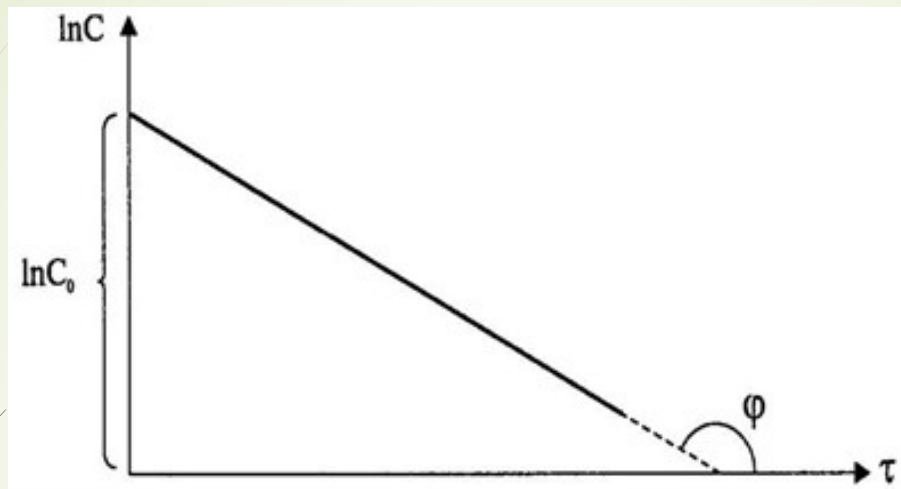
$$B = \ln c_0$$

B-ның мәнін орнына қойғанда алатынымыз:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (13.7)$$

Бірінші ретті реакция үшін концентрация логарифмінің уақытқа тәуелділігі түзу сызықты болады (13.2-сурет).

Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері



Бірінші ретті реакцияларда концентрация логарифмінің уақыт бойынша өзгерісі.

Түзудің ордината өсін қиып өтетін кесіндісі $\ln C_0$ мәнін, ал түзу сызықтың түсу бұрышының тангенсі $\operatorname{tg} \phi = -k$, яғни жылдамдық константасының мәнін береді.

Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері

$$\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c} = -k \int_{t_1}^{t_2} dt \quad -\ln c_2 - (-\ln c_1) = k(t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{2,303}{(t_2 - t_1)} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Соңғы теңдеуге мынадай дербес түр беруге болады:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C} ,$$

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_0}{c_0 - x}$$

Жартылай ыдырау периоды

Жылдамдық константасының теңдеуін
экспоненциалдық түрде де көрсетуге болады:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Химиялық реакцияларды сипаттау үшін жылдамдықтың константасы k - мен қатар жартылай ыдырау периоды да қолданылады. *Жартылай ыдырау периоды* деп алғашқы заттың жартысының реакцияға түсіп кеткен уақытын (τ) айтады.

Бірінші ретті реакция үшін жартылай ыдырау периодының өрнегін алуға болады:

$$c/c_0 = e^{-k\tau}, \text{ осыдан } e^{-k\tau} = 1/2 \text{ немесе}$$
$$\tau = \ln 2/k$$

■ $\ln 2 = 0,693$ мәнін қойсақ:

$$k = 0,693/\tau$$

Бұл теңдеуден жартылай ыдырау периоды бірінші ретті реакция үшін алғашқы заттың мөлшеріне байланыссыз, тек жылдамдық тұрақтысына кері пропорционалды болатынын көруге болады.

Тапсырма

► **Есеп 1.** Полонийдің радиоактивті изотопын зерттеу кезінде 14 күнде оның белсенділігі 6,85% - ға төмендейтінін көрсетті. Анықтау керек жартылай ыдырау кезеңі және ол 90% -ға ыдырау қанша уақытқа созылады.

Есеп шарты бойынша: $c_0 = 100 \%$; $x = 6,85 \%$; $t = 14$ күн.

► **Есеп 2.** $T = 293$ К кезінде $c_{01} = 0,01$ М сірке этил эфирі ерітіндісі $0,002$ М (c_{02}) күйдіргіш натрий ерітіндісімен $t_1 = 23$ мин 10% - ға сабынданады. Қанша уақыт ішінде (t_2) эфирдің сол ерітіндісі $C_{03} = 0,004$ М сілті ерітіндісімен 10% - ға реакцияға түседі?

