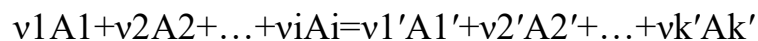


Дәріс 9. Катализдегі химиялық кинетика және реакция механизмі, реакция жылдамдығы, химиялық кинетиканың постулаты, реакцияның реттілігі және молекулалығы.

Химиялық кинетика – физикалық химияның негізгі бөлімдерінің бірі, химиялық реакциялардың уақыт бойынша жүру заңдылықтары мен механизмі туралы ғылым. Химиялық кинетикада реакция жылдамдығының реакцияға түсетін заттардың концентрациясына, температураға, реакция жүретін ортаның қасиеттеріне және басқа факторларға тәуелділігі зерттеледі. Химиялық реакцияның жүру механизмін, реакция жылдамдығының әрекеттесуші заттардың құрылысымен байланыстылығын зерттеу химиялық кинетиканың өте маңызды міндеттерінің бірі болып табылады.

Химиялық процестерді зерттеуде әдетте химиялық термодинамиканың заңдары пайдаланылады. Мысалы, мына реакция үшін:



1) реакцияның өздігінен жүру шарты: $\Delta G < 0$, яғни

$$\Delta G = -RT \left[\ln K_a - \ln \frac{(a_1^{\nu_1'} \cdot a_2^{\nu_2'} \cdot \dots \cdot a_k^{\nu_k'})}{(a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot a_i^{\nu_i})} \right] < 0$$

2) реакцияның тепе-теңдік күйінің шарты: $\Delta G = 0$, тепе-теңдік кезде

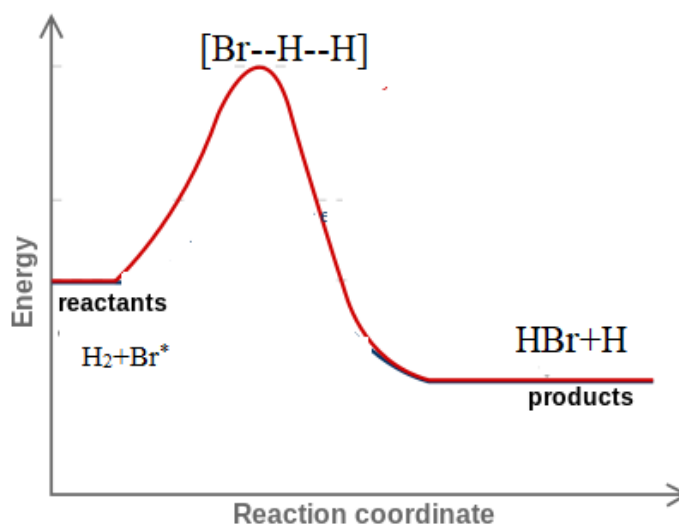
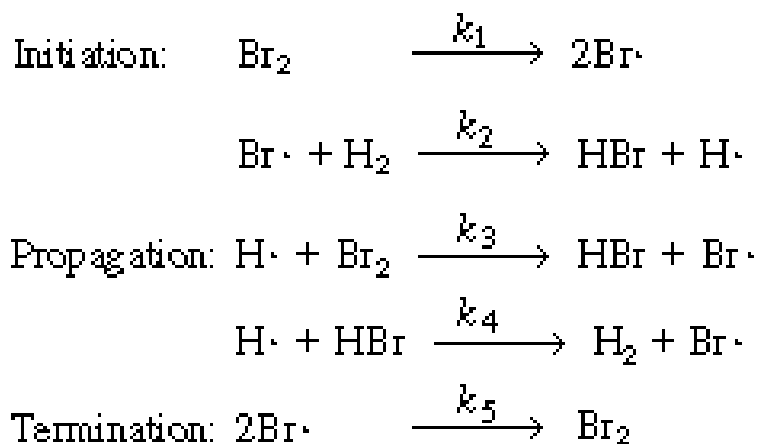
$$K_a = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

3) берілген T және P мәнінде реакцияның тепе-теңдік күйдегі шығымдылығын массалар әрекеттесу заңы бойынша:

$$K_a = \left[\frac{(a_1^{\nu_1'} \cdot a_2^{\nu_2'} \cdot \dots \cdot a_k^{\nu_k'})}{(a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot a_i^{\nu_i})} \right]$$

Химиялық термодинамика реакцияның тек бастапқы және соңғы күйін, яғни молекулалар мен атомдардың белгілі бір тұрақты күйін ғана қарастырады. Бірақ іс жүзінде реакцияға түсетін бастапқы заттар бірнеше уақыт ішінде бірнеше сатылар арқылы соңғы заттарға (реакция өніміне) айналады, бұл сатыларда радикалдар, аралық – активті заттар және т.б. активті бөлшектер қатысады, әр сатының жүруіне белгілі бір уақыт қажет. Сөйтіп кез келген реакция күрделі процесс болатындықтан оның механизмін зерттеу өте қажет. Реакцияның механизмі – белгілі реакцияны құрайтын сатылардың жиынтығы.

Химиялық кинетикада реакцияның әрбір сатысын анықтау күрделі және еңбекті көп қажет ететін процесс. Реакция механизмінің мысалы ретінде HBr молекуласының түзілуі бірнеше саты арқылы іске асатынын қарастырайық:



1-сурет. Бром атомының сутек молекуласымен әрекеттесу сатысындағы элементар актының схемалық бейнесі

Ең алдымен Br· және H₂ бір-бірімен жақындасып активті комплекс түзеді де энергия тосқауылынан өтеді. Содан соң түзілген активті комплекс ыдырап жаңа бөлшектер түзіледі. Реакцияның барлық сатылары үшін де осындай процесс өтеді. Демек, HBr түзілу реакциясы бірнеше энергиялық тосқауылдан өтеді. Сөйтіп, химиялық кинетика химиялық процестің уақытқа байланысты жүруі кезіндегі сандық өзгерістерін зерттейді, реакцияның жеке сатыларын яғни механизмін анықтайды.

Химиялық реакцияның жылдамдығы - реакцияға түсетін немесе реакциядан түзіліп шығатын заттардың мөлшерінің уақыт бірлігіне және реакция кеңістігінің бірлігіне (R) келетін өзгерісін (n) айтады:

$$\omega = \pm \frac{1}{R} \frac{dn}{dt}$$

Гомогенді реакцияның жылдамдығы үшін:

$$\omega = \pm \frac{dn}{dt} \frac{1}{V}$$

V-реакция кеңістігінің көлемі

Жүйенің көлемі тұрақты болса (жабық жүйе):

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

Гетерогенді реакцияның жылдамдығы үшін:

$$\omega = \frac{1}{A} \frac{dc}{dt}$$

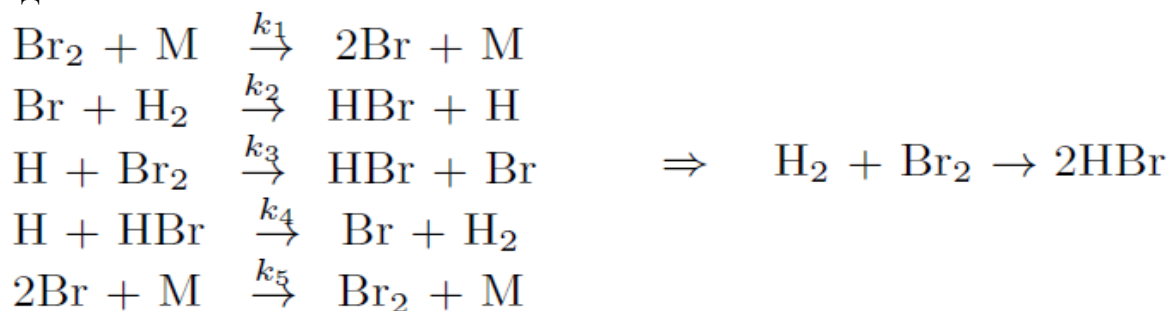
A-меншікті беттік қабат ауданы

Химиялық реакцияның жылдамдық теңдеуінің түрі реакция теңдеуінің түріне байланысты. Мысалы, реакция теңдеуі $n_1A + n_2B \rightarrow n_3C + n_4D$ деп жазылды дейік, мұнда n_1, n_2, n_3, n_4 – стехиометриялық коэффициенттер. Әр реагенттің мөлшерінің өзгерісі стехиометриялық қатынас бойынша басқаларының мөлшерінің өзгерісімен байланысты.

Бұл жағдайда жылдамдықты бастапқы немесе соңғы заттардың кез келгенінің концентрация өзгерісі бойынша анықтауға болады:

$$-\frac{1}{n_1} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{n_2} \frac{dc_B}{dt} = +\frac{1}{n_3} \frac{dc_C}{dt} = +\frac{1}{n_4} \frac{dc_D}{dt}$$

Күрделі реакциялар үшін реакцияның әрсатысы үшін реакцияның жылдамдығы:



$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k_2 C_{\text{Br}} C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} - k_4 C_{\text{H}} C_{\text{HBr}}$$

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = k_2 C_{\text{Br}} C_{\text{H}_2} - k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} - k_4 C_{\text{H}} C_{\text{HBr}}$$

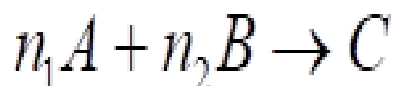
$$\frac{dC_{\text{Br}}}{dt} = 2k_1 C_{\text{Br}_2} - k_2 C_{\text{Br}} C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} + k_4 C_{\text{H}} C_{\text{HBr}} - 2k_5 C_{\text{Br}}^2$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = -k_2 C_{\text{Br}} C_{\text{H}_2} + k_4 C_{\text{H}} C_{\text{HBr}}$$

$$\frac{dC_{\text{Br}_2}}{dt} = -k_1 C_{\text{Br}_2} - k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} + k_5 C_{\text{Br}}^2$$

Химиялық кинетиканың негізгі постулаты

A+B→C реакциясын мысалға алып қарастырайық. Реакцияның өнімі C түзілуі үшін A және B бөлшектері кеңістіктің бір нүктесінде кездесіп бір-бірімен соқтығысуы қажет.



$$W = K \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}$$

Бұл химиялық реакцияның жылдамдығының математикалық теңдеуі. Химиялық кинетиканың негізгі постулатын массалар әрекеттесу заңының негізінде 1864 ж. Скандинавия химигі Гультберг және математик Вааге ашқан. Негізгі постулаттың теңдеуіндегі пропорционалдық коэффициент K химиялық реакцияның жылдамдық константасы деп аталады. Оның физикалық мағынасын былай анықтауға болады: егер $n_1 = 1$ A B c c болған кезде $K = \omega$, сондықтан оны меншікті жылдамдық деп атайды.

Химиялық кинетиканың негізгі постулаты бойынша реакцияның жылдамдығына басқаша анықтама беруге болады: химиялық реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші заттардың реакция теңдеуіндегі стехиометриялық

коэффициенттеріне тең дәрежелерімен алынған лездік концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал.

Реакция реттілігі-кинетиканың негізгі заңының теңдеуіндегі зат концентрацияларының дәреже көрсеткіштерінің қосындысын айтады.

Реакция молекулалығы- реакцияның элементар актысына қатысатын молекула санын айтады.

■ **Реакцияның реттілігінің молекулалығынан айырмашылығы:**

- а) Реттілік эксперимент жолымен табылатын шама. Реттіліктің мәні бүтін, бөлшек, оң және теріс сандарға тең болуы мүмкін, сонымен қатар кейде нөлге де тең болады. Молекулалық- теориялық шама, ол 1, 2 сирек жағдайларда 3 санына тең болады.
- б) Реттілік - формалды шама, ал молекулалық физикалық мағынасы бар шама.
- в) Молекулалық химиялық реакцияның әрбір элементар актысына қатысты, ал реттілік реакцияның жалпы теңдеуіне қатысты шама.
- г) Реакцияның реттілігі реакцияның механизміне, температураға, катализаторға, әрекеттесуші заттардың табиғатына және эксперимент жағдайларына тәуелді шама.