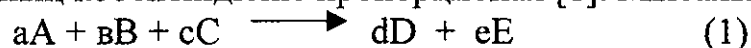


КҮРДЕЛІ ЭФИРДІҢ ГИДРОКСИЛ ИОНЫ ҚАТЫСЫНДА САБЫНДАНУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ ЖЫЛДАМДЫҒЫН ЗЕРТТЕУ

(Ж.Б.Бакенов, Г.Х.Шәбікова)

Теориялық кіріспе

Химиялық кинетиканың негізгі заңы – массалар әрекеттесу заңы. Бұл заң бойынша химиялық реакцияның жылдамдығы әрекеттесетін заттардың стехиометриялық коэффициенттеріне тең дәрежесімен алынған концентрацияларының көбейтіндісіне пропорционал [1]. Мысалы, кез келген



реакциясы үшін массалар әрекеттесу заңы бойынша реакция жылдамдығы W былай анықталады:

$$W = - \frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c \quad (2)$$

мұнда k – жылдамдық константасы деп аталатын тұрақты шама. Ол әрекеттесетін заттардың табиғатына және температураға тәуелді.

(2) теңдеудегі дәреже көрсеткіштерінің қосындысы (n)

$$n = a + b + c \quad (3)$$

реакцияның толық реттілігі, ал әр заттың концентрациясының дәреже көрсеткіші – реакцияның сол зат бойынша жеке реттілігі деп аталады.

Бірінші реттілікті реакциялар үшін ($n = 1$) ($A \longrightarrow B$) массалар әрекеттесу заңы бойынша

$$W = - \frac{dC}{dt} = k \cdot C_A \quad (4)$$

Интегралдағаннан кейін (бастапқы жағдай $t = 0$, $C_A = C_0$) бірінші реттілікті реакцияның жылдамдық константасының теңдеуін аламыз:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (5)$$

мұнда C – реагенттің t уақытына сәйкес концентрациясы.

Осы сияқты, реттілігі 2-ге тең реакциялар үшін ($A + B \longrightarrow C$) (2) теңдеу былай жазылады:

$$W = - \frac{dC}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (6)$$

Егер реагенттердің бастапқы концентрациялары тең етіп алынса ($C_{0A} = C_{0B} = C_0$) (6) –теңдеуді интегралдау арқылы мына өрнекті аламыз:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (7)$$

Егер реакцияға түсетін заттардың бастапқы концентрациялары әртүрлі болса ($C_{0A} \neq C_{0B}$) интегралдау мына теңдеуді береді:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{v(a-x)}{a(b-x)} \quad (8)$$

мұнда a мен v – А және В заттарының бастапқы концентрациялары; x – осы заттардың t уақытында әрекеттескен мөлшері.

Үшінші реттілікті реакциялар үшін ($A + B + C \longrightarrow D$)

$$W = - \frac{dC}{dt} = kC_A C_B C_C \quad (9)$$

Реагенттердің бастапқы концентрациялары бірдей болған жағдайда ($C_{0A} = C_{0B} = C_{0C} = C_0$) (9) – теңдеуді интегралдау арқылы

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (10)$$

алынады.

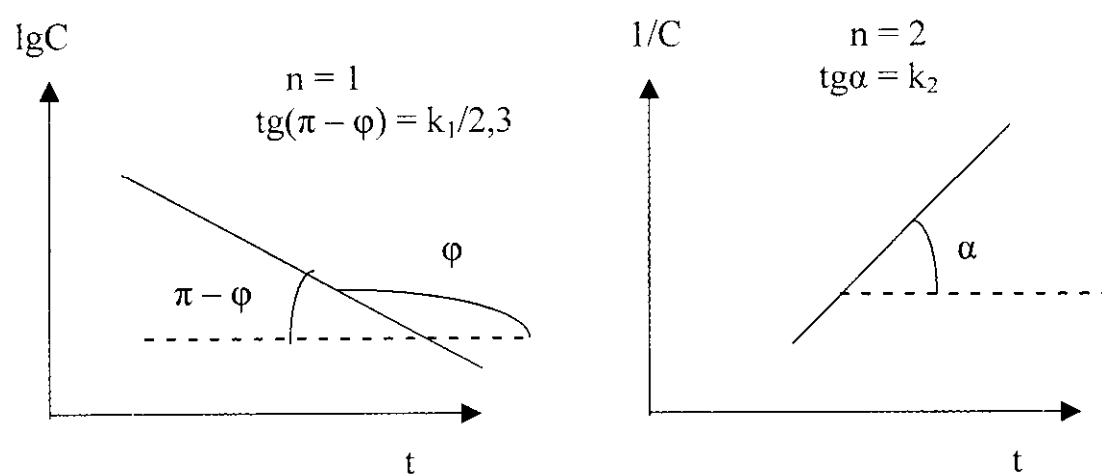
(5), (7) және (10) теңдеулерді сәл өзгертіп, түзу сызықты теңдеулерге келтіруге болады:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (5a)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (7a)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + kt \quad (7a)$$

Бұл теңдеулерді реттілігі әртүрлі реакциялардың жылдамдық константаларын графикалық әдіспен анықтау үшін қолдануға болады (1 сурет).



1 – сурет. Реакцияның жылдамдық константасын графикалық әдіспен анықтау

Температура жоғарылағанда химиялық реакциялардың жылдамдықтары артады. Реакция жылдамдығына температураның әсері, әсіресе гомогенді реакцияларда, күштірек сезініледі.

Гомогендік реакциялар жылдамдығының температураға тәуелділігі Вант-Гоффың эмпириялық жуық ережесімен өрнектеледі: **температура 10 градусқа жоғарылағанда жылдамдық константасы 2-4 есе өседі.**

$$\frac{k_1}{k_2} = 2-4 = 3 = \gamma \quad (11)$$

мұнда $k_1, k_2 - (t + 10^\circ)$ және t температураларындағы реакцияның жылдамдық константалары;

γ – реакция жылдамдығының температуралық коэффициенті.

Вант-Гофф ережесіне карағанда реакция жылдамдығының температураға тәуелділігін Аррениус теңдеуі дәл сипаттайды:

$$k = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

мұнда E_a – активтену энергиясы; R - әмбебап газ тұрақтысы;

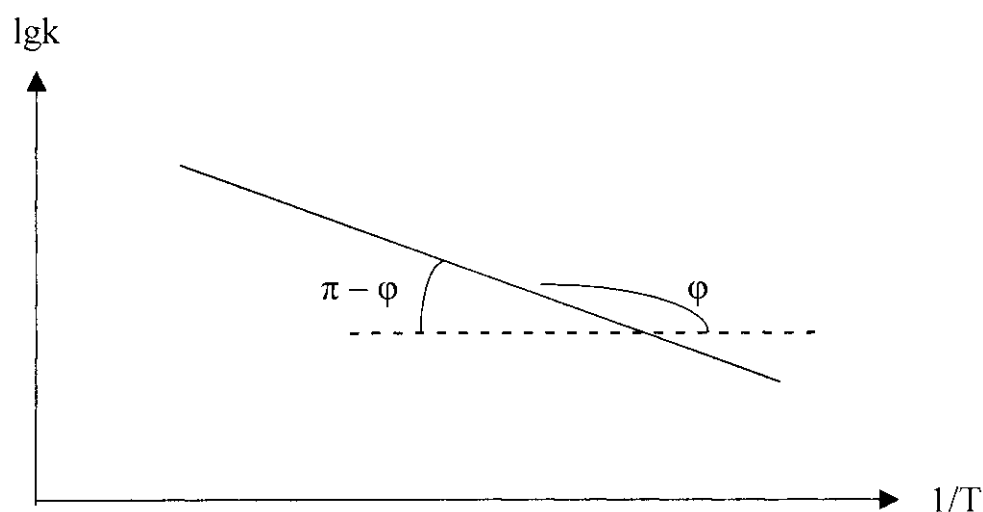
T - температура, К; A_0 – экспонента алдындағы көбейткіш.

(12) теңдеуді логарифмдеп мына қатынасты алуға болады:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (13)$$

Осы теңдеуді қолданып T_1 және T_2 температураларында анықталған жылдамдық константалары (k_1, k_2) бойынша активтену энергиясын есептеуге болады. (13) – теңдеудегі E_a нәтижесінің тұрақтылығы аз температура аралығында ғана сақталатынын ескеру қажет.

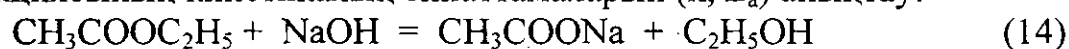
Реакцияның жылдамдық константасының әртүрлі температуралардағы мәндері белгілі болса, $\lg k = f(1/T)$ тәуелділігінің графигі бойынша активтену энергиясын табуға болады (2 сурет).



2 сурет. Реакцияның активтену энергиясын графикалық әдіспен анықтау

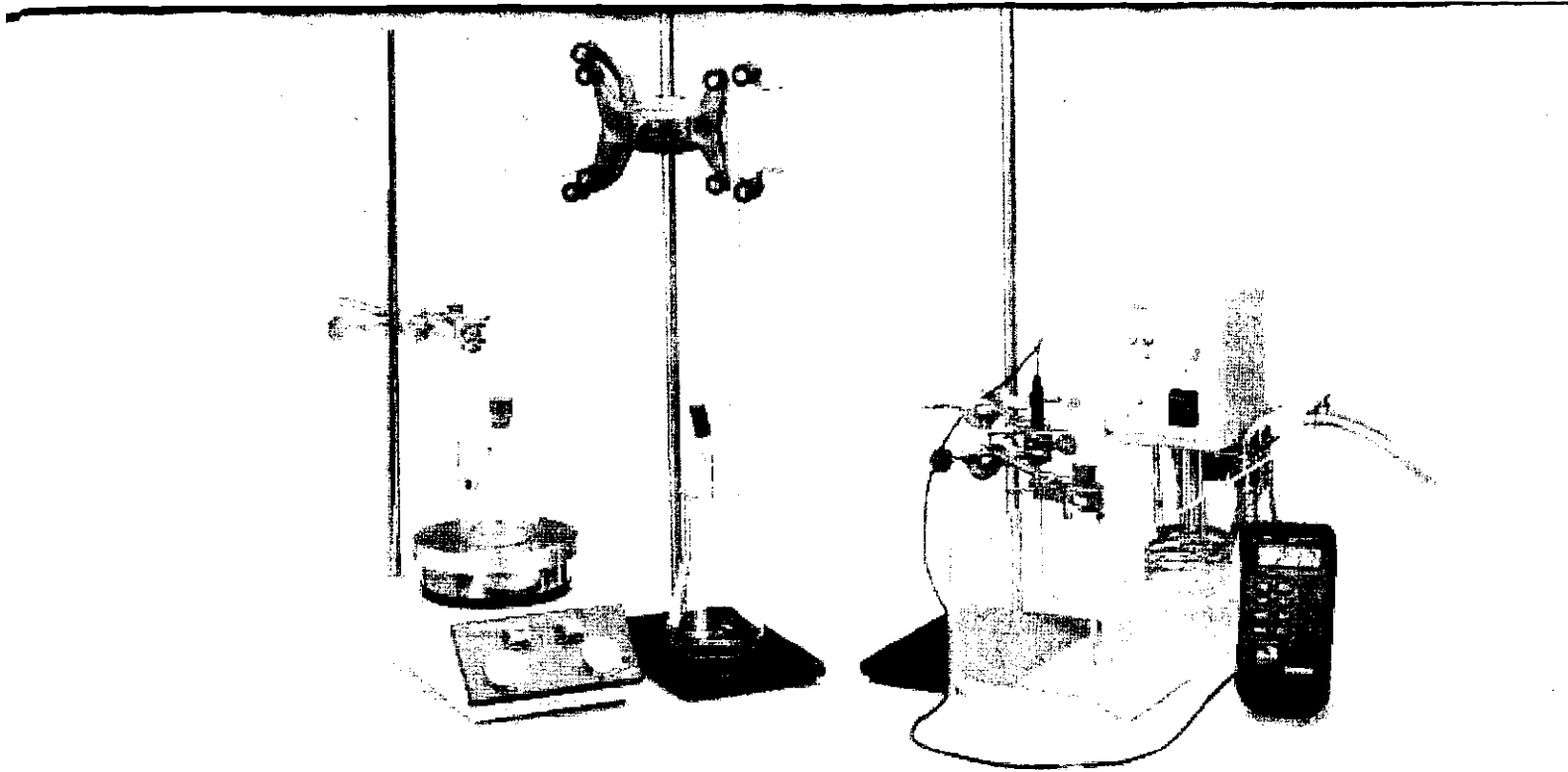
Лабораториялық жұмыс

Жұмыстың мақсаты: Этилацетаттың сілті ерітіндісінде сабындану реакциясының кинетикалық сипаттамаларын (k , E_a) анықтау.



Қондырғылар мен ыдыстар: термостат, көлемі 200 мл колбалар, пипеткалар, бюреткалар, конусты колбалар.

Қондырғы түрі келесі суретте берілген.



Реактивтер: NaOH ерітіндісі, эфир ерітіндісі, тұз қышқылының ерітіндісі, индикатор (фенолфталеин).

Жұмыстың орындалу реті:

1. Кинетикалық тәжірибені оқытушы берген температураларда өткізу.
2. Реакцияның жылдамдық константасын есептеу.
3. Басқа температуралардағы жылдамдық константасының мәндерін [2] анықтамадан алып, $\lg k = f(1/T)$ графигін тұрғызып, реакцияның активтену энергиясын анықтау.

Тәжірибені жүргізу және нәтижелерін есептеу:

Көлемі 200 мл екі колбаның біріншісіне 50 мл сілті (0,025н), екіншісіне 50 мл эфир (0,025н) ерітіндісін құйып, тығындап, термостатқа 10-15 минутқа қояды. Эфирі бар колбаны термостаттан шығармай оған сілті ерітіндісін құяды. Екі ерітінді араласқан сәтте секундомерді қосады. t уақытында реакцияға түскен сілтінің және эфирдің концентрацияларын (C_x) білу үшін реакциялық қоспадан 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 минут өткен сайын 10 мл пипеткамен үлгі алып отырады. Алынған үлгіге $0,025\text{н}$ HCl қосып,

қышқылдың артық мөлшерін сілті ерітіндісімен (0,025н) титрлейді. Индикатор ретінде фенолфталеин қолданылады.

Егер көлемі V_1 мл нормалдігі N_1 қышқылмен араласқан V мл үлгіні титрлеуге көлемі V_2 мл нормалдігі N_2 сілті ерітіндісі жұмсалса

$$N_1 \cdot V_1 = (C_0 - C_x) V + N_2 \cdot V_2 \quad (15)$$

болады. Осыдан

$$C_0 - C_x = \frac{N_1 \cdot V_1 - N_2 \cdot V_2}{V} \quad (16)$$

$$C_x = C_0 - \frac{N_1 \cdot V_1 - N_2 \cdot V_2}{V} \quad (17)$$

Осы шамалар арқылы (7) теңдеу былай жазылады:

$$k = \frac{1}{\lg t} \frac{C_x}{C_0(C_0 - C_x)} \quad (18)$$

Зерттеліп отырған реакция екінші реттілі және реагенттер эквивалентті мөлшерде алынғандықтан жылдамдық константасы (7) теңдеу бойынша есептеледі. Осы теңдеуді (7а) түрінде қолданып $1/C = f(t)$ графигі арқылы жылдамдық константасын табады (1 сурет). Графиктен экспонента алдындағы көбейткішті де анықтайды.

Жұмыс нәтижелерін өңдеу тәртібі:

Жұмыстың аты

Жасалған күні

Температура, К

Алынған нәтижелер келесі кестеге толтырылу керек:

Өлшеу нөмірі	Реакция басынан өткен уақыт, мин.	Үлгіні титрлеуге кеткен NaOH көлемі, мл	$C_0 - C_x$	C_x	Жылдамдық константасы, k

Өңдеу арқылы көрсетілетін деректер:

1. $k_{орт}$;
2. $1/C = f(t)$ тәуелділігінің графигі. Графикалық әдіспен табылған константаның мәні;
3. $\lg k = f(1/T)$ тәуелділігінің графигі. Осы график бойынша табылған активтену энергиясы мен экспонента алдындағы көбейткіштің мәндері;
4. Алынған кинетикалық сипаттамаларды анықтамалық деректермен салыстыру.

5. Компьютрдегі программаға реакцияның n-реттілігін, табылған $k_{орт}$ - мәнін немесе графикалық әдіспен табылған k мәнін, C_0 -бастапқы концентрацияны, уақыт мезеттерінің санын енгізіп, шыққан кестеге реакция барысында өткен уақыттарды қойып, келесі графиктерді алыңыздар: $C, x=f(t), \ln(C)=f(t), W=f(t)$.

Бақылау сұрақтары:

1. Зерттелген реакция кинетикалық классификация бойынша қай топқа жатады?
2. Екінші реттілі реакциялар үшін концентрацияны уақытпен байланыстыратын график түзу сызықты болу үшін ол қандай координаталарда тұрғызылуы керек?
3. Неліктен реакция барысында өлшеулер арасындағы уақыт аралығын үлкейту қажет?
4. Реакциялық қоспадан алынған үлгіні неліктен бірден қышқыл ерітіндісіне құяды?
5. $\lg k = f(1/T)$ тәуелділігі қандай теңдеу бойынша тұрғызылады?
6. Екі температурада анықталған k_1 және k_2 константаларының мәндері бойынша активтену энергиясын қалай есептеуге болады?

Қолданылған әдебиеттер:

1. Физическая химия. Под ред. К.С.Краснова. М.: ВШ, 1995.
2. М.В.Товбин. Физическая химия. Киев: ВШ, 1975. 488с.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. – 231с.
4. Практикум по физической химии. Под ред. С.В.Горбачева. М.: ВШ, 1974. – 495с.