

1. Жанудың түрлері

Жану құбылысының кең көлемін негізінен екі топқа бөлуге болады:

1. газ тәріздес жанармайлардың жануы – гомогенді жану (газ + газ жүйесімен сипатталады);

2. қатты және сұйық жанармайлардың жануы – гетерогенді жану (жүйенің атауы: қатты дене + газ немесе сұйық + газ);

Соңғы уақытта сұйық-жанармай + сұйық-тотықтырғыш жүйесінің жануының маңыздылығы арта түсуде. Бұл жүйелерді гомогенді жүйелерге жатқызуға болады.

Осылайша, **гомогенді жану** дегеніміз – барлық компоненттері бір ғана агрегаттық күйде болатын жүйенің жануы.

Ең алдымен газдардың жануының заңдылықтарын олардың маңыздылығы жоғары болғандықтан емес және осы процестің көп зерттелгендігінен ғана емес, сонымен қатар қатты және сұйық отындардың жануы барысында газ фазасындағы жану да кездесіп қалу мүмкіндігінен қарастыратын боламыз.

Жалпы жағдайда жануға бейім газ жүйесі екі текті заттардан – жанармайдан және тотықтырғыштан тұрады, олар жану немесе жарылыс процесі барысында химиялық тұрғыдан өзара әсерлеседі.

Қос компонентті жүйелер үшін көп жағдайда қоспаның химиялық белсенді бір бөлігі тотықтырғыш ретінде оттегі болады, екінші бөлігі жанғыш газдардың кез келген қоспасы болуы мүмкін. Қос бөлік те жанбайтын қоспалардан тұра алады. Мысалы, ауаның құрамында 79% азот және 21% оттегі болады. Тұтану немесе жану болу үшін оның алдында газ қоспасының активті компоненттері өзара араласуы тиіс.

Газ жүйелерінің әдеттегі екі мысалын қарастырған жөн. *Тұтану алдында алдын-ала жанармай мен тотықтырғышты жақсылап араластырып алу керек. Осындай әдіспен процесс үшін толықтай біртекті бастапқы шарттарды жасауға болады.* Мұндай жүйелерді **химиялық біртекті газ жүйелері** деп атайық.

Бұдан өзге *тұтануды жанғыш компоненттерді процесс барысында ажыратып алу арқылы жасауға болады.* Олардың бұл кездегі тұтануы мен жануы бірмезгілде араласу процесінің барысында жүзеге асады және оған күрделі физикалық шарттар сәйкес келеді. Мұндай жүйелерді **химиялық біртексіз** деп атайық.

Бірінші де, екінші де жүйелер бірдей дәрежеде газдарды техникалық жағу практикасында жиі кездеседі.

Химиялық процесс, химиялық ауысу жану процесінің негізін қалайды. Сондықтан газдардың жануы процесін қарастырмас бұрын алдымен химиялық кинетиканың негіздерімен қысқаша танысқан жөн.

Бақылау сұрақтары:

1. Жану процесі дегеніміз не?
2. Жануға мысал келтіріңіз.
3. Жанумен қоса қандай процестер қатар жүреді?
4. Гомогенді жану дегеніміз не?
5. Қандай жүйелердің жануын гомогенді деп айта аламыз?
6. Қандай жүйелер біртекті газ жүйелері деп аталады?
7. Біртексіз газ жүйелері дегеніміз не?

2 ЖАНУ РЕАКЦИЯЛАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКАСЫ

2.1 Стехиометрия коэффициенттері

Жанудың химиялық реакциясының жалпылама теңдеуін мынадай түрде бейнелеуге болады:



Мұндағы: A – отын, B – тотықтырғыш, M , N – реакция өнімдері; отын мен тотықтырғышты кейде бастапқы заттар деп те атайды;

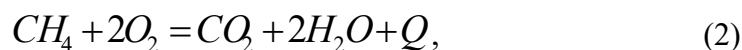
α , β , γ , δ - **мольдік стехиометрия коэффициенттері** – олар реакцияға қатысатын берілген компоненттің зат мөлшерін көрсетеді;

Q – реакцияның жылулық эффектісі (немесе отынның жылулық қабілеті) – бұл 1 моль немесе 1 кг немесе 1 метр куб отын жанғанда бөлінетін энергия мөлшері.

Сәйкесінше, жылулық эффектінің өлшем бірліктері келесідей болады: 1 Дж/моль, 1 Дж/кг, 1 Дж/ м³.

Егер $Q > 0$ болса, онда реакция экзотермиялық деп аталады (жылу бөлінеді), $Q < 0$ болғанда реакция эндотермиялық болады (жылу жұтылады). Көрініп тұрғанындай, барлық жану реакциялары экзотермиялық болады.

Мысалы, метан мен сутегінің жану реакциясын былай жазуға болады:



Реакцияға қатысатын метанның массасын және оның толық жануына қажетті оттегінің массасын есептеп табайық (M – молярлық масса):

$$m_{H_2} = \alpha M_{H_2} = 1 \cdot (14 + 1 \cdot 4) = 18 \text{ кг},$$

$$m_{O_2} = \beta M_{O_2} = 2 \cdot 16 \cdot 2 = 64 \text{ кг}$$

Осылайша 18 кг метанның толық жануы үшін 64 кг оттегі қажет екен.

1 кг отынның жануына қажетті тотықтырғыштың мөлшері массалық стехиометрия коэффициентімен анықталады:

$$\sigma_A = \frac{m_B}{m_A}. \quad (4)$$

(4) өрнек тотықтырғыш үшін массалық стехиометрия коэффициентінің анықтамасы болып табылады. Метанның жану реакциясындағы массалық стехиометрия коэффициенті 4-ке тең.

(4) теңдеуді келесі түрде қайта көшіріп жазайық:

$$m_B = \sigma m_A \quad (5)$$

(5) өрнек **стехиометрия шартының** орындалатындығын білдіреді: **отын мен тотықтырғыш стехиометриялық қатынаста болады, егер олар өзара қалдықсыз әсерлесетін болса.**

Егер отын (5) стехиометрия шартында көрсетілген мөлшерден артық алынып қойса, онда отынның мөлшері шектен тыс артық деп айтылады, ал керісінше жағдайда отынның мөлшері кем болады.

Мольдік концентрацияны анықтайық:

$$n = \frac{m}{MV} = \frac{V}{V}, \quad (6)$$

Мольдік концентрация – бірлік көлемдегі зат мөлшері.

Бірлік көлемдегі отынның мөлшері:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A V} = \frac{\alpha}{V} \quad (7)$$

Бірлік көлемдегі тотықтырғыштың мөлшері:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{\beta}{V} \quad (8)$$

(7) және (8) өрнектерді былайша қайта көшіріп жазайық:

$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{1}{V}, \quad \frac{n_B}{\beta} = \frac{1}{V}$$

Осыдан мынау шығады:

$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_B}{\beta} \quad (9)$$

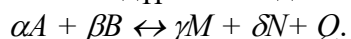
Бұл өрнек мольдік концентрациялар үшін стехиометрия шарты деп аталады.

2.2 Химиялық тепе-теңдік

Қандай да бір ауысу туралы сөз қозғау үшін алдымен бастапқы заттар қандай қатынаста қосылыстарға айналатындығын және нәтижесінде алынатын өнімдердің құрамы қандай болатындығын білген жөн. Бұл сұраққа жауапты химиялық статиканың іргелі классикалық заңдары береді: массаның сақталу заңы (Ломоносов - Лавуазье) және қарапайым реттіліктегі қатынастар заңы (Дальтон), сонымен қатар химиялық тепе – теңдік жөніндегі ілім.

Тепе – теңдік жөніндегі ілім әсерлесуші массалар заңына негізделеді – бұл заң химиялық статиканың іргелі заңдарының бірі, оны алғаш рет сапалы түрде Гульдберг пен Вааге (1867 ж.) тұжырымдаған және кейінірек Ван’т- Гофф (1885 ж.) таза динамикалық ережелерге сүйене отырып өрнегін шығарды.

Шындығында барлық химиялық реакциялар қайтымды болады, яғни (1) өрнекті мына түрде жазған дұрыс болады:



Реакцияның өту жылдамдығы қоспадағы бастапқы заттардың концентрациясына тәуелді болатындықтан, бастапқы уақыт мезетінде тура реакцияның жылдамдығы максимал болады. Содан соң бастапқы заттардың концентрациялары кемиді, сәйкесінше, тура реакцияның жылдамдығы да кемуі түседі, ал кері реакцияның жылдамдығы ұлғая түседі, өйткені, реакция өнімдерінің концентрациясы артып жатыр. Осы өнімдердің концентрациясы кері реакцияда бастапқы заттар болады. Осылайша, қандай да бір уақыт мезетінде тура және

кері реакцияның жылдамдықтары теңесетін жағдай орнауы тиіс – міне, осы жағдай тепе-тең күй деп аталады.

Әсерлесетін массалар заңы бойынша, егер газ немесе өзге реакциялық жүйеде бастапқы заттар арасында, мысалы, A мен B арасында тура реакциямен қоса тура реакция өнімдерінің арасында, мысалы, M мен N арасында кері реакция да мүмкін болатын болса, онда жеткілікті уақыт аралығында барлық әсерлесетін заттар арасында тепе-теңдік орнайды, оны осы заттардың мольдік концентрациясының арасындағы қатынаспен сипаттауға болады:

$$\frac{n_A^\alpha n_B^\beta}{n_M^\gamma n_N^\delta} = K, \quad (10)$$

Мұндағы K – **тепе-теңдік тұрақтысы** деп аталады және Ван’т-Гофф бойынша температураға мына түрде тәуелді болады:

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{Q}{RT^2} \quad (11)$$

Мұндағы R – газ тұрақтысы, T – абсолют температура.

Әсерлесуші массалар заңы физикалық параметрлер (температура, қысым және т.б.) өзгермейді деген болжамға сай қорытылып шығарылған. Практикада химиялық тепе-теңдікті байқау мүмкін емес, өйткені, нақты әсерлесетін жүйелерде температура мен қысым айтарлықтай өзгереді.

2.3 Реакция жылдамдығы

Егер берілген көлемде заттардың концентрация-сының өзгерісі реакция есебінен ғана жүзеге асатын болса және диффузия процесі орындалмаса, онда концентрация-ның өзгеру жылдамдығын бұл кезде реакция жылдам-дығына тең деп айтуға болады.

Химиялық жану реакциясының жылдамдығы бірлік уақытта бірлік көлемде әсерлесетін зат мөлшеріне тең:

$$w = \pm \frac{dn}{dt} \quad (12)$$

Отынның кему жылдамдығы тотықтырғыштың кему жылдамдығына тең емес, сондықтан отын бойынша және тотықтырғыш бойынша анықталған реакция жылдамдықтары бір-бірінен ерекшеленеді:

$$w_A = -\frac{dn_A}{dt}, \quad w_B = -\frac{dn_B}{dt}$$

Жоғарыдағы теңдіктердің оң жағында теріс таңба тұр, өйткені, n_A және n_B концентрациялары кеміп жатыр. Осыған ұқсас реакция өнімдерінің түзілу жылдамдықтары анықталады:

$$w_M = \frac{dn_M}{dt}, \quad w_N = \frac{dn_N}{dt}$$

Бұл теңдіктердің оң жағында оң таңба тұр, өйткені, n_M және n_N концентрациялары артып жатыр.

Шын мәнінде реакцияның жалғыз бір ғана жылдамдығы бар және оған нақты жылу бөліну (немесе жұтылу) жылдамдығы сәйкес келеді; дәл осы шама нәтижесінде жану теориясына қатысты сауалдарда айтарлықтай маңызды рөл атқарады.

Реакциялардың қазіргі таңда белгілі болған классификациясының арасында біржақты немесе «қайтымсыз» реакциялар класы ерекше орын алады. Қайтымды реакцияларға қарағанда берілген жағдайда реакция бір бағытта ғана соңына дейін өтеді, өйткені, кері реакция болмайды.

Айта кету керек, газ реакцияларының арасында қайтымсыз реакциялар жоқ. Жеткілікті жоғары температурада кері реакция едәуір байқалады, сондықтан берілген газ реакциясының қайтымсыздығы туралы жуықтап қана, берілген жағдайға сәйкес қайтымсыз, біржақты деп айтуға тура келеді. Мұндай шарт көміртегі тотығының, сутегінің жануы сияқты кең таралған жану реакцияларында орындалады. Оларды әдеттегі ауадағы жану жағдайларында соңына дейін жүреді деп айтуға болады.

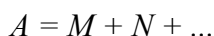
2.4 Реакция реті

Біржақты реакциялар өздерінің ретімен, яғни қосылысқа түсетін молекулалардың жалпы санымен ерекшеленеді. (6) теңдеудегі реакцияның реті мынаған тең:

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$$

Ван'т-Гоффтың терминологиясына сүйенсек, барлық «қайтымсыз» реакциялар үш топқа жіктеледі: мономолекулалық, бимолекулалық және тримолекулалық реакциялар. Осы үш реакция топтарына сәйкес келетін химиялық теңдеулер мына түрде жазылады:

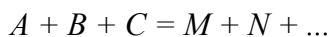
Мономолекулалық реакциялар немесе бірінші ретті реакциялар:



Бимолекулалық реакциялар немесе екінші ретті реакциялар:



Үшмолекулалық реакциялар немесе үшінші ретті реакциялар:



Реті мұнан да жоғары реакциялар молекулалық – кинетикалық көзқарас тұрғысынан мүмкін емес деп есептеледі, өйткені, бірмезгілде төрт бірдей молекуланың соқтығысу ықтималдығы болмашы ғана. Осы жағдайда реакция өте қарапайым реакциялар тізбегінде өтеді және реакцияны әдеттегі химиялық теңдеумен сипаттау жүйенің бастапқы және соңғы күйлерімен бейнеленеді (стехиометриялық қатынас).

Жоғарыда келтірілген реакцияның үш типі үшін әсерлесушы массалар заңы келесі кинетикалық теңдеуді жазуға мүмкіндік береді. Егер кез келген уақыт мезетінде түзілетін заттардың мольдік концентрацияларын m , n деп белгілеп алсақ, онда мономолекулалық реакция үшін мына теңдік орынды:

$$\frac{dm}{dt} = ka \left[\frac{i\ddot{e}\ddot{u}}{i^3\ddot{n}} \right]$$

$$\frac{dn}{dt} = k'a \left[\frac{i\ddot{e}\ddot{u}}{i^3\ddot{n}} \right]$$
(13)

Мұндағы K және K' және т.б. реакция жылдамдығының тұрақтылары деп аталады, m , n – сәйкесінше A және B заттарының мольдік концентрация-лары.

Бимолекулалық реакция үшін:

$$\frac{dm}{dt} = kab \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3\text{с}} \right]$$

Үшмолекулалық реакция үшін:

$$\frac{dm}{dt} = kabc \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3\text{с}} \right]$$

Жоғарыда айтып өткендей, концентрация мәні бірлік көлемдегі молекула санына сәйке келеді. Жалпы тәжірибе барысында мольдік концентрацияны пайдаланған жөн, яғни бірлік көлемдегі моль саны (өлшем бірлігі - $\text{моль}/\text{м}^3$) немесе массалық концентрацияны (өлшем бірлігі - $\text{кг}/\text{м}^3$) қолданады. Ең оңтайлысы - салыстырмалы (өлшемсіз) концентрациялар, олар берілген заттың молекулалар санының бірлік көлемдегі жүйенің барлық молекулалары-ның санына қатынасына тең; газдардың жағдайында олар пайыздық үлестер болады. Кконцентрацияны анықтаудың әдісін таңдай білуге байланысты тұрақтылардың өлшемділіктері әр түрлі болады.

Алайда, жылдамдықтың абсолют мәні нәтижесінде қысым мен әсерлесетін жүйенің температурасының функциясы болып табылатын мольдік концентрациялар-мен анықталатындығын ұмытпаған жөн.

2.5 Реакция жылдамдығының қысымға тәуелділігі

Қысым шамасы реакцияның өту жылдамдығына айтарлықтай әсер етеді. Бұл әсер әр түрлі реттіліктегі реакциялар үшін алуан түрлі болады. Осы мәселені қарастырайық.

Егер температура тұрақты болып қалатын болса және бастапқы газ қоспасының берілген құрамымен жұмыс жасайтын болсақ (компоненттердің берілген қатынасы, яғни берілген пайыздық құрам), онда күй теңдеуі бойынша әрбір концентрация үшін мынаны жазуға болады:

$$p_a = aRT,$$

$$p_b = bRT.$$

Мұндағы a , b , ... – мольдік концентрациялар, ал p_a , p_b , ... – сәйкес газдардың парциал қысымдары. Егер бірлік көлемдегі мольдердің жалпы саны z болса, онда дәл осылайша қоспадағы жалпы қысым p үшін мына теңдеуді жазуға болады:

$$p = zRT.$$

Осыдан

$$p_a = \frac{a}{z}p, \quad p_b = \frac{b}{z}p.$$

Бірақ, $\frac{a}{z}, \frac{b}{z}, \dots$ – қатысты көлемдік концентрациялар. Оларды A, B, \dots арқылы белгілеп, мына теңдеулерді шығарып аламыз:

$$p_a = Ap, \quad a = \frac{p_a}{RT} = \frac{p}{RT} A,$$

$$p_b = Bp, \quad b = \frac{p_b}{RT} = \frac{p}{RT} B$$

Мономолекулалық процесті қарастырайық:

$$\frac{dm}{dt} = ka = k \frac{p_a}{RT} = k \frac{p}{RT} A,$$

яғни, бұл кездегі ауысу жылдамдығы қысымға тура пропорционал:

$$\frac{dm}{dt} \sim p.$$

Бимолекулалық реакция үшін

$$\frac{dm}{dt} = kab = k \left(\frac{p}{RT} \right)^2 AB,$$

Яғни, $\frac{dm}{dt} \sim p^2$ – реакция жылдамдығы қысымның квадратына тура пропорционал.

Сәйкесінше тримолекулалық реакция үшін мынаны аламыз:

$$\frac{dm}{dt} = k \left(\frac{p}{RT} \right)^3 ABC \tag{12}$$

және $\frac{dm}{dt} \sim p^3$.

Осыдан ν – нші ретті реакция үшін мынау шығады:

$$\frac{dm}{dt} \sim p^\nu.$$

Ауысу жылдамдығының қысымға тәуелділік сипатына байланысты реакцияның реті туралы айтуға болады. Қысымдағы дәреженің көрсеткішіне сай бірінші, екінші, үшінші ретті реакциялар жөнінде сөз қозғауға болады.

Тәжірибелер көрсеткендей, химиялық теңдеуден шығатын реакция реті әрқашанда бақыланатын реакция ретімен, оның ішінде реакция жылдамдығының қысымға тәуелділігінен шығатын реттілікпен сәйкес келе бермейді екен. Әсіресе, бұл көпмолекулалық реакцияларға тән.

2.6 Реакция ретін тәжірибелік анықтау

Егер реакцияға екі зат қатысатын болса, мысалы, көміртегі тотығы мен оттегі, онда бастапқы кинетикалық теңдеудің түрі мынадай болады:

$$w = \frac{dm}{dt} = k a^{v_1} b^{v_2},$$

мұндағы v_1 және v_2 – әрбір компонент бойынша реакцияның ретін анықтайтын бастапқы шамалар.

v_1 және v_2 шамаларын табу үшін екі тәжірибе жасау керек, әрбір жағдайда концентрацияның біреуінің мәнін тұрақты етіп, екіншісін өзгертіп отыру керек. Нәтижесінде бір жағдайдағы реакция теңдеуі мынадай болады:

$$w_a = k' a^{v_1}$$

Екіншісінде:

$$w_b = k'' b^{v_2}$$

$$\begin{aligned} \text{Мұндағы } k' &= k b^{v_2} \\ k'' &= k a^{v_1} \end{aligned}$$

Осы теңдеулерді логарифмдейміз:

$$\begin{aligned} \lg w_a &= v_1 \lg a + \lg k' \\ \lg w_b &= v_2 \lg b + \lg k'' \end{aligned}$$

Осы жерден көрініп тұрғанындай, $\lg w$ және $\lg a$ жүйесінде (немесе $\lg b$) екі тәуелділік те қос тузу сызық түрінде бейнеленеді, олардың қисаюы v_1 және v_2 шамаларын анықтайды.

w шамасы арқылы қысым бойынша қосынды реттілік қарапайым жолмен анықталады. Жоғарыда айтылғанға сай, $w \sim p^v$, яғни, реакция жылдамдығы v дәрежелі қысымға пропорционал болады, егер молекулалық концентрацияларды ескеретін болсақ. Сондықтан $\lg w$ шамасының $\lg p$ – ға тәуелділік графигі v шамасының мәндерін түзудің $\lg p$ өсімен қиылысу бұрышын өлшеу арқылы анықтауға мүмкіндік береді.

2.7 Қайтымды реакциялар

Қайтымды реакциялар күрделі реакциялардың қатарына жатады. *Күрделі реакциялар дегеніміз – біртегізде бірнеше бір-біріне тәуелсіз реакциялар жүретін процесс, ондағы әрбір реакция әсерлесуші массалар заңына бағынады.* Мысалы, қайтымды реакцияның жылдамдығы:



екі жылдамдықтың қосындысынан құралады, сондықтан:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 ab - k_2 mn.$$

Тепе-теңдік шартына сай $\frac{dm}{dt} = 0$ және $\frac{ab}{mn} = \frac{k_2}{k_1}$.

Бірақ (3) теңдеуге қатысты $\frac{ab}{mn} = K$ болады, сондықтан

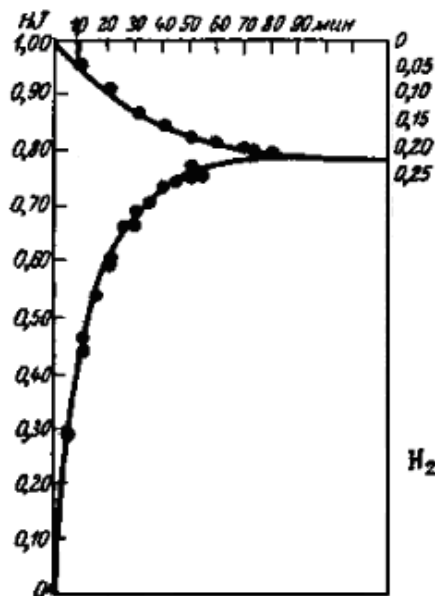
$$K = \frac{k_2}{k_1}, \quad (15)$$

яғни, *тепе-теңдік тұрақтысы K кері және тура реакциялардың жылдамдық тұрақтыларының қатынасы-на тең.*

Газдың қайтымды бимолекулалық реакцияларының қатарына йодты сутегінің түзілу және айырылу реакциясын жатқызуға болады:



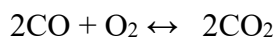
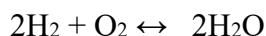
1 суретте осы реакцияның уақыт бойынша өтуі бейнеленген. Ол тәжірибе нәтижесінде алынған. Графикте екі қисық көрсетілген: жоғарғысы йодты сутектің ажырауына, төменгісі оның түзілуіне сәйкес келеді. Қос қисық та шектік мәндерінде ортақ шектік құрамға HJ ұмтылады, ол берілген температура үшін HJ тепе-тең құрамына сай.



1 сурет - $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ реакциясының уақыт бойынша өтуі;

Жоғарғы қисық – HJ айырылуы,
Төменгі қисық – HJ түзілуі.

Жану облысындағы қайтымды реакциялар – жану өнімдерінің диссоциация реакциялары. Қарапайым отындар үшін жану өнімдері бұл – төмендегі теңдеуге сәйкес түзілетін су буы мен көмірқышқылдары:

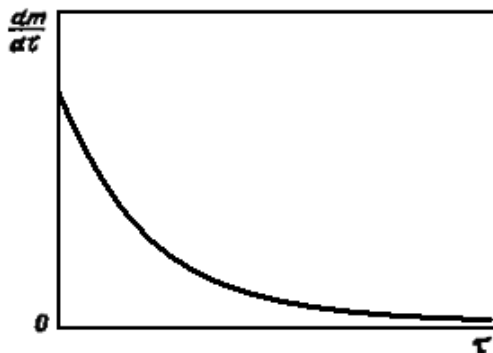


Мұндай реакциялар үшін тепе – теңдік тұрақтылары жеткілікті түрде жақсы өлшенген.

Бұл реакциялар тәжірибе барысында жоғары температураларда - 2000⁰С маңында қолданылады.

Біз қарастырып отырған реакцияларға ғана тән қасиеттерге (яғни, қарапайым типті реакциялар, олардың өтуі классикалық кинетика заңдарына бағынады) процестің изотермиялық ағыны барысында реакция жылдамдығының өзгеруінің арнайы заңы жатады.

Кез келген реттіліктегі қайтымды немесе қайтымсыз реакциялар үшін реакция жылдамдығы реакцияның өтуіне қатысты бастапқы заттардың концентрациясының кемуіне байланысты әрқашанда прогрессивті түрде кемиді. Реакцияның ең үлкен жылдамдығы уақыттың бастапқы мезетіне сәйкес келеді (2 сурет).



2 сурет – Реакция жылдамдығының уақытқа тәуелділігі

Бұл сурет реакцияның изотермиялық ағынына сәйкес келеді. Изотермиялық емес жағдайларда жоғарыдағы қисықтардың түрі өзгеріске ұшырайды. Бұл кезде реакция жылдамдығының температураға тәуелділігінің заңдылық-тары маңызды рөл атқарады.

Химиялық реакциялардың бірнеше саны ғана моно- және бимолекулалық типтегі қарапайым реакцияларға жатады. Жану реакциясы барысындағы химиялық ауысулар анағұрлым күрделі айналулар мен сан түрлі әдістер арқылы жүзеге асады. Бұған қарапайым химиялық теңдеуден көз жеткізуге болады. Бақыланатын реакциялардың күрделілігі мен өзіндік ерекшелігі жаңа типті кинетиканы – тізбектік және автокатализдік реакциялардың кинетикасын жасауға түрткі болды. Бұл жаңа типті реакцияларда негізгі орынды аралық ауысулардың өзіндік кинетикасы алады.

Ауысулардың күрделі болуы себепті реакция жылдамдығының берілген уақыт мезетінде әсер ететін бастапқы заттардың концентрациясына тәуелділігі мағынасындағы реакцияның қосынды сипаты қосынды химиялық теңдеуге ешқашанда сәйкес келмейді және ереже бойынша реакцияның бүтін санды ретін бермейді. Әрбір компонент бойынша рет бөлшектік болуы мүмкіндігі сияқты соңғы айтылған қасиет те бөлшектік болуы мүмкін.

$v_1 + v_2 + v_3 + \dots$ мәндерінің қосындысы ретінде анықталған рет қысымға қатысты дәреже көрсеткішіне сай анықталған ретпен сәйкес келмеуі мүмкін.

Осы жағдайлардың салдарынан реакция реті ұғымының ауқымын кеңейте түсуге тура келеді (дәлірек айтсақ, жалпы химиялық процесс ұғымының мағынасын). Ол үшін реакцияға

қатысатын бастапқы белсенді компоненттердің әрқайсысы бойынша бөлшектік реті бар реакцияны енгізу керек.

Бұл шарттың тәжірибелік мағынасы өте зор, өйткені, қандай да бір жану процесін қолдану барысында нәтижесінде жанудың жылдамдығы қосынды макроскопиялық немесе интегралдық динамикалық (кинетикалық) заңдылықтармен анықталады.

Реакция жылдамдығын қандай да бір тұрақтыны K шамасының берілген температурасында бастапқы заттардың әсерлесетін концентрациясының функциясына көбейтіндісі ретіндегі қарапайым елестетуге ұқсас жалпы жағдайда былай жазуға болады:

$$\frac{dm}{dt} = w = ka^{v_1} b^{v_2} c^{v_3} \dots \quad (17)$$

Мұндағы v_1, v_2, v_3, \dots бөлшектік сандар болуы мүмкін.

2.8 Реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі

Химиялық кинетиканың қалыптасуының шарықтау шегіне сәйкес жеткен маңызды жегістік реакция жылдамдығы тұрақтысының температуралық өзгерісі заңдарының, нақтырақ айтсақ, Аррениус заңының ашылуы болды. Тәжірибеге сүйеніп, реакция жылдамдықтары температураға қатысты едәуір артып отыратындығын айтуға болады.

Аррениус *тәжірибелік мәліметтер* негізінде (1989) реакция жылдамдығының тұрақтылары үшін жалпы жағдайда мына теңдік орындалатындығын тапты:

$$\frac{d}{dT} \ln k = \frac{E}{RT^2}, \quad (18)$$

мұндағы E шамасы *активация энергиясы* деп аталады, ал оның физикалық мағынасы төменде айтылатын болады.

Алдыңғы өрнекті айнымалыларды ажырату әдісінің көмегімен интегралдап, мынаны шығарып аламыз:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + const$$

Немесе

$$k = const e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (19)$$

Осындай түрдегі өрнекті *реакция жылдамдығы тұрақтысының температураға тәуелділігіне арналған Аррениус заңы* деп атаймыз.

Тәжірибе жүзінде Аррениус алған (18) теңдеу негізінен өзінің түрі бойынша теориялық есептеулер нәтижесінде Ван'т-Гофф тұжырымдаған (4) теңдеуге сәйкес келеді. Айырмашылығы – (4) теңдеудің құрамына реакцияның жылулық эффектісі Q кірсе, (18) өрнекке активация энергиясы E енеді. Осы екі теңдеуді, сонымен қатар тепе-теңдік тұрақтысы мен тура және кері реакциялардың жылдамдықтары арасындағы байланысты (15) қолдана отырып, Q мен E шамаларының өзара қалай байланысқандығын анықтауға болады. (4) өрнектен (15) теңдеуді ескере отырып, мына теңдеуге қол жеткіземіз:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln K &= \frac{d}{dT} \ln \frac{k_2}{k_1} = \\ &= \frac{d}{dT} \ln k_2 - \frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{Q}{RT^2} \end{aligned} \quad (20)$$

Осы жерден (18) өрнектен мынау шығады:

$$\frac{d}{dT} \ln k_2 = \frac{E_2}{RT^2}, \quad \frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2},$$

мұндағы E_1 – тура реакцияның активация энергиясы болса, E_2 – кері реакцияның активация энергиясы.

Сәкесінше,

$$\frac{d}{dT} \ln k_2 - \frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{E_2}{RT^2} - \frac{E_1}{RT^2} = \frac{E_2 - E_1}{RT^2}, \quad (21)$$

(20) және (21) өрнектердің сол жақ бөліктері тең болатындықтан сәйкесінше олардың оң жақ бөліктері де өзара тең болады:

$$\frac{Q}{RT^2} = \frac{E_2 - E_1}{RT^2},$$

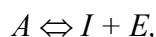
Осы жерден келесі теңдік шығады:

$$Q = E_2 - E_1,$$

Жоғарыдағы өрнек реакцияның жылулық эффектісі мен активация энергиясының арасындағы байланысты береді. Нақтырақ айтсақ, реакцияның жылулық эффектісі кері және тура реакциялардың активация энергияларының айырымына тең болады.

Егер $E_2 > E_1$, онда $Q > 0$ болады, сәйкесінше, реакция *экзотермиялық* деп аталады, яғни жылу бөлінеді; егер $E_2 < E_1$, онда $Q < 0$ болады, сәйкесінше реакция *эндотермиялық* болады, яғни жылу жұтылады.

Өз заңын негіздеу мақсатында Аррениустың алға тартқан теориялық тұжырымдары тепе-теңдікке бағытталған көзқараспен түсіндіріледі. Аррениус газ жүйесінде әрқашанда тепе-тең күйде реакцияға қабілетті ерекше молекулалардың бір үлесі болады деп есептейді және ол өзі «*белсенді*» деп атаған осы молекулалар ғана реакцияға қатыса алады. Белсенді молекулалардың түзілуінің жылулық эффектісі E шамасына тәуелді, сондықтан осындай түрдегі «реакцияны» мына түрде жазуға болады:



мұндағы A – белсенді молекулалар, ал I – инертті молекулалар. Әсерлесуші массалар заңы бойынша белсенді молекулалардың концентрациясын a^* арқылы, ал инертті молекулаларды i деп белгілеп, тепе-теңдік тұрақтысы K үшін келесі өрнекті жазамыз:

$$K = \frac{a^*}{i}.$$

K үшін

$$\frac{d}{dt} \ln K = \frac{E}{RT^2},$$

заңы орындалатындығын ескеріп, мына өрнекті жазамыз:

$$K = \text{conste}^{-\frac{E}{RT}}$$

Концентрация барлық жағдайда реакцияға қатысатын зат молекулаларының жалпы концентрациясымен сәйкес келеді (a^* шамасының ескерусіз аз екендігін назарға алып, Максвелл таралуын еске түсіріңіз). $T \rightarrow \infty$ болғандықтан барлық молекулалар белсенді болуы тиіс, осыған сәйкес $\text{const} = 1$. Онда зат молекулаларының жалпы концентрациясын a арқылы белгілеп, мына өрнекті шығарып аламыз:

$$a^* = Ki \approx Ka = a e^{-\frac{E}{RT}} \quad (22)$$

Осы жерден $e^{-\frac{E}{RT}}$ шамасының мағынасы көрініп-ақ тұр – ол реакцияға қабілетті молекулалардың жалпы санының ішіндегі молекулалар үлесін бейнелейді. Активизацияның энергетикалық шарттарымен байланысты E шамасын **активация энергиясы** деп атау бір ауыздан қабылданған.

2.9 Активация энергиясының реакцияның жылулық эффектісімен байланысы

Бұл нәтижелер активация процестерінің мүмкін боларлық теориялық түсіндірмесіне қатысты. Ендеше активация энергиясының реакция жылуымен байланысын кері реакция үшін стехиометриялық теңдеуі төмендегіше болатын қандай да бір жүйе мысалында бейнелеп көрейік:



Бұл A атомы BC молекуласымен соқтығысқанда бір B атомын жұлып, оны өзіне қосып алатындығын білдіреді. Q шамасы – осы реакцияның жылулық эффектісі. Осындай реакцияның нәтижесінде қайтадан қосатомды AB молекуласы және еркін C атомы пайда болады. Осы реакцияны энергетикалық жағынан қарастырайық.

Молекуланың энергиясы оның кинетикалық энергиясы E мен терістаңбаланған осы молекуладағы атомдардың байланыс энергиясынан D құралады. Осылайша кез келген молекуланың толық энергиясы $E - D$ шамасына тең болады. Біздің реакция үшін энергияның сақталу заңын қолданайық:

реакцияға дейін жүйенің энергиясы мынаған тең:

$$E_A + E_{BC} - D_{BC}$$

реакциядан кейін:

$$E_{AB} - D_{AB} + E_C$$

Сақталу заңы бойынша:

$$E_A + E_{BC} - D_{BC} = E_{AB} - D_{AB} + E_C$$

немесе

$$(E_C + E_{AB}) - (E_A + E_{BC}) = D_{AB} - D_{BC}$$

Теңдеудің сол жағында реакция өнімдері мен бастапқы молекулалардың кинетикалық энергияларының айырымы тұр. Ол оң шама болады, егер $D_{AB} > D_{BC}$, яғни орнықтылығы жоғары берік байланысқан молекула түзілгенде қосымша кинетикалық энергия пайда

болады. Осындай реакцияның нәтижесінде қоспа қызады, өйткені, қозғалыстағы бөлшектердің кинетикалық энергиясы температураның жоғарылауына эквивалентті.

Керісінше жағдайда, яғни бастапқыларға қарағанда құрамы сиретілген молекулалар пайда болғанда ($D_{AB} < D_{BC}$), бөлшектердің кинетикалық энергиясы кемиді, яғни жылу жұтылады.

Бастапқы және соңғы өнімдердің кинетикалық энергияларының айырымын **реакцияның жылулық эффектісі** Q деп атайды ($Q < 0$ – эндотермиялық реакциялар, $Q > 0$ – экзотермиялық реакциялар). Осыған байланысты (23) реакция теңдеуінде оң жақта Q қосылған.

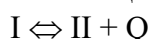
Келесі жағдайға назар аударайық. (23) теңдеу осындай түрдегі реакцияның болу мүмкіндігін дәлелдейді. Ал шындығында ол жүзеге асады ма? BC молекуласы A атомымен соқтығысқанда ыдырау үшін бастапқы $A+BC$ жүйесі B және C атомдарының арасындағы байланысты үзуге жетерліктей кинетикалық энергияның нақты қорына ие болуы тиіс.

Алайда, реакцияның бірінші сатысында үш A , B , C еркін атомдары түзілетіндей осы кинетикалық энергия байланыс энергиясынан D_{BC} көп болуы тиіс деген сөз емес. Өйткені, реакция біз ойлағандай жүзеге аспауы мүмкін: реакцияның қос сатысы да – BC молекуласының ыдырауы мен AB молекуласының түзілуі бірмезгілде өтеді. B атомы C атомынан алшақтап (бұл кезде энергия шығындалады), бірмезгілде A молекуласына жақындай түседі (энергия бөлінеді). B атомының C атомынан A атомына берілуі барысында реакцияның басталуына қажетті бастапқы жүйенің кинетикалық энергиясы D_{BC} – дан кіші болуы мүмкін. Егер реакция тізбектей өтетін болса (алдымен BC молекуласы ыдырап, содан соң AB молекуласы пайда болады), онда бастапқы жүйенің $BC+A$ кинетикалық энергиясы D_{BC} шамасынан кем болмауы тиіс.

*Химиялық ауысудың орындалуына жұмсалатын соқтығысатын бөлшектер (бимолекулалық реакция) немесе шашырайтын бөлшек (мономолекулалық реакция) ие болатын ең аз шектен тыс энергияны **активация энергиясы** деп атаймыз.*

Қазіргі заманғы көзқарастарға сай активация энергиясы мен реакцияның жылулық эффектісінің арасындағы байланысты «энергетикалық тосқауыл» түсінігі негізінде бейнелеуге болады.

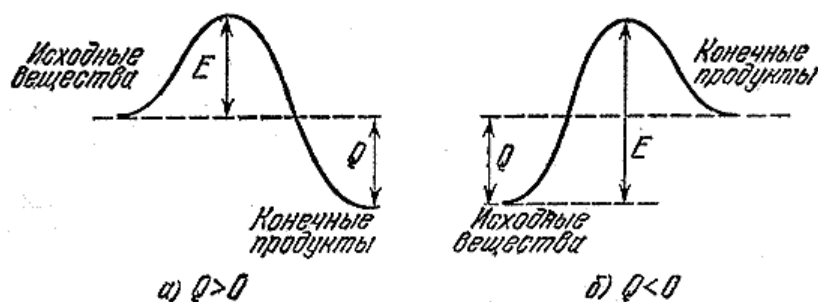
Кері реакцияның стехиометриялық теңдеуіне сәйкес келетін қандай да бір жүйенің екі энергетикалық I және II деңгейлерін алайық:



I күйден II күйге солдан оңға қарай өту E_1 энергияның алғашқы шығынында жүзеге аса алады; $II \rightarrow I$ кері ауысу сәйкесінше E_2 энергия жұмсалғанда болады (3 сурет). Реакция жүргенде нәтижесінде мынадай мөлшердегі энергия бөлінеді ($I \rightarrow II$) немесе жұтылады ($II \rightarrow I$):

$$Q = E_2 - E_1.$$

Потенциалдық тосқауылдың биіктігі E химиялық реакция жүруге қажетті жүйе ие болатын кинетикалық энергияның минимал мәніне тең болады. E шамасы активация энергиясы деп аталады, өйткені, энергиялары активация энергиясынан кем емес бөлшектер ғана химиялық белсенді болады.



3 сурет – Экзотермиялық (а) және эндотермиялық (б) реакциялар кезіндегі жүйенің бір күйден екінші күйге өтуі

Осылайша химиялық реакция қосынды кинетикалық энергиясы активация энергиясынан көп немесе оған тең атомдар немесе молекулалар арасында ғана өтеді. Сондықтан газдағы қозғалып бара жатқан бөлшектердің энергия (жылдамдық) бойынша таралуын білу маңызды.

2.10 Аррениус заңының молекулалық-кинетикалық негізделуі

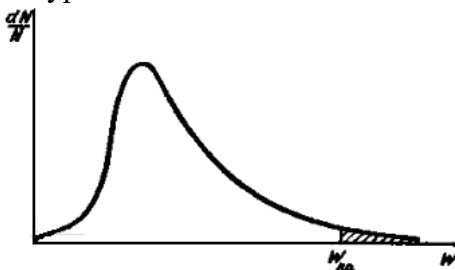
Белгілі бір температураға дейін қыздырылған газда молекулалардың барлығы бірдей жылдамдықпен қозғалмайды. Әрбір температурада газда молекулалардың үздіксіз соқтығысы мен олардың арасындағы энергия алмасуына қарамастан әрбір энергия интервалында энергияға ие молекулалардың үлесі өзгеріссіз қалатын тепе – тең күй орнайды. Бұл үлес Максвелл үлестірілуімен анықталады:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{\mu} \right)^{3/2}} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} dv, \quad (24)$$

Бұл қатынас v - дан $v+dv$ – ға дейінгі жылдамдықтарға ие (модуль бойынша) dN молекулалар санының молекулалардың жалпы санына N қатынасын береді. Мұндағы k -

Больцман тұрақтысы ($k = \frac{R}{N_A}$, N_A – Авогадро саны).

Бұл таралу сапалы түрде 4 суретте жақсы бейнеленген.



4 сурет – Максвелл үлестірілуінің қисығы

Ең ықтимал жылдамдық мына теңдеуден анықталады:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$$

Егер өлшемсіз жылдамдықты енгізетін болсақ $u = \frac{v}{v_0}$, онда (24) теңдеу мына түрде

болады:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4v_0^2 u^2}{\sqrt{\pi} v_0^3} e^{-u^2} v_0 du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du$$

Бізді жылдамдықтары қандай да бір критикалық шамадан u' асатын «жылдам», реакцияға қабілетті молекулалар ғана қызықтырады. Осындай молекулалардың саны қанша? Шындығында олардың саны графиктегі штрихталған ауданға тең болады:

$$\frac{N_a}{N} = \int_{u'}^{\infty} \frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{u'}^{\infty} e^{-u^2} u^2 du$$

Осы интегралды есептеп табу қиынға соғады, бірақ, $u' \gg 1$ екендігін ескере отырып, оның жуықталған мәнін жазуға болады:

$$\left. \frac{N_a}{N} \right|_{u' \gg 1} \approx 1,128 u e^{-u^2}$$

Шынымен-ақ, егер N_a/N шамасынан u бойынша туынды алатын болсақ, онда мынаған қол жеткіземіз:

$$-\frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \approx 1,128 e^{-u^2} (1 - 2u^2).$$

u шамасының үлкен мәндерінде ($u \geq u'$) оң жақтағы бірді ескермеуге болады, сонда осы теңдеу теңбе-теңдікке айналады.

Яғни, реакцияға қабілетті молекулалардың саны (үлесі) мына өрнекпен анықталады:

$$\frac{N_a}{N} \approx 1,128 u e^{-u^2} = 1,128 \frac{v}{\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}.$$

$\frac{\mu v^2}{2}$ шамасы бір молекуланың кинетикалық энергиясын береді, ал $\frac{\mu N_a v^2}{2} \equiv E_k$ - бір моль газдың кинетикалық энергиясы, сонда:

$$\frac{N_a}{N} \approx 1,128 \sqrt{\frac{E_k}{RT}} e^{-\frac{E_k}{2kT}}. \quad (25)$$

Алынған өрнектің оң жақ бөлігі E_k шамасынан артық кинетикалық энергияға ие молекулалардың үлесін сипаттайды. Егер молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының кинетикалық энергиясы ғана реакцияны белсенді қалыпқа келтіретін энергия болады деп есептесек, онда түрі бойынша Аррениустың эмпирикалық заңына ұқсас алынған өрнегіміз белсенді молекулалар түсінігіне физикалық мағына беріп, осы заңды таза физикалық тұрғыдан түсіндіреді.

Реакцияның өту сипатының молекулалық-кинетикалық түсіндірмесін тікелей бимолекулалық реакцияларға қолдануға болады. Әрбір әсерлесетін A және B газдар үшін берілген шамалардан артық энергияға ие молекулалардың саны үшін өрнектер жазуға болады:

$$a' = a \cdot 1,128 \sqrt{\frac{E_a}{RT}} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad b' = b \cdot 1,128 \sqrt{\frac{E_b}{RT}} e^{-\frac{E_b}{RT}},$$

$$\sqrt{\frac{E_a}{RT}}, \sqrt{\frac{E_b}{RT}} - \text{тұрақтылар деп санауға болады.}$$

Егер реакцияның жылдамдығы белсенді молекулалардың өзара соқтығыс санына тең болса, яғни $w = z' \frac{1}{M^3 C}$ және $z' = \pi r^2 \sqrt{v_a^2 + v_b^2} a' b'$ болатындықтан мынадай теңдеуді аламыз:

$$w = \pi r^2 \sqrt{v_a^2 + v_b^2} \cdot 1,128 \sqrt{\frac{E_a E_b}{R^2 T^2}} a b e^{-\frac{E_a + E_b}{RT}},$$

мұндағы r - соқтығысатын әртекті молекулалардың әсерлесу радиустарының қосындысы, v_a және v_b - осы молекулалардың орташа жылулық жылдамдықтары.

Мынадай белгілеу енгізейік:

$$1,128 \pi r^2 \sqrt{v_a^2 + v_b^2} \sqrt{\frac{E_a E_b}{R^2 T^2}} \equiv k_0,$$

сонда мынаны аламыз:

$$w = k_0 a b e^{-\frac{E}{RT}} \quad (26)$$

Мұндағы $k_0 a b$ - бірлік көлемде бірлік уақыттағы соқтығыстар саны, ал E - екі соқтығысатын молекулалардың кинетикалық энергияларының қосындысы. Соңғы жағдайға қатысты бимолекулалық реакцияның активация энергиясы екі соқтығысқан молекуланың кинетикалық энергияларының қосындысынан тұрады. Реакция жүру үшін осы қосынды осы реакцияға тән белгілі бір сипаттық шамаға тең болуы тиіс.

(26) өрнек көрсеткендей, A және B заттарының соқтығысатын молекулаларының жалпы санының ішінде реакцияға олардың болмашы ғана үлесі қатысады және соқтығысу кезінде қосынды кинетикалық энергиясы қандай да бір критикалық шамадан E артық болатын молекулалар ғана реакцияға қатысады. Осындай түсіндірмеге сай E шамасы нәтижесінде тек жылулық сипатқа ие болып қалады. Активация көзі ретінде ретсіз жылулық қозғалысты аламыз. Онда үздіксіз түрде Максвелдің үлестірілу заңы орындалады. E шамасынан артық кинетикалық энергияға ие молекулалардың саны осы энергия мәні жүйедегі молекулалардың орташа энергиясынан артық болған сайын кемиді және жүйенің температурасы артқан сайын артады.

Алынған нәтижелер толықтай қатаң емес. Максвелдің таралу заңына сай газ жүйесінде молекулалардың серпімді соқтығыстары болады. Жүйеде химиялық процестердің болуы, алайда, соқтығыстардың серпімді болмайтындығына нұсқайды. Молекулалар соқтығысу арқылы жұптарға бірігеді, содан соң немесе қайтадан айырылады немесе тығыз байланысқа түседі. Молекулалар мен атомдардың сонымен қатар айналмалы және тербелмелі қозғалыстары да, сонымен бірге молекулалардың өз ішінде күрделі энергетикалық өзгерістер де болуы мүмкін. Осындай өзгерістердің нәтижесінде немесе, керісінше, реакция

барысындағы бөлінуге қатысты молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының энергиясы ішкі молекулалық энергияға айналуы мүмкін. Барлық жағдайда жүйеде серпімді соқтығыстар мүлде болмайды деп айту қате. Дегенмен де тәжірибе көрсеткендей, реакциялардың көпшілігі Аррениус заңына жақсы бағынады, тіпті, осы реакциялар қарпайым болмаса да, бөлшектік ретке ие болса да және т.б. Неліктен реакцияның бөлшектік реті болатындығын біз кейінірек талқылайтын боламыз. Ал қазір Аррениус заңының орынды екендігін жақсы дәлелдейтін бір әдіске көңіл бөлейік.

Реакция жылдамдықтары тұрақтыларының температураға тәуелділігі үшін Аррениус заңының растығын тексерудің ең қарапайым мысалын мына түрде көрсетуге болады:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (27)$$

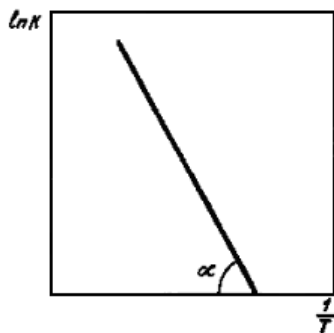
Және k_0 мен E шамаларын анықтау үшін тәжірибелік нәтижелерді $\ln k$ және $1/T$ жүйесінде көрсету керек. Шынында да, (27) өрнекті логарифмдейік:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Бұл - бұрыштық коэффициенті $\operatorname{tg} \alpha = E/R$ болатын $\ln k$ және $1/T$ координаталарындағы түзу сызықтың теңдеуі (5 сурет). Осыдан:

$$E = R \operatorname{tg} \alpha \text{ Дж/моль}$$

k_0 шамасының мәні $\ln k$ өсін қиып өтетін түзу кесіндісінің шамасынан анықталады.



5 сурет – Реакция жылдамдығы k тұрақтысының температураға тәуелділігі

Бақылау сұрақтары:

1. Реакцияның мольдік коэффициенттері нені көрсетеді? Реакцияның жылулық эффектісі дегеніміз не? Стехиометрия шарттарын атаңыз.
2. Өсерлесуші массалар заңы қалай тұжырымдалады?
3. Химиялық реакцияның жылдамдығы қалай анықталады?
4. Реакцияның реті неге тең?
5. Реакция жылдамдығы қысымға қалай тәуелді?
6. Реакция жылдамдығының тұрақтысы үшін Аррениус заңын жазыңыз.
7. Реакцияның жылулық эффектісі мен реакцияның активация энергиясы өзара қалай байланысқан?

2.11 Тізбекті реакциялар

2.11.1 Тармақталмаған тізбекті реакциялар

Тәжірибе өзінің дамуы үшін алдын – ала айтарлықтай қыздыруды қажет етпейтін химиялық реакциялардың болатындығын көрсетті. Бұл реакциялар кенеттен пайда болады, төменгі температураларда изотермиялық сипатта өтеді және осыған қоса едәуір үлкен жылдамдықтарымен ерекшеленеді. Осындай реакциялардың қатарына, мысалы, эфирдің, фосфордың және түрлі көмірсутектердің буларының төменгі температураларда тотығуы барысындағы суық жалын құбылысын жатқызуға болады.

Химиялық процестердің өзге ерекше қасиеттерінің арасынан төмендегідей қасиеттер де табылды:

- қоспалардың шексіз аз мөлшерінің күшті тежелу немесе үдетілу құбылысы;
- реакцияның соңғы өнімдерінің реакциясына үдетудің әсер ету құбылысы;
- фотохимиялық реакциялар құбылысы, әсіресе, жарылыс типіндегі фотохимиялық

реакциялар, мысалы, мына реакция: $H_2 + Cl_2$.

Осы құбылыстардың барлығы дерлік көрсеткендей, осындай жағдайда активация термиялық активацияның қарапайым механизмі арқылы жүзеге аса алмайды екен. Бұл қарапайым әдіс белсенді молекулалар жылулық қозғалыс арқылы келеді, ал олардың саны Максвелл заңымен анықталады деп тұжырымдайды. Дегенмен де активацияның өзге себебі мен көзі бар екен. Ол реакция барысында пайда болып, әсерлесетін жүйені алдын-ала қыздыруды талап етпеген.

Осы көзқарас тұрғысынан реакциялардың кинетикасын жасау жаңа типті кинетиканың – тізбекті реакциялар мен автокатализдің кинетикасының тууына себеп болды.

Молекулалардың белсенділігі Максвелл үлесуінің «соңында» жүретін энергияға бай бөлшектердің есебінен ғана артып қоймайды екен. Осындай үлесу оларға жарық энергиясын беру арқылы да жүзеге асырылады екен. Молекула жұтқан жарықтың әрбір кванты оған өзінің энергиясын $h\nu$ береді. Егер кванттың энергиясы жеткілікті болса (бұл оның жиілігімен анықталады), онда молекуланың белсенділігі артып, ол реакцияға түседі. Осындай жағдайда біз термиялық емес, фотохимиялық реакция жөнінде сөз қозғаймыз. Осылайша, әрбір квант бір ауысу көрінісін береді немесе көпшілік жағдайда айтылатындай, осы кездегі кванттық шығарылу бірге тең.

Алайда, бұл әрқашанда орындала бермейді. Энергияның әр түрлі шығыны салдарынан кванттық шығарылу бірден кіші болуы да мүмкін.

1913 жылы Боденштейн газ тәрізді хлор мен сутегіден хлорсутектің түзілу реакциясының кванттық шығуын зерттей отырып, кенеттен қызықты жағдайды көзі шалады. Осы кезде кванттық шығу 10^5 мәніне жетіп, одан асып та кеткен. Басқаша айтқанда, бір кванттың жұтылуы нәтижесінде жүз мыңдаған өнім молекулаларын - хлорсутекті беретін жүз мыңдаған реакциялар пайда болады екен. Осы ашылудан көрініп тұрғанындай, жарық арқылы қоздырылған Cl_2 молекуласы H_2 әсерлескеннен соң ендігі кезекте жарықтың қатысуынсыз-ақ өтетін ауысулардың ұзын тізбегі пайда болған. Осы жерден алғаш рет «тізбекті реакция» термині де дүниеге келген. Бірақ, бұл қалай болғаны?

$H_2 + Cl_2$ қарапайым реакциясы $H_2 + J_2$ реакциясына ұқсас бимолекулалық механизм бойынша жүруі тиіс еді және осы реакциялардың жылдамдықтары жуық болуы керек еді. Шындығында бірінші реакцияның жылдамдығы екіншісінен бірнеше мыңға көп болады. Реакцияға қажетті атомдық хлор жарық кванты жұтылғанда немесе температураны жоғарылатқанда хлор молекулаларының диссоциациясы нәтижесінде және осы хлор

молекулалары кез келген жеткілікті түрде жылдам М молекуласымен соқтығысқанда оңай түзіледі:



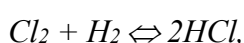
немесе



Содан соң атомдық хлор сутегі молекуласымен мына реакция арқылы оңай әсерлеседі:



Осы процестің активация энергиясы көп емес, 24000 Дж/моль шамасындай, сондықтан ол әдеттегі реакцияға қарағанда жылдам жүреді:



бұл қарапайым реакция үшін $E \approx 16000$ Дж/моль.

Хлор атомдарының концентрациясы айтарлықтай үлкен болмағандықтан, ал (30) реакцияның активация энергиясы 24000 Дж/моль болатындықтан, атомдық хлор тез шығындылып кетуі тиіс еді. Бұған, алайда, келесі реакциялар кедергі жасайды, олар бұдан үлкен жылдамдықпен жүреді, нәтижесінде қайтадан хлор атомы түзіледі:



және реакция Cl атомының тұрақты және аз мөлшерінде жалғаса береді. Осындай механизмнің арқасында реакция өте үлкен жылдамдықпен өтеді. Әрбір жеке элементар реакцияның нәтижесінде HCl молекуласы түзіледі және H немесе Cl еркін атомы қайта пайда болады. $Cl + Cl = Cl_2$ немесе $H + Cl = HCl$ қосылысының немесе қабырғамен әсерлесудің нәтижесінде тізбек үзілмегенше процесс жалғаса береді.

Аралық реакция өнімдері – соңғы өнімнің HCl түзілуін жеделдететін және катализаторлардың рөлін атқаратын хлор мен сутегі атомдары **белсенді орталықтар** деп аталады.

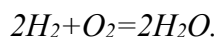
Осы тізбекті процесті қарастыра отырып, оның өтуі барысында белсенді орталықтардың саны өзгермей, тұрақты болып қалатындығына көз жеткізуге болады. *Белсенді орталықтардың концентрациясы тұрақты болып қалатын тізбекті механизм бойынша жүретін химиялық реакцияларды тармақталмаған тізбекті реакциялар деп атаймыз.*

Белсенді орталықтар реакция барысында пайда болатындықтан және катализаторлардың рөлін атқаратындықтан мұндай химиялық реакцияларды **автокатализдік реакциялар** деп атайды.

2.11.2 Тармақталған тізбекті реакциялар

Алайда, тізбекті реакция басқаша сипатта да өтуі мүмкін: онда әрбір цикл немесе әрбір элементар реакция бір белсенді бөлшектен артық беріп отырады. Бұл кезде белсенді орталықтардың саны уақыт бойынша үздіксіз және өздігінен артатын болады, ал оған қоса реакцияның жылдамдығы да арта түседі; процесс көшкін сияқты өздігінен үдетілетін болады. Осы жағдайға сәйкес процесс айтарлықтай тұрақсыз болып, өздігінен болмашы өзгерістерден өте күшті әсерлесуге ауыса алатын болады. Осындай текті құбылыстар жарылыс процестеріне тән. *Реакциялардың белсенді орталықтарының үдемелі түрде артуына қатысты тізбекті реакциялар тармақталған тізбекті реакциялар деп аталады.*

Мұндай реакцияларға мысал ретінде кеңінен танымал сутегінің оттегімен қосылысу реакциясын келтіруге болады:

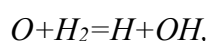
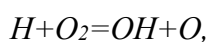
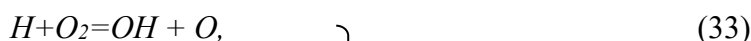


Процестің нақты жүру жолы үшмолекулалық реакцияға сәйкес келетін жоғарыдағы теңдеуге бағынбайды. Реакцияның өтуінің ең ықтимал сызбасы мынадай болады.

Бастапқы процесс



Бұл қарапайым термиялық диссоциация процесі. Бұдан әрі қарай жеке элементар реакциялар өріс алады:



(35) реакция (33) және (34) өрнектердің салдары болып табылады және сәйкесінше екі пайда болған OH радикалдарына қатысты екі рет жүреді. (35) реакциядан соң қайтадан (33), (34) және екі еселенген (35) реакциялары кезегімен жүзеге асады және т.б. Бұл кезде сутегі атомдарының саны үдемелі түрде артады, сонымен қатар жалпы реакция циклы да үдей түседі.

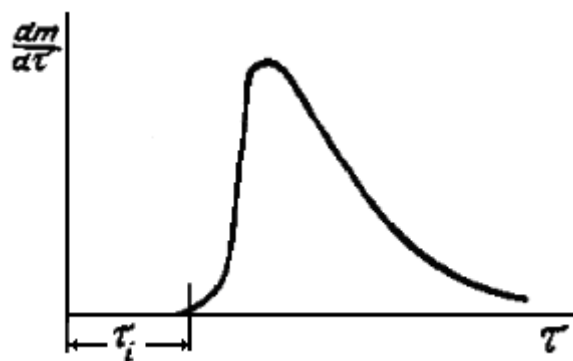
Реакция айтарлықтай байқалатын атмосфералық сутегінің құрамын анықтау үшін белгілі бір уақыт қажет. Осы уақытты реакцияның индукциялық периоды деп атаймыз.

Осылайша алдында қарастырып кеткен қарапайым болсын, тізбекті (тармақталған) болсын барлық реакцияларға қарағанда берілген жағдайда алдымен реакция байқаусыз жүреді, содан соң ол өздігінен жылдамдықтың үлкен, бірақ шекті мәндеріне дейін артады және тек осыдан кейін әсерлесетін заттардың шығындалу салдарынан түсе бастайды.

6 суретте реакция жылдамдығының уақытқа тәуелділігі берілген, τ – индукция уақыты. Сутегі H атомдарының концентрациясының шексіз артуына олардың жойылу процесі кедергі болады: бұл процесс көптеген себептерден болуы мүмкін, бірақ, негізінен мынадай түрдегі реакциядан соң орын алуы ықтимал:



Және (32) кері реакция – сутегі атомдарының молекулаларға рекомбинациясы нәтижесінде де орындалады.



6 сурет – Реакция жылдамдығының уақыт бойынша өзгерісі; τ - индукциялық период

Атомдық сутегінің мөлшері айтарлықтай болған уақытта оның әрі қарай дамуы тоқтайды және реакция стационар қалыпқа келуі тиіс. Бірмезгілде өзге аралық өнімдердің O және OH де мөлшерінің артуы тежеледі.

Шын мәнінде жылдам артудан кейінгі реакция жылдамдығы тұрақты болып қалмайды, өйткені, әсерлесетін заттардың мөлшері үздіксіз кемиді және сәйкесінше жүйедегі белсенді орталықтардың да саны азаяды. Бұл кему жүреді, алайда, процестің басындағы орталықтардың жинақталуына қарағанда баяуырақ болады, ол олардың саны әсерлесуші жүйедегі жанармайдың мөлшерімен сәйкес болады; берілген жағдайда мұндай жанармайлар – сутегі мен оттегі.

Жоғарыда келтірілген реакцияның уақыт бойынша жүруіне қатысты тұжырымдар изотермиялық реакцияларға тән болатын. Егер реакция барысында температура артатын болса, процестің барысы күрделене түседі және төменде көрсетілетіндей, реакцияның өздігінен үдетілу құбылысы мен жарылыс эффектісі қарапайым Ван’т-Гофф кинетикасында да орын алады.

Бағалы реакциялар теориясын жасау мен оны өңдеу мәртебесі Н.Н. Семенов пен оның әріптестерінің еншісіне бұйырғандығын айта кеткен жөн. 1927 жылдың өзінде Семенов алғаш рет бағалы ауысулар туралы көзқарастарын жанудың практикасы мен теориясындағы маңызды құбылыс – тұтануға орынды пайдалана білді.

2.11.3 Күрделі реакциялардың қосынды кинетикасы

Жағу мен осы процесті есептеу практикасы үшін химиялық процестің қосынды немесе қорытынды кинетикалық теңдеуін білу маңызды, яғни реакция жылдамдығының эффективті тұрақтысын (оның температураға тәуелділігін) және реакцияға қатысатын бастапқы заттардың әрқайсысы үшін процес ретін білу аса қажет.

Тізбекті реакцияларды есептеу мысалдары көрсеткендей, кемінде бір тармақталған тізбегі бар реакцияның қосынды жылдамдығы қарапайым кинетикалық теңдеу арқылы бейнеленеді.

Нәтижесінде тек осы эффективті кинетикалық заңдылықтар жану физикасының негізін құрайтын физикалық және химиялық факторлардың өзара әсерлесуінің күрделі процестерінде ескерілуі тиіс, өйткені, тек осы қосынды жылдамдық арқылы реакция өнімдерінің шығуы мен оларға қатысты жылудың бөлінуі анықталады.

Осылайша келешекте реакция жылдамдығын төмендегідей түрде сипаттайтын жуықталған эмпирикалық теңдеулерді өте жиі қолданатын боламыз:

$$W = W_T(T)W_C(C) = -dc/dt, \quad (36)$$

$$W_T = k(T) = k_0 e^{-E/RT}. \quad (37)$$

Бірінші жуықтаудағы k_0 температураға байланысты емес деп есептеледі.

Жоғарыда біз k_0 және E шамаларының мағыналары туралы айтқан болатынбыз (k_0 соқтығыстар санын қамтамасыз етсе, E – соқтығысудың эффективтілігін – реакцияның жүруін қамтамасыз ететін молекулалардың энергиясының минимал мәні). Алайда, келешекте біз оларды реакция жылдамдығының қосындысының температураға тәуелділігін жуықталған түрде сипаттайтын қандай да бір келтірілген эмпирикалық тұрақтылар ретінде қарастыратын боламыз.

Осы тәуелділіктің мөлшерлік сипатына тоқталып өтсек. Қарапайым химиялық реакциялар үшін активация энергиясының әдеттегі мәндерінде (жуықтап алғанда $8 \cdot 10^4 \div 16 \cdot 10^4$ кДж/моль) температураның реакция жылдамдығына оқыс әсерін төмендегі 1 кестеден көруге болады:

1 кесте

Әр түрлі температуралар үшін активация энергиясының мәндері

| Температура T, K | $k/k_0 = e^{-E/RT}$ шамасының мәні | | | |
|--------------------|------------------------------------|----------------|------------------------------|-------------------|
| | $E = 8 \cdot 10^4$ кДж/моль | | $E = 16 \cdot 10^4$ кДж/моль | |
| 500 | $2 \cdot 10^{-9}$ | 1 | $4 \cdot 10^{-18}$ | 1 |
| 1000 | $4 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^4$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^8$ |
| 2000 | $6 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^6$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{13}$ |

Кестеден көрініп тұрғанындай, $E = 8 \cdot 10^4$ кДж/моль мәнінде және 500 К-нен 1000 К-ге өткенде температураның екі есеге дейін артуының салдарынан $e^{-\frac{E}{RT}}$ функциясы 20 мыңға дейін ұлғаяды және $E = 16 \cdot 10^4$ кДж/моль мәнінде және дәл осындай температура мәндерінде 500 млн. дейін артады. Температура дәл осылай артқанда (1000 К-нен 2000 К-ге дейін) реакция жылдамдығы тұрақтысы $k(T)$ активация энергиясының бірінші мәнінде 150 ретке және екінші мәнінде 20 мыңға дейін артады. Көрсетілген мысалдан температураның химиялық реакцияның жылдамдығына әсерінің үлкен екендігін байқауға болады. Сонымен бірге ол мөлшерлік есептеулерде экспоненталық тәуелділіктерге (егер олар $e^{-\frac{E}{RT}}$ функциясына көбейткіш болып енгізілсе) қарағанда әлсіз тәуелділіктерді (дәрежелік) ескермеуге болатындығын аңғартады.

Кестеден көрініп тұрғанындай, абсолют температура артқан сайын $e^{-\frac{E}{RT}}$ факторының реакция жылдамдығына әсері азая түседі.

Реакция жылдамдығының концентрацияға тәуелділігіне қысқаша тоқталып өтейік. Ең қарапайым реакциялар үшін (36) теңдеудегі $W_C(c)$ функцияны ресми кинетикаға сай бастапқы заттардың концентрациясына дәрежелік тәуелділік ретінде бейнелеуге болады.

Ертеректе айтып кеткеніміздей, ν -нші ретті реакция үшін ($\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$ - стехиометриялық коэффициенттер) $W_C(c) = c_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2} c_C^{\nu_3} \dots$ болады. Алайда, қоспадағы заттар өзара стехиометриялық қатынаста болса, онда $c_A \sim c_B \sim c_C \dots$ болады, сәйкесінше, $W_C(c) \approx c^\nu$, мұндағы ν – реакцияның келтірілген реті.

Біз болашақта қарапайым түрінде ($\nu = 1$) қолданатын

$$W_C(c) \approx c^\nu, \quad (38)$$

теңдеуі химиялық реакцияның нақты механизмін суреттей алмайды. Ол, дегенмен де, барлық қарапайым химиялық реакциялардың жалпылама және айтарлықтай маңызды қасиетін – тұрақты температура кезінде бастапқы өнімнің толықтай жану дәрежесіне қарай реакция

жылдамдығының және осыдан әсерлесетін молекулалар арасындағы соқтығыс ықтималдылығының кемуін көрсетеді. Оны мына өрнектен анық байқауға болады:

$$W = k_0 c e^{-\frac{E}{RT}} \quad (39)$$

(38) өрнектен сонымен қатар бастапқы қоспаның жану дәрежесін ескергенде соңғы сатыда реакция жылдамдығы шектерінде – бастапқы өнімдердің толығымен жоқ болуында нөлге ұмтыла отырып, кемиді. Дәл осы қасиет жанудың жылулық режимін зерттеу барысында маңызды болмақ.

Жану процесінің жылулық режимін зерттеуге арналған негізгі қасиеттерді сипаттайтын реакция жылдамдығының (36)-(38) өрнектерін ескере отырып, былайша жазамыз:

$$W = k_0 c^{\nu} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (40)$$

Және $\nu = 1$ жағдай үшін сапалы есептеулер жүргізу үшін қарапайым және сондықтан қолайлы теңдеуді (39) өрнек түрінде жазамыз.

Тұтанудың қалыпты жағдайында, яғни бастапқы температура айтарлықтай үлкен болмағанда және әсерлесетін заттардың концентрациялары максимал мәнге ие болғанда адиабаттық реакция әрқашанда жарылыстық сипатқа ие болады. Осы көзқарас тұрғысынан адиабаттық реакция бастапқыда қаншалықты баяу болғанымен белгілі бір уақыт мезетінен бастап едәуір байқала бастайды.

Адиабаттық реакциялардың біз қарастырған қызықты қасиеттері жануға тікелей қатысты, өйткені, осы процесс үшін негізгі шарт бұл ауысулардың үлкен экзотермдігі және әсерлесетін жүйенің өздігінен күшті қыздырылуы болады. Алайда, нақты жағдайда әрқашанда жылу берілудің дәрежесін ескеріп отырған дұрыс.

Бақылау сұрақтары:

1. Қандай реакциялар тізбекті деп аталады?
2. Тармақталған тізбекті реакциялар дегеніміз не? Олардың тармақталмаған тізбекті реакциялардан айырмашылығы неде?
3. Автокатализдік тізбекті реакциялар дегеніміз не?
4. Реакцияның индукциялық периоды деп нені айтамыз?
5. Уақыт бойынша реакция жылдамдығы қалай өзгереді?