**Дәріс 6. Химиялық кинетика негіздері және химиялық тепе-теңдік.**

**Химиялық кинетика- *химиялық процестердің жылдамдығы мен механизмдерін, сонымен қатар олардың әртүрлі факторларға тәуелділігін зерттейтін химия саласы.***

Химиялық реакциялардың кинетикасын зерттеу химиялық процестердің механизмдерін анықтауға да, оларды практикалық жүзеге асыруда химиялық процестерді басқаруға да мүмкіндік береді.

Кез келген химиялық процесс әрекеттесуші заттардың реакция өнімдеріне айналуы болып табылады:

әрекеттесуші заттар → өтпелі күй → реакция өнімдері.

**Реагенттер *(бастапқы заттар)***- химиялық әрекеттесу процесіне түсетін заттар.

**реакция өнімдері**- химиялық түрлену процесінің соңында түзілетін заттар. Қайтымды процестерде тура реакцияның өнімдері кері реакцияның реагенттері болып табылады.

**қайтымсыз реакциялар**- берілген шарттарда дерлік бір бағытта жүретін реакциялар (→ белгісімен белгіленеді).

Мысалға:

CaCO 3 → CaO + CO 2

**Қайтымды реакциялар**- бір мезгілде екі қарама-қарсы бағытта жүретін реакциялар (таңбамен белгіленеді).

**өтпелі күй *(белсендірілген кешен)***- бұл бастапқы материалдар (реагенттер) мен реакция өнімдері арасындағы аралық болатын химиялық жүйенің күйі. Бұл күйде ескі химиялық байланыстар үзіліп, жаңа химиялық байланыстар пайда болады. Әрі қарай белсендірілген кешен реакция өнімдеріне айналады.

Көптеген химиялық реакциялар ***кешен***деп аталатын бірнеше кезеңнен тұрады ***элементар реакциялар***.

**элементар реакция**- химиялық байланыстың түзілу немесе үзілуінің жалғыз актісі. Химиялық реакцияны құрайтын элементар реакциялар жиынтығын анықтайды ***химиялық реакцияның механизмі.***

Химиялық реакция теңдеуі әдетте жүйенің бастапқы күйін (бастапқы заттар) және оның соңғы күйін (реакция өнімдері) көрсетеді. Сонымен қатар, химиялық реакцияның нақты механизмі айтарлықтай күрделі болуы мүмкін және бірқатар элементар реакцияларды қамтиды. ***Күрделі химиялық реакциялар* *қайтымды, параллельді, тізбекті***және басқа көп сатылы реакциялар **(*тізбекті реакциялар* *, біріктірілген реакциялар* *т.б.).***

Егер химиялық реакцияның әртүрлі сатыларының жылдамдықтары айтарлықтай ерекшеленетін болса, онда тұтастай алғанда күрделі реакцияның жылдамдығы оның ең баяу сатысының жылдамдығымен анықталады. Бұл кезең (элементарлы реакция) деп аталады **шектеу кезеңі**.

Әрекеттесуші заттардың фазалық күйіне байланысты химиялық реакциялардың екі түрі бар: **біртекті**және **гетерогенді**.

**фазасы**Жүйенің басқа бөліктерінен физикалық және химиялық қасиеттерімен ерекшеленетін және олардан интерфейс арқылы бөлінген жүйе бөлігі деп аталады. Бір фазалы жүйелер деп аталады **біртекті жүйелер**, бірнеше кезеңнен – **гетерогенді**. Біртекті жүйенің мысалы ретінде бір газ фазасында болатын заттардың (азот, оттегі және т.б.) қоспасы болып табылатын ауаны келтіруге болады. Судағы (сұйықтықтағы) бордың (қатты) суспензиясы гетерогенді екі фазалы жүйенің мысалы болып табылады.

Осыған сәйкес әрекеттесетін заттар бір фазада болатын реакциялар деп аталады **біртекті реакциялар***.*Мұндай реакциялардағы заттардың өзара әрекеттесуі реакция кеңістігінің бүкіл көлемінде жүреді.

Гетерогенді реакцияларға фазалар шекарасында жүретін реакциялар жатады. Гетерогенді реакцияға мырыштың (қатты фаза) тұз қышқылы ерітіндісімен (сұйық фаза) әрекеттесуі мысал бола алады. Гетерогенді жүйеде реакция әрқашан екі фазаның шекарасында жүреді, өйткені тек осы жерде әртүрлі фазадағы әрекеттесуші заттар бір-бірімен соқтығысуы мүмкін.

Химиялық реакциялар әдетте олардың ерекшеліктерімен ерекшеленеді **молекулалық***,*анау. ***әрбір элементар әрекеттесу актісіне қатысатын молекулалар санына сәйкес***. Осы негізде реакциялар мономолекулалық, бимолекулалық және тримолекулалық болып бөлінеді.

**Мономолекулалық** ***элементар әрекеті бір молекуланың химиялық түрленуі болатын реакциялар деп аталады***, Мысалға:

**Бимолекулалық**қарастырылады Екі молекула соқтығысқанда элементар әрекет болатын реакциялар, мысалы:

AT **тримолекулярлық**Реакцияларда үш молекуланың бір мезгілде соқтығысуы арқылы элементар әрекет орындалады, мысалы:

Бір уақытта үштен көп молекулалардың соқтығысуы мүмкін емес дерлік, сондықтан үлкен молекулалық реакциялар іс жүзінде болмайды.

Химиялық реакциялардың жылдамдығы айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Химиялық реакциялар бүкіл геологиялық кезеңдерде өте баяу жүруі мүмкін, мысалы, тау жыныстарының үгітілуі, бұл алюмосиликаттардың өзгеруі:

K 2 O Al 2 O 3 6SiO 2 + CO 2 + 2H 2 O → K 2 CO 3 + 4SiO 2 + Al 2 O 3 2SiO 2 2H 2 O.

**ортоклаз – дала шпаты калий кварцы. құм каолинит (саз)**

Кейбір реакциялар бірден жүреді, мысалы, көмір, күкірт және нитрат қоспасы болып табылатын қара ұнтақтың жарылуы:

3C + S + 2KNO 3 = N 2 + 3CO 2 + K 2 S.

Химиялық реакцияның жылдамдығы оның пайда болу қарқындылығының сандық өлшемі болып табылады.

Жалпы алғанда **химиялық реакция жылдамдығымен *реакция кеңістігінің бірлігінде уақыт бірлігінде болатын элементар реакциялар санын түсіну.***

Біртекті процестер үшін реакция кеңістігі реакциялық ыдыстың көлемі болғандықтан, демек

***біртекті реакциялар үшін*бірге *Химиялық реакцияның жылдамдығы уақыт бірлігінде көлем бірлігіне әрекеттескен заттың мөлшерімен анықталады.***

Белгілі бір көлемдегі заттың мөлшері заттың концентрациясын сипаттайтынын ескерсек, онда

Реакция жылдамдығы - уақыт бірлігінде заттардың біреуінің молярлық концентрациясының өзгеруін көрсететін шама.

Егер тұрақты көлемде және температурада әрекеттесуші заттардың біреуінің концентрациясы төмендесе *бірге* 1-ге *бірге* 2 бастап белгілі бір уақыт аралығында *т* 1-ге *т* 2 , онда анықтамаға сәйкес берілген уақыт кезеңіндегі реакция жылдамдығы (реакцияның орташа жылдамдығы) мынаған тең:

Әдетте, біртекті реакциялар үшін жылдамдық өлшемі *В*[моль/л с].

Гетерогенді реакциялар үшін реакция кеңістігі болғандықтан ***беті***, онда реакция жүреді, содан кейін гетерогенді химиялық реакциялар үшін реакция жылдамдығы реакция жүретін беттің бірлік ауданын білдіреді. Сәйкесінше, гетерогенді реакцияның орташа жылдамдығы келесідей болады:

қайда *С*реакция жүретін беттің ауданы болып табылады.

Гетерогенді реакциялар жылдамдығының өлшемі [моль/л с м 2 ].

Химиялық реакцияның жылдамдығы бірнеше факторларға байланысты:

***әрекеттесуші заттардың табиғаты;***

***әрекеттесуші заттардың концентрациясы;***

***қысым (газ жүйелері үшін);***

***жүйе температурасы;***

***бетінің ауданы (гетерогенді жүйелер үшін);***

***жүйеде катализатордың болуы және басқа факторлар.***

Әрбір химиялық әрекеттесу бөлшектердің соқтығысуының нәтижесі болғандықтан, концентрацияның жоғарылауы (берілген көлемдегі бөлшектердің саны) жиі соқтығысуға, нәтижесінде реакция жылдамдығының артуына әкеледі. Химиялық реакциялар жылдамдығының әрекеттесуші заттардың молярлық концентрацияларына тәуелділігі химиялық кинетиканың негізгі заңымен сипатталады - ***әрекет ететін массалар заңы***, оны 1865 жылы Н.Н.Бекетов және 1867 жылы К.М.Гулдберг пен П.Вэйдж тұжырымдаған.

**Әрекет етуші массалар заңы**оқиды: *Тұрақты температурадағы элементар химиялық реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші заттардың молярлық концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал****олардың стехиометриялық коэффициенттеріне тең дәрежеде.***

Әрбір заттың концентрациясына реакция жылдамдығының тәуелділігін өрнектейтін теңдеу деп аталады ***реакция кинетикалық теңдеуі****.*

Айта кету керек, массалардың әрекет ету заңы тек ең қарапайым біртекті реакцияларға толығымен қолданылады. Егер реакция бірнеше сатыда жүрсе, онда заң әрбір кезең үшін жарамды, және ***күрделі химиялық процестің жылдамдығы ең баяу реакция жылдамдығымен анықталады, ол*шектеу кезеңі *бүкіл процесс*.**

Жалпы жағдайда, егер бір мезгілде элементар реакция енсе *т*зат молекулалары *БІРАҚ*және *n*зат молекулалары *AT*:

*мБІРАҚ* + *nAT* = *бірге*,

содан кейін реакция жылдамдығының теңдеуі **(кинетикалық теңдеу)**ұқсайды:

қайда *к*деп аталатын пропорционалдық коэффициенті болып табылады ***жылдамдық константасы***химиялық реакция; [ *БІРАҚ* *БІРАҚ*; [*Б*] – заттың молярлық концентрациясы *Б*;*м*және *n*реакция теңдеуіндегі стехиометриялық коэффициенттер болып табылады.

Түсіну ***реакция жылдамдығының тұрақтысының физикалық мағынасы***, әрекеттесуші заттардың концентрациясы үшін жоғарыдағы теңдеулерде алынуы керек [ *БІРАҚ*] = 1 моль/л және [ *AT*] = 1 моль/л (немесе олардың көбейтіндісін бірлікке теңестіріңіз), содан кейін:

Демек, бұл анық **реакция жылдамдығының тұрақтысы *k – әрекеттесуші заттардың концентрациясы (немесе олардың кинетикалық теңдеудегі өнімі) бірлікке тең болатын реакция жылдамдығына сандық түрде тең.*.**

Реакция жылдамдығының тұрақтысы *к*әрекеттесуші заттардың табиғатына және температураға тәуелді, бірақ әрекеттесуші заттардың концентрациясының мәніне тәуелді емес.

***Гетерогенді реакциялар үшін қатты фазаның концентрациясы химиялық реакция жылдамдығының өрнекіне қосылмайды.***

Мысалы, метан синтезі реакциясында:

Егер реакция газ фазасында жүрсе, онда жүйедегі қысымның өзгеруі оның жылдамдығына айтарлықтай әсер етеді, өйткені газ фазасындағы қысымның өзгеруі концентрацияның пропорционалды өзгеруіне әкеледі. Осылайша, қысымның жоғарылауы концентрацияның пропорционалды өсуіне әкеледі, ал қысымның төмендеуі сәйкесінше газ тәрізді әрекеттесуші концентрациясын төмендетеді.

Қысымның өзгеруі іс жүзінде сұйық және қатты заттардың концентрациясына (заттың конденсацияланған күйі) әсер етпейді және сұйық немесе қатты фазаларда жүретін реакциялардың жылдамдығына әсер етпейді.

Химиялық реакциялар әрекеттесуші заттардың бөлшектерінің соқтығысуына байланысты жүзеге асады. Дегенмен, әрекеттесуші бөлшектердің әрбір соқтығысуы бола бермейді ***нәтижелі***, яғни. реакция өнімдерінің түзілуіне әкеледі. Тек энергиясы жоғары бөлшектер ***белсенді бөлшектер***химиялық реакция жүргізуге қабілетті. Температураның жоғарылауымен бөлшектердің кинетикалық энергиясы артады және белсенді бөлшектердің саны артады, сондықтан химиялық процестердің жылдамдығы артады.

Реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі анықталады **Вант-Хофф ережесі *: температураның әрбір 10 0 С жоғарылауы үшін химиялық реакцияның жылдамдығы екі-төрт есе артады.***

*В* 1 - жүйенің бастапқы температурасындағы реакция жылдамдығы *т* 1 , *В* 2 - жүйенің соңғы температурасындағы реакция жылдамдығы *т* 2 ,

γ – реакцияның температуралық коэффициенті (вант-Хофф коэффициенті), 2÷4-ке тең.

γ температура коэффициентінің мәнін білу температураның жоғарылауымен реакция жылдамдығының өзгеруін есептеуге мүмкіндік береді *Т* 1-ге *Т* 2. Бұл жағдайда формуланы қолдануға болады:

Әлбетте, температура экспоненциалды түрде жоғарылаған сайын реакция жылдамдығы экспоненциалды түрде артады. Температураның реакция жылдамдығына әсері неғұрлым көп болса, реакцияның температуралық коэффициентінің мәні соғұрлым үлкен болады g.

Вант-Хофф ережесі шамамен алынғанын және температураның шамалы өзгерістерінің реакция жылдамдығына әсерін шамамен бағалау үшін ғана қолданылатынын атап өткен жөн.

Реакциялардың жүруіне қажетті энергия әртүрлі әсерлермен (жылу, жарық, электр тогы, лазерлік сәулелену, плазма, радиоактивті сәулелену, жоғары қысым және т.б.) қамтамасыз етілуі мүмкін.

Реакцияларды жіктеуге болады ***жылулық, фотохимиялық, электрохимиялық, радиациялық-химиялық***Осы әсерлердің барлығымен энергиясы тең немесе одан жоғары белсенді молекулалардың үлесі артады. ***осы әрекеттесу үшін қажетті минималды энергия E мин*.**

Белсенді молекулалар соқтығысқанда, деп аталады ***белсендірілген кешен***, оның ішінде атомдардың қайта бөлінуі жүреді.

Әрекеттесетін заттардың молекулаларының орташа энергиясын активтендірілген кешеннің энергиясына жоғарылату үшін қажет энергия активтену энергиясы Еа деп аталады.

Активтену энергиясын әрекеттесуші молекулалар белгілі бір күшті жеңу үшін алатын қосымша энергия ретінде қарастыруға болады. ***энергетикалық тосқауыл***. Осылайша, Е *ра*әрекеттесуші бөлшектердің орташа энергиясының айырмашылығына *Е*реф және активтендірілген кешеннің энергиясы *Е*мин. Активтену энергиясы әрекеттесуші заттардың табиғатымен анықталады. Мағынасы *Е а* 0 ден 400 кДж аралығында болады. Мән болса *Е а* 150 кДж-ден асады, онда мұндай реакциялар стандартқа жақын температурада іс жүзінде жүрмейді.

Реакция кезінде жүйе энергиясының өзгеруін келесі энергетикалық диаграмма арқылы графикалық түрде көрсетуге болады (6.1-сурет).

**Күріш. 6.1. Экзотермиялық реакцияның энергетикалық диаграммасы:**

E ref – бастапқы заттардың орташа энергиясы; E өнім – реакция өнімдерінің орташа энергиясы; E min - белсендірілген кешеннің энергиясы; E акт – активтену энергиясы; ΔH p – химиялық реакцияның жылу эффектісі

Энергетикалық диаграммадан реакция өнімдерінің энергетикалық мәндері мен бастапқы заттардың энергиясы арасындағы айырмашылық реакцияның жылу эффектісі болатынын көруге болады.

E өнім. – Е реф. \u003d ΔH б.

Сәйкес **Аррениус теңдеуі,**активтену энергиясының мәні соғұрлым жоғары болады *Е*әрекет, химиялық реакция жылдамдығының константасы соғұрлым көп болады *к*температураға байланысты:

*Е*- активтену энергиясы (Дж/моль),

*Р*әмбебап газ тұрақтысы,

*Т*температура К,

*БІРАҚ*- Аррениус тұрақтысы,

*e*\u003d 2.718 - натурал логарифмдердің негізі.

**Катализаторлар**- ***Бұл химиялық реакцияның жылдамдығын арттыратын заттар.***Олар реагенттермен әрекеттесіп, аралық химиялық қосылыс түзеді және реакцияның соңында бөлінеді. ***Катализаторлардың химиялық реакцияларға әсері деп аталады*катализ.**

Мысалы, алюминий ұнтағы мен кристалды йодтың бөлме температурасындағы қоспасы өзара әрекеттесу белгілерін көрсетпейді, бірақ күшті реакция тудыруы үшін бір тамшы су жеткілікті:

Айырмау ***біртекті катализ***(катализатор әрекеттесуші заттармен біртекті жүйені құрайды, мысалы, газ қоспасы) және ***гетерогенді* *катализ***(катализатор мен әрекеттесуші заттар әртүрлі фазаларда және каталитикалық процесс интерфейсте жүреді).

Біртекті катализдің механизмін түсіндіру үшін кеңінен қолданылады ***аралық теория***(Француз зерттеушісі Сабатье ұсынған және орыс ғалымы Н.Д. Зелинскийдің еңбектерінде дамыған). Бұл теорияға сәйкес, реакция сияқты баяу процесс:

катализатордың қатысуымен ол тез жүреді, бірақ екі кезеңде. Процестің бірінші сатысында катализатормен әрекеттесетін заттардың бірінің аралық қосылысы түзіледі. **А…мысық**.

**Бірінші кезең:**

A + kat = A.∙. мысық.

Алынған қосылыс екінші кезеңде басқа реагентпен белсендірілген комплекс түзеді. **А.∙.қат.∙.Б**], ол соңғы өнімге айналады **AB**катализатордың регенерациясымен **kat**.

**Екінші кезең:**

A.∙.kat + B = = AB + kat.

Катализатордың әрекеттесуші заттармен аралық әрекеттесуі процесті төменгі энергетикалық кедергімен сипатталатын жаңа жолға бағыттайды. Осылайша, ***катализаторлардың әсер ету механизмі аралық қосылыстардың түзілуіне байланысты реакцияның активтену энергиясының төмендеуімен байланысты.***

Мысалы, баяу реакция:

2SO 2 + O 2 \u003d 2SO 3 **баяу**.

Күкірт қышқылын алудың өнеркәсіптік азотты әдісінде катализатор ретінде азот оксиді (II) қолданылады, бұл реакцияны айтарлықтай жылдамдатады:

Гетерогенді катализ мұнай өңдеу процестерінде кеңінен қолданылады. Катализаторлар платина, никель, алюминий оксиді және т.б. Өсімдік майының гидрленуі никель катализаторында (кизельгурдағы никель) және т.б.

Гетерогенді катализдің мысалы ретінде күкірт қышқылын контакт әдісімен алу кезінде V 2 O 5 катализаторында SO 2-нің SO 3-ке дейін тотығуын келтіруге болады.

***Катализатордың активтілігін арттыратын заттар деп аталады* промоутерлер *(немесе активаторлар).***Бұл жағдайда промоторлардың өздері каталитикалық қасиеттерге ие болмауы мүмкін.

**Каталитикалық уланулар**- ***катализатор белсенділігінің ішінара немесе толық жоғалуына әкелетін реакциялық қоспадағы бөгде қоспалар.***Осылайша, фосфор мен мышьяк іздері SO 2-нің SO 3-ке дейін тотығуында V 2 O 5 катализаторында белсенділіктің тез жоғалуын тудырады.

Күкірт қышқылы, аммиак, азот қышқылы, синтетикалық каучук, бірқатар полимерлер және т.б. өндірісі сияқты химия өнеркәсібінің көптеген маңызды салалары катализаторлардың қатысуымен жүзеге асады.

Өсімдіктер мен жануарлар организмдеріндегі биохимиялық реакциялар жеделдетіледі ***биохимиялық катализаторлар***– **ферменттер***.*

Өткір ***реакция ортасына арнайы заттарды қосу арқылы жағымсыз химиялық процестердің жүруін бәсеңдетуге болады* *-*ингибиторлар*.***Мысалы, металдардың коррозияға ұшырауының жағымсыз процестерін баяулату үшін әртүрлі әдістер кеңінен қолданылады. ***металл коррозиясының ингибиторлары****.*

**6.1.1. Теориялық білімді өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар**

**«Химиялық кинетика» тақырыбы бойынша**

1. Химиялық кинетика нені зерттейді?

2. «Реактивтер» термині нені жиі түсінеді?

3. «Реакция өнімдері» термині нені жиі түсінеді?

4. Химиялық реакцияларда қайтымды процестер қалай көрсетіледі?

5. «Активтендірілген кешен» термині нені түсінеді?

6. Элементар реакция дегеніміз не?

7. Қандай реакциялар күрделі деп саналады?

8. Реакциялардың қандай сатысы шектеуші кезең деп аталады?

9. «Фаза» ұғымына анықтама беріңіз?

10. Қандай жүйелер біртекті болып саналады?

11. Қандай жүйелер гетерогенді болып саналады?

12. Біртекті жүйелерге мысалдар келтіріңіз.

13. Гетерогенді жүйелерге мысалдар келтіріңіз.