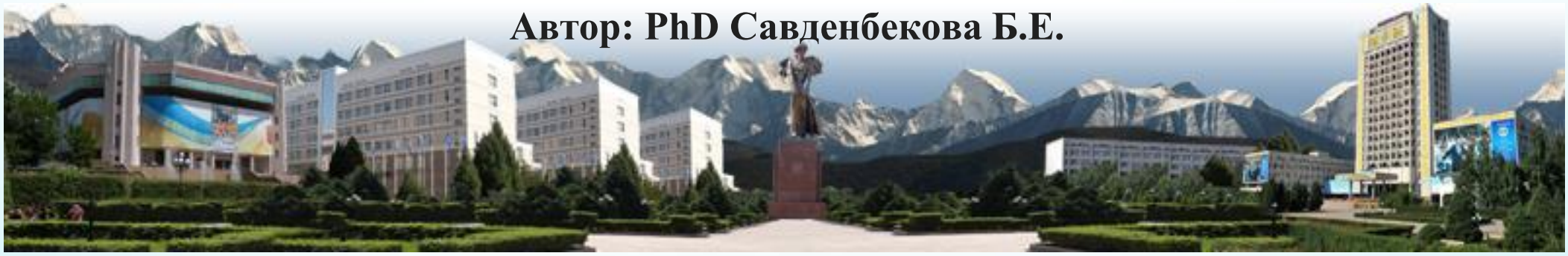
әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№14 лекция

Белсендірілген кешен теориясының статистикалық және термодинамикалық аспектісі.



Автор: PhD Савденбекова Б.Е.

Дәрістің мақсаты:

Белсендірілген кешен теориясының негізгі қағидаларын түсіндіру, химиялық реакция барысында өтпелі күйдің түзілу механизмін және оның энергетикалық сипаттамаларын қарастыру; реакция жылдамдығының белсендірілген кешеннің статистикалық және термодинамикалық параметрлеріне тәуелділігін түсіндіру; активтену энтальпиясы, активтену энтропиясы және активтену Гиббс энергиясының реакция кинетикасындағы рөлін меңгерту.меңгерту.

Бақылау сұрақтары:

1) Белсендірілген кешен теориясы дегеніміз не және оның негізгі қағидалары қандай?

Белсендірілген кешен немесе өтпелі күй дегеніміз не?

Белсендірілген кешеннің түзілу механизмі қалай жүзеге асады?

Белсендірілген кешен теориясының статистикалық негізі неде?

Реакцияның энергетикалық профилінде белсендірілген кешен қандай орын алады?

Активтену энтальпиясы дегеніміз не және оның физикалық мағынасы қандай?

Активтену энтропиясы реакция жылдамдығына қалай әсер етеді?

Активтену Гиббс энергиясы мен реакция жылдамдығының арасында қандай байланыс бар?

Белсендірілген кешен теориясындағы статистикалық сумма қандай рөл атқарады?

Эйринг теңдеуі нені сипаттайды және оның негізгі параметрлері қандай?



ЖОСПАР

- Активті комплекс теориясының термодинамикалық сипаты
- Газ фазада жүретін бимолекулалы реакциялар үшін жылдамдық константасының теңдеуі
- Ерітіндіде жүретін бимолекулалы реакциялар үшін жылдамдық константасының теңдеуі
- Моно- және бимолекулалы реакциялар үшін жылдамдық константасының жалпы теңдеуі
- Активті комплекстің құрылымы
- Структура активированного комплекса
- Химиялық кинетка теориясының қолданбалы сипаты

АКТИВТІ КОМПЛЕКС ТЕОРИЯСЫНЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ СИПАТЫ

Активті комплекс теориясының термодинамикалық мағынасы бойынша, тепе-теңдік константасы бастапқы заттар мен комплекстің термодинамикалық функцияларының айырымы арқылы сипатталады. Ол үшін тепе-теңдік константасы концентрация емес, қысым арқылы жазылады.

Қысым арқылы жазылған константа активті комплекстің түзілу реакциясының Гиббс энергиясы өзгерісімен байланысты болатыны белгілі:

$$K_p^{\neq} = exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right), \qquad (1)$$

Бөлшектер саны өзгермей жүретін мономолекулалы реакцияда түзілетін активті комплекс үшін , сонда жылдамдық константасы:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right), \quad (2)$$

Теңдеудегі энтропиялық көбейткіш $exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)$ активті соқтығысу теориясындағы стериялық фактордың мағынасына сай.

Газ фазада жүретін бимолекулалы реакциялар үшін жылдамдық константасының теңдеуі

Газ фазада өтетін бимолекулалы реакциялар үшін жоғарыда келтірілген жылдамдық константасының теңдеуіне тағы да бір қосымша көбейткіш RT/p^0 кіреді (p^0 = 1 бар=100кПа). Бұл көбейткіш $K_C^{\neq}$ -ден $K_p^{\neq}$ -ге ауысу үшін қажет. Сонда

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right), \quad (3)$$

ЕРІТІНДІДЕ ЖҮРЕТІН БИМОЛЕКУЛАЛЫ РЕАКЦИЯЛАР ҮШІН ЖЫЛДАМДЫҚ КОНСТАНТАСЫНЫҢ ТЕҢДЕУІ

Ерітіндідегі бимолекулалы реакциялардың жылдамдық константасы активті комплекс түзілу сатысының Гельмгольц энергиясы арқылы жазылад:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left(-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot exp\left(-\frac{\Delta U^{\neq}}{RT}\right), \quad (4)$$

МОНО- ЖӘНЕ БИМОЛЕКУЛАЛЫ РЕАКЦИЯЛАР ҮШІН ЖЫЛДАМДЫҚ КОНСТАНТАСЫНЫҢ ЖАЛПЫ ТЕҢДЕУІ

Ерітіндіде жүретін мономолекулалы реакция үшін $E_a = \Delta H^{\neq} + RT$, ал бимолекулалы реакция үшін $E_a = \Delta H^{\neq} + 2RT$. Алайда, көптеген реакциялар үшін $E_a \approx \Delta H^{\neq}$ сонда жылдамдық константасының теңдеуі жалпы түрде былай жазылады:

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}, \qquad (5)$$



АКТИВТІ КОМПЛЕКС ТЕОРИЯСЫ БОЙЫНША ЭКСПОНЕНТА АЛДЫНДАҒЫ КӨБЕЙТКІШТІҢ МАҒЫНАСЫ

Аралық комплекс теориясы бойынша жылдамдық константасының теңдеуін (5) Аррениус теңдеуімен $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, салыстырсақ (теңестірсек) экспонента алдындағы көбейткіштің (А) физикалық мағынасын ашуға болады. Сонда теңестіруден аламыз:

$$A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}, \qquad (6$$

бұл теңдеу экспонента алдындағы көбейткіш энтропияның функциясы екенін көрсетеді.

АКТИВТІ КОМПЛЕКСТІҢ ҚҰРЫЛЫМЫ

Активтену энтропиясы (ΔS^*) арқылы активті комплекстің құрылымын анықтауға болады.

а) Егер $\Delta S^*<0$ болса, онда бастапқы заттарға қарағанда активті комплекстің құрылымы тығыз, қатты деп саналады;;

б) Ал $\Delta S^*>0$ болса, онда активті комплекстің құрылымы бастапқы заттармен салыстырғанда босаңдау, тығыз емес деп есептеледі.

Сөйтіп, активті комплекс теориясының термодинамикалық сипатына жүйе бастапқы заттардың күйінен активті комплекс күйіне ауысқан кездегі термодинамикалық функциялардың өзгерісі арқылы атом-молекулалық құрылымының өзгеру процестерін жеткілікті түрде сипаттауға болатынын көреміз.

ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТКА ТЕОРИЯСЫНЫҢ ҚОЛДАНБАЛЫ СИПАТЫ

1 мысал. Бимолекулярлы реакцияның жылдамдық константасы:

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$

627 К температурада $1.81 \cdot 10^3$ $см^3/(моль. с)$.

Егер NO_2 молекуласының диаметрі 3.55 А, стерикалық көбейткіш 0.019-ға тең болса, шынайы активтену энергиясын есептеңіз.

Шешуі. **Есептеу барысында активті соқтығысу теориясына бағынамыз:**

$$exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] = \frac{k(T)}{\left(8P \cdot N_A \cdot r_A^2 \cdot \left(\frac{\pi RT}{M_A}\right)^{\frac{1}{2}}\right)} = 1{,}81 \cdot$$

$$\frac{10^3}{\left(8 \cdot 0{,}019 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot (3{,}55 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \left(\frac{3{,}14 \cdot 8{,}31 \cdot 900}{0{,}046}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 100\right)} = 2{,}20 \cdot 10^{-10}.$$

Бұл шама активті молекулалардың мөлшерін айқындайды.

Константаны $см^3$/(моль. с) өрнектеу үшін, молекуланың радиусы және орташа жылдамдығы см арқылы беріледі. 100 коэффициенті м/с-ті см/с-ға ауыстыру үшін қолданылады.

Шынайы активтені энергиясын активті молекулалардың мөлшері арқылы есептейді:

$$E_A = RTln(2{,}20 \cdot 10^{-10}) = 8{,}31 \cdot 900 \cdot 22{,}2 = 166300$$ **Дж/моль = 166.3 кДж/моль.**

2 Мысал. Буфер ерітіндісінде қышқылдық-негіздік реакция келесі механизм бойынша жүреді: $A^- + H^+ \rightarrow P$.

Жылдамдық константасының температураға тәуелділігін осылай өрнектейміз: $k = 2.05 \cdot 10^{13} \cdot e^{-8681/T}$ (л· моль$^{-1}$· с$^{-1}$).

30 °С-дағы Тәжірибелі активтену энергиясын және активтену энтропиясын анықтаңыз. *Шешуі:* Бимолекулярлы реакция ерітіндіде өткендіктен, термодинамикалық функцияларды есептеу үшін келесі өрнекті қолданамыз:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot exp\left(-\frac{E_{\text{оп}}}{RT} + 1\right).$$

Осылайшы, тәжірибелі активтену энергиясы $E_{\text{тә}}$ = 8681-ге тең болады. R = 72140 Дж/моль. Активтену энтропиясын предэкспоненциальді көбейткіш арқылы анықтайды:

$\frac{k_B T}{h} \cdot e \cdot exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) = 2{,}05 \cdot 10^{13}$, откуда = 1.49 Дж/(моль. К).

Қолданылған әдебиет тізімі:

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.:Издательство «Экзамен».2006. 416 С.
2. Пурмаль А.П. А,Б,В... химической кинетики.М.: ИКЦ «Академкнига».2004.277 С.
3. Практическая химическая кинетика. Под ред. М.Я.Мельникова. Изд-во МГУ им. М.В.Ломоносова и С.-Петербургского университета.2006. 590С.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: «Высшая школа».2003. 527 С.
5. Семиохин И.А.,Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ им. М.В.Ломоносова. 1995. 351С.