әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

Химия және химиялық технология факультеті

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№12 лекция

Бірмолекулалық реакцияларға активті соқтығысу теориясын қолдану, Линдеман гипотезасы .

Автор: PhD Савденбекова Б.Е.

Дәрістің мақсаты: Белсенді соқтығысу теориясының негіздерімен және химиялық кинетиканың қолданбалы мәселелерімен таныстыру.

Бақылау сұрақтары:

1. Активті соқтығысу теориясының (АСТ) негізгі қағидасы қандай және оның авторы кім?
2. Активті соқтығысу дегеніміз не және ол қандай энергетикалық шарт орындалғанда жүзеге асады?
3. Активті соқтығысу теориясы бойынша химиялық реакция жылдамдығы қалай анықталады?
4. Аррениус теңдеуіндегі экспонента алдындағы көбейткіштің физикалық мағынасы қандай?
5. Активті соқтығысу теориясының негізгі артықшылықтарын атаңыз.

Жоспар

1. Экспонента алдындағы көбейткіштің активті соқтығысу теориясы бойынша мағынасы.
2. Стериялық фактор
3. Шынайы және байқалмалы активтену энергиясы
4. АСТ-ның артықшылықтары мен кемшіліктері
5. АСТ теориясының мономолекулалы реакцияға қолданылуы.



Экспонента алдындағы көбейткіштің активті соқтығысу теориясы бойынша мағынасы.

Траутц және Льюис химиялық кинетика теориясына больцман көбейткіші дейтін шаманы енгізулерімен қоса, экспонента алдындағы көбейткішке (A_0) температураның әсерін дұрыс түсіндіріп, оның физикалық мағынасын ашты.

Аррениустың: $K = A_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ теңдеуін $K = N_A \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}$ теңдеуімен салыстырып аламыз:

$$A = N_A \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}$$

Осыдан экспонента алдындағы көбейткіш уақыт бірлігіндегі және көлем бірлігіндегі соқтығысулардың жалпы санының функциясы екенін көреміз, яғни $A_0=f(Z_0)$. Газдардың молекулалық-кинетикалық теориясы бойынша : $Z_0 = N_A \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}$

СТЕРИЯЛЫҚ ФАКТОР

Түрлі химиялық реакциялардың жылдамдық константасын Траутц-Льюис теңдеуімен есептеген кезде константаның теориялық мәні мен есептелген мәндерінің арасында айырмашылықтар болатыны белгілі болды. Әрекеттесуші молекуланың құрылысы күрделі болған сайын айырмашылықтардың да көп болатыны байқалды. Айырмашылықты болдырмау мақсатымен стериалық фактор (Р) деп аталатын шама енгізілді.

Сонда жылдамдық константасының формуласы: $K = PZ_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ деп жазылады. Демек $A_0 = (P, Z_0)$, яғни АСТ теориясына сәйкес, экпонента алдындағы көбейткіш соқтығысулардың жалпы санымен қоса стериялық факторға да тәуелді екенін көреміз. Сөйтіп, стериялық фактор Р жылдамдық константасының теориялық және тәжірибелік мәндері арасындағы айырмашылық өлшемі болып табылады.

A_0 $T^{1/2}$-ге, ал жылдамдық константасы $e^{-\frac{E}{RT}}$ мен $T^{1/2}$-ге тәуелді. Сөйтіп, химиялық реакцияның жылдамдығына температураның әсерін активті соқтығысу теориясы толығымен көрсетеді.

Шынайы және байқалмалы активтену энергиясы

Активті соқтығысу теориясынан $K = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} = CT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ теңдеуі шығатынын көрдік. Бұл теңдеудегі активтену энергиясы шынайы (теориялық) активтену энергиясы деп аталады, ал Z_0 C=1 болған жағдайда активті соқтығысу санын көрсетеді.

Аррениустың: $K = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ теңдеуіндегі активтену энергиясы байқалмалы (тәжірибелік) активтену энергиясы деп саналады.

Активтену энергиясының шынайы және байқалмалы мәндерінің арақатынасын табу үшін: $K = CT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ теңдеуін логарифмдеп $lnK = lnC + \frac{1}{2T} - \frac{E}{RT}$ теңдеуін аламыз. Бұл теңдеуді температура бойынша дифференциалдасақ: :

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{1}{2}\frac{1}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{E+{}^1/_2 RT}{RT^2} \quad .(1)$$

Алынған теңдеуді Аррениустің дифференциалды: $\frac{dlnK}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ теңдеуімен салыстырсақ $E_a = E + \frac{1}{2}RT$

немесе $$E = E_a - \frac{1}{2}RT\,. \qquad (2)$$

теңдеуі шығады.

Соңғы теңдеуден тәжірибелік активтену энергиясы (E_a) температураға тәуелді емес, ал шынайы активтену энергиясы тәуелді болатынын көреміз.

Шынайы активтену энергиясы динамикалық шама, оның тәжірибелік активтену энергиясынан айырмашылығы $lgK = f\left(\frac{1}{T}\right)$ тәуелділігі бойынша табылмайтындығында.

АСТ АРТЫҚШЫЛЫҚТАРЫ:

а) бұл теория активті соқтығысу және активтену энергиясы дейтін терминдерді енгізді;

б) химиялық реакция жылдамдығына температураның әсерін түсіндірді;

в) экпонента алдындағы көбейткіштің ( ) физикалық мағынасын ашты.

АСТ КЕМШІЛІКТЕРІ

а) бөлшектерді шар (сфера) түрінде қарастырады, олардың арасында механикалық соқтығысу болады деп есептеледі;

б) баяу және тез реакциялардың кинетикасын түсіндірмейді;

в) тек бимолекулалы реакцияға қолданылады.



АСТ теориясының мономолекулалы реакцияға қолданылуы

Линдеман гипотезасы бойынша

01 мономолекулалы реакцияның алғашқы сатысында А молекуласы кез келген басқа бір бөлшекпен (мысалы, газ молекуласымен, реакция өнімімен немесе А затының екінші молекуласымен) бимолекулалық соқтығысуға ұшырайды

02 Бірінші сатыда соқтығысу әсерінен молекула активтеніп, потенциалды тосқауылдан өтуге қажетті энергияға ие болады.

03 Реакция өнімі бірден түзілмейді, ол үшін біраз уақыт қажет

Мономолекулалы реакцияның кинетикасын қарастырайық.

Реакцияның бірінші сатысы: $A+A \rightarrow A^*+A$ - активтену сатысы, оның жылдамдығы

$$W_a = K_a[A]^2 \quad (1)$$

Екінші сатысы: $A^*+A \rightarrow A+A$ – дезактивтену сатысы, жылдамдығы

$$W_д = K_Д[A^*][A] \ (2)$$

Үшінші сатысы: $A^* \rightarrow B$ - активтенген молекуланың реакция өніміне айналуы, оның жылдамдығы активті молекуланың концентрациясына тура пропорционал:

$$W_P = K_P[A^*] \ (3).$$



Жалпы алғанда, реакцияның жылдамдығы активті бөлшектердің жалпы концентрациясымен анықталады:

$$W_{\text{жал}} = K[A^*] \quad (4),$$

мұндағы К – жалпы реакцияның жылдамдық константасы.

Жалпы реакцияның жылдамдық теңдеуін алу үшін Боденштейн стационарлы концентрация әдісін қолданайық, яғни

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = 0$$

Ал активті A^* бөлшектің концентрация өзгерісінің жылдамдығын жазсақ:

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = K_a[A]^2 - K_{\text{Д}}[A^*] \cdot [A] - K_P[A^*] = 0 \quad (5).$$

Активті бөлшектің концентрациясын (5)-теңдеуден тауып, оны (4)-теңдеуге қойсақ:

$$[A^*] = \frac{K_A[A]^2}{K_{\text{д}}[A]+K_{\text{Д}}}, \quad W_{\text{общ}} = \frac{KK_A[A]^2}{K_{\text{Д}}[A]+K_P} \quad (6).$$

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.