

**Дәріс 10.** Химиялық кинетика теориялары. Активті соқтығысу теориясы.  
Шын және байқалмалы активтену энергиясы.

**Дәрістің мақсаты:** каталитикалық процестердегі активті соқтығысу теориясының мәнін түсіну және осы теория арқылы жылдамдық константасының физикалық мағынасын түсіну. Аррениус жорамалдары және теңдеуін қорытып шығарып, осы теңдеуді каталитикалық процестердегі активтену энергиясын анықтау әдістерін үйрену.

Серпімді соқтығысуда бөлшектер бір-бірімен тек қозғалыс мөлшерімен алмасады, ал бөлшектердің құрылысы мен байланыстары өзгермей сақталады. Мұндай соқтығысулар активсіз болады.

Серпімсіз соқтығысуда бөлшектер бір-бірімен энергиялық күйлерімен алмасады, бұл кезде ескі байланыстар үзіліп, жаңа байланыстар түзіледі. Мұндай соқтығысуларды активті соқтығысу дейді. Химиялық реакцияда активті соқтығысу басты рөл атқарады.

Активті соқтығысулар химиялық байланысты қоздыруға жеткілікті энергиясы болатын, кинетикалық және потенциалдық энергия запасы бар молекулалардың санына байланысты. Мұндай активті молекулалардың санын Максвелл - Больцманның статистикалық теориясын қолданып анықтайды:

$$Z = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.1),$$

мұнда  $Z$  - энергиясы  $E$  болатын активті молекулалардың саны;  $Z_0$  - орташа энергиясы  $E_0$  болатын молекулалардың жалпы саны.

### **Активті соқтығысу теориясының негізі**

Активті соқтығысу теориясының маңызды қағидасында химиялық реакцияның жылдамдығы активті соқтығысудың санына тура пропорционал делінеді, демек

$$w = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.2).$$

Активті соқтығысу теориясы бойынша реакцияның жылдамдығын анықтау үшін екі шаманы білу қажет: біреуі уақыт бірлігіндегі және көлем бірлігіндегі соқтығысулардың жалпы саны ( $Z_0$ ), екіншісі активті соқтығысулардың саны ( $Z$ ) яғни молекулалардың энергиясы активтену энергиясынан ( $E_a$ ) төмен болмаған кездегі соқтығысулардың үлесі.

Активті соқтығысу теориясы бимолекулалы реакцияларға қолданылады және газдардың кинетикалық теориясына негізделген. Бұл теорияның авторы Льюис (1918 ж) болып есептеледі.

## Соқтығысудың эффективті диаметрі

Молекулалар бір-бірімен соқтығысуы үшін олар иондық радиустарына тең ара қашықтықта жақындасулары және әрекеттесуші бөлшектердің диаметрінің жартылай қосындысына тең орташа диаметрлі цилиндр ішінде болуы қажет:  $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$  (5.3), мұнда  $d_{12}$  - соқтығысудың эффективті диаметрі, ол соқтығысатын екі (1 және 2) молекуланың орталықтарының әрекеттесу болмаған кездегі ең кіші ара қашықтығына тең.  $\pi d_{12}^2$  - шамасы соқтығысу қимасы деп аталады.

## Бірдей молекулалардың соқтығысуларының жалпы саны

Газдардың молекулалық-кинетикалық теориясы бойынша, бір түрлі екі молекуланың 1 секундта,  $1\text{м}^3$  көлемде соқтығысқан санын ( $Z_{AA}$ ) есептеуге болады:

$$Z_{AA} = 2n^2 d_{AA}^2 \left( \frac{\pi \cdot kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ (молекула/м}^3 \cdot \text{с)} \quad (5.4),$$

мұнда  $n$  - А молекуласының  $1\text{м}^3$  көлемдегі саны;  $m$  - бөлшектердің массасы, кг.

Егер молекулалардың радиустарын ескеретін болсақ, онда:

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left( \frac{\pi RT}{M_A} \right) \cdot n_A^2 \quad (5.5),$$

мұнда  $M_A$  - молекуланың молярлық массасы.

## Әртүрлі молекулалардың соқтығысуларының жалпы саны

Егер әр түрлі екі молекула әрекеттесетін болса, онда соқтығысуларының жалпы саны  $Z_{AB}$  мынаған тең:

$$Z_{AB} = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \left[ 8\pi kT \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \text{ (молекула/м}^3 \cdot \text{с)} \quad (5.6),$$

мұнда  $n_A$ ,  $n_B$  - А және В молекулаларының  $1\text{м}^3$  көлемдегі саны;  $d_{AB}$  - орташаландырылған диаметр, ол  $\left( \frac{d_A + d_B}{2} \right) = d_{AB}$ ;  $\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} = \mu$  - келтірілген масса болатындықтан (2.6)-теңдеуді былай жазамыз:

$$Z_{AB} = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{молекула/м}^3 \cdot \text{с}) \quad (5.7)$$

Енді (5.7)-теңдеуді молекулалардың радиустары арқылы жазсақ:

$$Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left( 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B \quad (5.8)$$

### **Активті соқтығысу теориясы бойынша химиялық реакцияның жылдамдығы**

Активті соқтығысу теориясы (Льюис) бойынша активті соқтығысу санының жылдамдыққа тәуелділігі:  $w = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$  (5.9) және мына түрге келеді:

$$w = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{молекула/м}^3 \cdot \text{с}) \quad (5.10)$$

Егер  $C_A=C_B=1$  болса, онда  $W=K$ , сондықтан  $n_A=n_B=1$  болғанда жылдамдық константасы мына теңдеуден табылады:

$$K = d_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.11)$$

Бұл теңдеуді Авогадро санына ( $N_A$ ) көбейтсек жылдамдық константасының размерлігі моль/м<sup>3</sup>с болады:

$$K = N_A \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{молекула/м}^3 \cdot \text{с}) \quad (5.12)$$

### **Активті соқтығысу теориясы бойынша экспоненциал алды көбейткіштің физикалық мағынасы**

Аррениус теңдеуі бойынша  $K = A_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ . Осы өрнекті  $K = N_A \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E/RT}$  жылдамдық константасының теңдеуімен салыстыру арқылы мына теңдеуді аламыз:

$$A_0 = N_A \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.13)$$

Активті соқтығысу теориясы экспонента алды көбейткішінің физикалық мағынасын береді, яғни  $A_0$  уақыт бірлігіндегі және көлем бірлігіндегі соқтығысулардың жалпы санының функциясы:  $A_0=f(Z_0)$ . Соқтығысулардың жалпы саны газдардың молекулалық-кинетикалық теориясы бойынша:

$$Z_0 = N_A \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.14),$$

ал соның ішінде активті соқтығысудың саны:

$$Z_a = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.15).$$

### Стериялық фактор

Жылдамдық константасының тәжірбиелік және теориялық мәндерін сәйкестендіру үшін стериялық фактор деп аталатын шама (P) енгізілді.

Стериялық факторды ескеріп жазсақ:  $K = PZ_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$  (5.16), мұнда  $A_0 = (P \cdot Z_0)$  демек АСТ теориясы бойынша, экспонента көбейткіші соқтығысулардың жалпы санымен бірге стериялық фактормен де байланысты. P шамасы - жылдамдық константасының теориялық мәні мен практикалық мәні арасындағы айырмашылықтың өлшемі.

Сонымен қатар, экспонента көбейткіші  $A_0$   $T^{1/2}$ -ге, жылдамдық константасы  $e^{-\frac{E}{RT}}$  мен  $T^{1/2}$ -ге тәуелді. Сөйтіп, АСТ теориясында химиялық реакцияның жылдамдығына температураның әсері толығырақ көрсетіледі.

### Шын және байқалмалы активтену энергиясы

АСТ теориясы бойынша  $K = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} = CT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$  (5.17). Бұл теңдеуден активтену энергиясының шын (теориялық) мәні есептелінеді,  $Z_0$  - жалпы соқтығысудың  $C=1$  болғандағы саны. Ал Аррениустың  $K = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$  теңдеуі активтену энергиясының байқалмалы (тәжірбиелік) мәнін береді.

Шын және байқалмалы активтену энергиясының бір-бірімен байланысын табу үшін  $K = CT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$  теңдеуін логарифмдесек:  $\ln K = \ln C + \frac{1}{2T} - \frac{E}{RT}$  (5.18). Бұл теңдеудің оң және сол жағын температура бойынша

дифференциалдасақ:  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2}$  (5.19). Алынған

теңдеуді Аррениустың дифференциалдық теңдеуімен  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

салыстырсақ, сонда  $E_a = E + \frac{1}{2}RT$  (5.20) немесе  $E = E_a - \frac{1}{2}RT$  (5.21).

Соңғы теңдеуден  $E_a$  температураға тәуелсіз, ал  $E$  тәуелді болатынын көреміз. Активтену энергиясының шын мәні динамикалық шама, оның тәжірбиелік энергиядан ( $E_a$ ) айырмашылығы  $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  - тәуелділігі арқылы табуға болмайтындығы болып есептеледі.

#### Әдебиеттер:

- 1) Попова О.В., Плуготаренко Н.К., Воробьев Е.В., Марьева Е.А. Физическая химия: Конспект лекций. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2012. – 68 с.
- 2) Семиохин, И. А. Сборник задач по химической кинетике. М.: МГУБ, -2005. – 93 с.
- 3) Михаленко И. И. Практические работы по физической химии. Раздел «Кинетика химических реакций. Катализ». – 2019. – 78с.