

**Дәріс 4.** Каталитикалық процестердегі активті соқтығысу теориясы. Аррениус жорамалдары және теңдеуі, активтену энергиясын анықтау әдістері.

**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.

Химиялық кинетиканың негізгі постулаты  $n_1A + n_2B \rightarrow n_3C + n_4D$  реакциясы үшін  $W = K \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}$  деп жазылады. Келтірілген формула бойынша, реакция жылдамдығына температураның әсері оның концентрацияға, реакция реттілігіне, жылдамдық константасына әсерімен түсіндірілуі тиіс. Температура 100<sup>0</sup>С-ге өзгергенде соқтығысу саны 1,2-1,4%-ға ғана өзгереді, яғни концентрация температураның өзгерісіне тәуелді емес және температураға байланысты реттілік те өзгермейді. Олай болса, жылдамдықтың температураға байланысты өзгерісі температураның жылдамдық константасына (K) әсерімен түсіндіріледі.

1879 ж. ең алғаш Вант Гофф: температураның әрбір 10 <sup>0</sup>С-ге өсуі реакцияның жылдамдығын 2÷4 есе өсіреді деген эмпирикалық ереже ұсынды.

Температураның жылдамдық константасына әсері:

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (1)$$

мұнда  $\gamma$  - жылдамдықтың температуралық коэффициенті деп аталады, ол температура 10<sup>0</sup>С-ге өссе, жылдамдықтың неше есе өсетінін көрсетеді:

$$\frac{\Delta T}{10} \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \quad (2)$$
$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 \div 4, \quad (3)$$

Сөйтіп,  $\gamma$  - шамасы арқылы температураның жылдамдыққа әсерін шамамен білуге болады.

Кейінірек 1887 ж. Вант Гофф химиялық реакцияның жылдамдық константасының температураға байланысты өзгерісі оның (реакцияның) тепе теңдік константасының температураға байланысты өзгерісі сияқты деген болжам айтты.

Соған байланысты Вант - Гофф реакцияның изохора теңдеуін қарастырды:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (4)$$

мұнда  $\Delta U$  - реакцияның көлем тұрақты ( $V = \text{const}$ ) жағдайдағы жылу эффектісі.

Егер  $A \rightleftharpoons B$  реакциясын қарастырсақ, онда  $K_c = K_1/K_2$ , мұнда  $K_c$  - тепе-теңдік константасы,  $K_1$  және  $K_2$  - тура және кері реакцияның жылдамдық константасы. Сонда (4) - теңдеуді:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

немесе

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + \text{const}$$

Кез келген реакция үшін жалпы түрде жазсақ:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \text{const}. \quad (5)$$

Вант - Гоффың идеясын Аррениус ары қарай дамытып, (5) – теңдеудегі тұрақты іс жүзінде нөлге тең ( $\text{const}=0$ ) болатынын дәлелдеді, сөйтіп, (5) – теңдеуді төмендегідей жазды.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (6)$$

Бұл (6)-теңдеу Аррениустың дифференциалдық теңдеуі деп аталады, мұндағы  $E_a$ -реакцияның активтену энергиясы. Дифференциалдық теңдеуді интегралдап, Аррениус өзінің интегралдық теңдеуін ұсынды:

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A_0, \quad (7)$$

мұнда  $E_a$  және  $A_0$  - активтену энергиясы және экспонента көбейткіші, белгілі бір мағынасы бар шамалар.

Егер (7) - теңдеуді:

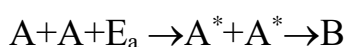
$$K = A_0 \cdot e^{-E_a/RT}. \quad (8)$$

түрінде жазсақ, онда ол Аррениустың негізгі теңдеуі деп аталады.

Аррениустың жоғарыдағы (6) - теңдеуінің қолданысы кеңдеу жалпы теңдеу болып табылады, ал (7) - теңдеуін қорытып шығарарда активтену энергиясы температураға тәуелсіз деген жорамал айтылған.

Аррениус өзінің теңдеулерін қорытып шығару үшін бірнеше жорамалдар жасайды:

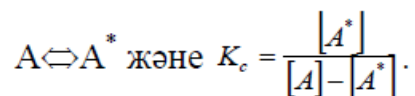
**Бірінші жорамал:** химиялық әрекеттесуге барлық молекулалар емес тек активтенген молекулалар түседі, өнім түзілердің алдында активтену процесі жүреді. Активтенген молекулалар соқтығысунәтижесінде түзіледі, соқтығысу процесі эндотермиялық процесс болатындықтан молекулалар жылу энергиясын (E) сіңіріп активті күйге көшеді. Мысалы  $2A \rightarrow B$  реакциясын:



деп жазуға болады Активті молекулалардың саны аз болады, олардың энергия бойынша таралуы Больцман теңдеуіне бағынады, бірақ температура өссе, активті молекула саны да өседі. Больцман көбейткіші:

шектер,  $n_0$  - бөлшектердің жалпы саны. **Активті молекулалар** деп кинетикалық энергиясы мен ілгерілемелі қозғалыс энергиясының және молекула атомдары мен атомдар тобының айналмалы және тер- белмелі қозғалыстары энергиясының артық мөлшері бар молекула- ларды айтады. Сондықтан Аррениус  $E_a$  - шамасын активтену энергиясыдеп атайды.

**Екінші жорамал:** активті молекуланың түзілуі қайтымды процесс, сондықтан оған массалар әрекеттесу заңы қолданылады, демек активті бөлшектердің концентрациясы термодинамикалық тепе-теңдікте болатындықтан оны тепе-теңдік константасы  $K_c$  арқылы өрнектеуге болады:



Үшінші жорамал: активті молекулалардың концентрациясы аз болатындықтан бастапқы молекулалардың бастапқы концентрациясына әсер етпейді.  $K_c$  шамасы үшін Вант - Гоффың изохора теңдеуін төмендегідей жазылады:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_a}{RT^2}$$

**Төртінші жорамал:** активті молекулалардың реакция өніміне ай- налу жылдамдығы температураға тәуелсіз, мұнда температура активті молекулалардың түзілу жылдамдығына ғана әсер етеді.

**Бақылау сұрақтары:**

- 1) Реакция жылдамдығының температураға тәуелділігіне Вант-Гофф ережесі қалай тұжырымдалады?
- 2) Активтену энергияның физикалық мағынасы қандай?
- 3) Аррениус теңдеуін математикалық тілде қойып шығарыңыз.
- 4) Аррениус теңдеуінің қандай түрі (дифференциалды не интегралды) универсалды болып есептеледі және себебін түсіндіріңіз?
- 5) Аррениус теңдеуі арқылы химиялық реакцияның активтену энергиясын графикалық әдіспен анықтағанда қандай тәжірибелі мәліметтер қолданылады?
- 6) Аррениус теңдеуінің интегралды түрі қандай жорамалы арқылы тұжырымдалған?
- 7) Аррениус тұжырымы бойынша қандай молекулалар активті молекулалар деп саналады?

**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.