**№ 21-Дәріс**

**Тақырып**: Күрделі реакциялардың кинетикалық зерттеулерінде қолданылатын активті соқтығысулар теориясының теориялық және қолданбалы аспектілері.

**Мақсаты**: Белсенді соқтығысу теориясының ережелерін және оны күрделі реакциялар кинетикасына қолдануды негіздеу.

**Активті соқтығысу теориясының негізгі қағидалары**

АСТ теориясында химиялық реакцияның жылдамдығы активті соқтығысу санына тура пропорционал деп есептеледі: .

Активті соқтығысу теориясы бойынша, реакция жылдамдығын анықтау екі шаманы білуге негізделген, олар: уақыт және көлем бірлігіндегі соқтығысулардың жалпы саны  және активті саны . Активті соқтығысулар молекуланың энергиясы активтену энергиясынан () кем болмаған кезде іске асады.

Активті соқтығысу теориясы негізінен бимолекулалы реакцияларға қолданылады, теория газдардың молекулалық-кинетикалық теориясына негізделген. Теорияның авторы Льюис (1918 г.).

*Эффективті соқтығысу диаметрі*

Молекулалар бір-бірімен соқтығысуы үшін олар иондық радиустары тең қашықтықта жақындасулары, және диаметрі бөлшектер диаметрлерінің жарты қосындысына тең цилиндр ішіне орналасулары қажет деп болжамданады: , мұнда - соқтығысудың эффективті диаметрі (соқтығысушы молекулалар диаметрінің ең аз арақашықтығы). Ал  - соғылысу қимасы деп аталады.

*Бір түрлі молекулалардың соқтығысу саны.*

Газдардың молекулалық-кинетикалық теориясы бойынша, 1 секундта 1 м3 көлемдегі соқтығысулардың жалпы саны мына теңдеумен өрнектеледі:

 , (молекула.м3/с), (3.1)

мұндағы n – 1 м3 көлемдегі А молекуласының саны; m – молекуланың массасы, кг.

 Егер молекуланың радиусы арқылы жазсақ, онда

, (3.2)

мұндағы МА – мольдік масса.

*Әр түрлі молекулалардың соқтығысу саны.*

Егер екі түрлі молекула әрекеттесетін болса, онда соқтығысудың жалпы саны ZAВмына теңдеумен өрнектеледі:

(молекула х м3/с) (3.3),

мұндағы - 1 м3көлемдегі А және В молекулалардың саны;- ортақталған диаметр, ол -ге тең. Ал - келтірілген масса, содан (3.3)-теңдеуді былай жазуға болады:

 (молекула.м3/с) (3.4)

Ал молекулалардың радиустары арқылы теңдеу былай жазылады:

 (3.5)

*Активті соқтығысу теориясындағы химиялық реакция жылдамдығы*

Льюистің активті соқтығысу теориясына сәйкес, реакция жылдамдығы активті соқтығысу санына тура пропорционал:және

 (молекула/м3⋅с) (3.6)

сА=сВ=1 болғандаW=Kболатындықтан, nA=nB=1 жағдайда АСТ теориясы бойынша жылдамдық константасы мына теңдеумен анықталады:

 (3.7)

СИ жүйесі бойынша жылдамдық константасының өлшемі м3 с-1 . ал (3.7)-теңдеуді Авогадро санына (NA) көбейтсек және м3-ті дм3 (л)-ке айналдырсақ жылдамдық контантасының өлшемі м -1с-1болады:

 103 (м -1с-1) (3.8)

Химиялық кинетикада маңызды рөл атқаратын (3.8)-теңдеуді алғаш М.Траутц (Германия) 1916 ж., содан кейін басқа жолмен У.Льюис (Англия) 1918 ж. қорытып шығарған, теңдеу Траутц-Льюис теңдеуі деп аталады. Осы теңдеудің көмегімен химиялық реакцияның жылдамдығын әрекеттесуші бөлшектердің өлшемдері және массалары сияқты молекулалық тұрақтылары арқылы теориялық жолмен есептейді.

*Экспонента алдындағы көбейткіштің активті соқтығысу теориясы бойынша мағынасы.*

Траутц және Льюис химиялық кинетика теориясына больцман көбейткіші дейтін шаманы енгізулерімен қоса, экспонента алдындағы көбейткішке (*А0*) температураның әсерін дұрыс түсіндіріп, оның физикалық мағынасын ашты.

Аррениустың теңдеуін  теңдеуімен салыстырып аламыз:

 (3.9).

Осыдан экспонента алдындағы көбейткіш уақыт бірлігіндегі және көлем бірлігіндегі соқтығысулардың жалпы санының функциясы екенін көреміз, яғни А0=f(Z0). Газдардың молекулалық-кинетикалық теориясы бойынша , ал активті соқтығысулар саны (*Za*):



# Шынайы және байқалмалы активтену энергиясы

# Активті соқтығысу теориясынан теңдеуі шығатынын көрдік. Бұл теңдеудегі активтену энергиясы шынайы (теориялық) активтену энергиясы деп аталады, ал Z0 С=1 болған жағдайда активті соқтығысу санын көрсетеді. Аррениустың теңдеуіндегі активтену энергиясы байқалмалы (тәжірибелік) активтену энергиясы деп саналады.

Активтену энергиясының шынайы және байқалмалы мәндерінің арақатынасын табу үшін  теңдеуін логарифмдеп  теңдеуін аламыз. Бұл теңдеуді температура бойынша дифференциалдасақ: 



теңдеуі алынады. Алынған теңдеуді Аррениустің дифференциалды  теңдеуімен салыстырсақ  немесе

 (3.10)

теңдеуі шығады.

Cоңғы теңдеуден тәжірибелік активтену энергиясы () температураға тәуелді емес, ал шынайы активтену энергиясы тәуелді болатынын көреміз. Шынайы активтену энергиясы динамикалық шама, оның тәжірибелік активтену энергиясынан айырмашылығы - тәуелділігі бойынша табылмайтындығында.

*Активті соқтығысу теориясының артықшылығы:*

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.

*Теорияның 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.

Теорияның жоғарыда аталған кемшіліктері әрекеттесуші бөлшектердің реалды қасиеттерін анық көрсетпей, тек қатты сфера моделін қолданғанда көптеген жуықтаулар мен жорамалдар жасалуына байланысты. Бірақ бұл кемшіліктерден активті соқтығысу теориясы дұрыс теория емес, оны химиялық реакцияның кинетикасын зерттеуге қолдануға болмайды деген пікір тумайды.

**Әдебиеттер**

1. Практическая химическая кинетика. Под ред. М.Я.Мельникова. Изд-во МГУ им.М.В.Ломоносова и С.-Петербургского университета, 2006. – 590 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: «Высшая школа», 2003. - 527 с.
3. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ им.М.В.Ломоносова,1995. – 351 с.
4. Семиохин И.А. Сборник задач по химической кинетике. М.: Изд-во МГУ им.М.В.Ломоносова, 2005. – 89 с.