**22 ДӘРІС**

**Тақырып:** АСТ теориясының мономолекулалы реакцияларда қолданылуы.

Линдеман гипотезасы

**Мақсаты:** АСТ теориясының мономолекулалы реакцияларда қолданылуын негіздеу

Химиялық кинетикада мономолекулалы реакциялар ерекше орын алады. Мономолекулалы реакция деп химиялық өзгеріске тек бір ғана зат өзінің концентрациясына пропорционал жылдамдықпен ұшырайтынын айтады. Реакция жылдамдығының концентрацияға пропорционалдығын активті соқтығысу теориясы тұрғысынан түсіндіруге болмайды. Орташа энергиядан артық (үстеме) энергия пайда болуы үшін бөлшектердің соқтығысуы кезінде энергия алмасуы болуы қажет, демек бұл жағдайда реакция жылдамдығы концентрациясының квадратына пропорционал болуы тиіс. Сөйтіп мономолекулалы реакцияда бөлшектердің қалай активтенетіні белгісіз болды. Сондықтан, мономолекулалы реакцияда бөлшектердің активтену жолдары туралы химиялық кинетикада көптеген әртүрлі көзқарастар орын алады. 1919 ж. Ж.Перрен мономолекулалы реакцияға қатысатын бөлшек активтенуге қажетті энергияны ыдыс қабырғасы қызған кезде сәулеленуінен алады деген пікір айтты. 1921 ж. Лондонда өткен Фарадей қоғамының отырысында Оксфорд университетінің профессоры Ф.Линдеман Перреннің теориясын сынап, мономолекулалы реакцияда бөлшектердің активтену жолдары туралы өз гипотезасын ұсынды. Бұдан бірнеше күннен кейін, 1921 жылдың қазан айында Й.Христиансен Капенгагенде докторлық диссертация қорғап, Линдеман пікіріне ұқсас пікірлерді айтты. Бірақ, мономолекулалы реакциялар кинетикасына қазіргі кездегі көзқарастар тарихи жағынан тек бір ғана оқымыстының атымен Линдеман гипотезасы (немесе Линдеман теориясы) деп аталады.

Линдеман гипотезасы бойынша, мономолекулалы реакцияның алғашқы сатысында А молекуласы кез келген басқа бір бөлшекпен (мысалы, газ молекуласымен, реакция өнімімен немесе А затының екінші молекуласымен) бимолекулалық соқтығысуға ұшырайды, содан соң келесі сатыда химиялық реакция өтеді деп болжамданады. Бірінші сатыда соқтығысу әсерінен молекула активтеніп, потенциалды тосқауылдан өтуге қажетті энергияға ие болады. Реакция өнімі бірден түзілмейді, ол үшін біраз уақыт қажет, ол уақыт молекуланың екінші бір бөлшекпен соқтығысып қозған күйге келуі үшін қажет. А затының қозған молекуласы оның екінші молекуласымен соқтығысып не дезактивтенуге (активсізденуге) немес химиялық реакцияға ұшырайды.

Сөйтіп Линдеман гипотезасы бойынша, мономолекулалы реакцияда химиялық өзгеріске түсетін молекула алдымен бимолекулалық активтенуден өтіп, содан соң ғана активтенген молекула реакция өніміне айналады. Осыдан активті соқтығысу теориясы газ фазада жүретін мономолекулалы реакцияларға да қолданылатынын көреміз.

Мономолекулалы реакцияның кинетикасын қарастырайық.

Реакцияның бірінші сатысы: А+А→А\*+А – активтену сатысы, оның жылдамдығы

 тең. (3.11)

Екінші сатысы: А\*+А→А+А –дезактивтену сатысы, жылдамдығы

 (3.12)

Үшінші сатысы: А\*→В – активтенген молекуланың реакция өніміне айналуы, оның жылдамдығы активті молекуланың концентрациясына тура пропорционал:

 (3.13).

Жалпы алғанда, реакцияның жылдамдығы активті бөлшектердің жалпы концентрациясымен анықталады:

 (3.14),

мұндағы К – жалпы реакцияның жылдамдық константасы.

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

Ал активті А\* бөлшектің концентрация өзгерісінің жылдамдығын жазсақ:  (3.15).

Активті бөлшектің концентрациясын (15)-теңдеуден тауып, оны (14)-теңдеуге қойсақ:

, сонда  (3.16).

Алынған (16)-теңдеуді газдың әртүрлі қысымдары үшін қарастырайық:

 а) төмен қысымда  - көбейтіндісін ескермеуге болады, дезактивтену процесінің ықтималдығы аз және <<kа, kр болатындықтан , демек реакцияның реттілігі екіге тең ( n=2);

 б) жоғары қысымда kр–дің әсері (үлесі) аз, сондықтан , демек n=1.

 Сөйтіп, мономолекулалы реакциялардың реттілігі, тәжірибелер көрсеткендей, қысымның жоғары мәндерінде 1-ге дейін, ал төмен мәндерінде 2-ге дейін өзгеретінін Линдеман теориясы жақсы түсіндіреді. Линдеман теориясының маңыздылығы: біріншіден, реакцияға түсетін зат бимолекулалы соқтығысудың нәтижесінде ие болатынын көрсетті; екіншіден, мономолекулалы реакцияның реттілігі қысымға байланысты өзгеретінін түсіндірді.

**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.