**23-ДӘРІС**

**Тақырып**: **Активті комплекс теориясының** теориялық және қолданбалы аспектілері

**Мақсаты**: Активтендірілген комплекс теориясының негізгі ережелерін негіздеу.

* + 1. **Активті комплекс теориясының постулаттары**

Активті комплекс теориясының математикалық теңдеулері бірнеше постулаттардың негізінде алынады.

1. Реакцияға түсетін молекулалық жүйе потенциалдық энергия бетімен қозғалып Р нүктесіне жеткен соң бастапқы күйге қайта орала алмайды, сөзсіз реакция өнімінің аймағына өтеді.
2. Молекулалық жүйенің потенциалдық энергия бетінде реакция жолымен Р нүктесі арқылы қозғалысы кванттық эффектілер ескерілмей тек классикалық механика заңдарымен түсіндіріледі.
3. Молекулалық жүйе потенциалдық энергия бетімен адиабатты және потенциалдық энергияның басқа бетіне өтпей қозғалады.
4. Химиядық реакция әрекеттесуші молекулалардың энергия бойынша тепе-теңдік таралуы бұзылмаған жағдайда өтеді, сондықтан активті комплекстің концентрациясы комплекс пен бастапқы заттар арасындағы тепе-теңдіктің термодинамикалық константасы арқылы бейнеленеді.

Химиялық реакцияның жылдамдығы аралық күй теориясы бойынша, активті комплекстің потенциалдық тосқауылдан өту жылдамдығымен анықталады. Реакция жылдамдығы активті комплекстің концентрациясына пропорционал, басқа сөзбен айтқанда, активті комплекстің уақыт және көлем бірлігінде потенциалдық тосқауыл шыңынан өткен санына тура пропорционал, ал комплекстің өмір сүру уақытына кері пропорционал:

 (3.17)

Химиялық реакцияның теңдеуін жалпы түрде былай жазайық:

А+В D+Е или А+В  АВ\*D+Е (3.18)

III

мұндағы [AB\*] - активті комплекстің концентрациясы; К1 и К-1– тура және кері реакцияның жылдамдық константалары.

Элементар сатылардың тәуелсіздік принципі бойынша, сатылардың әрқайсысына формальды кинетиканың заңдарын қолдануға болады, және бастапқы реагенттер мен активті комплекс арасында квазитепе-теңдік орнайды (теңдеу 2, саты I). Реакцияның І – сатысындағы тура және кері реакцияның жылдамдықтары жоғары, сондықтан реакцияның жалпы жылдамдығы ІІ-ші сатының жылдамдығымен анықталады. Реакцияның жалпы жылдамдығын былай жазамыз:

 (3.19)

Тепе-теңдік орнағанда тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияныкіне теңеседі:

немесе (3.20),

мұнда К\* - активті комплекс түзілу реакциясының тепе-теңдік константасы. Ал (3.20)-теңдеу бойынша

 (3.21)

Түзілген активті комплекс [AB\*] реакция өніміне айналған кезде активті комплекстің ыдырау бағытына қарай ескі байланыстар ν-тербеліс жиілікпен бұзылады. Тербеліс жиілігі активті комплекстің ыдырау жылдамдығының константасына (К-1) сай. Олай болса , (h –Планк тұрақтысы, k – Больцман тұрақтысы) теңдеуінен AB\*-ның ыдырау жылдамдық константасын аламыз:

 (3.22),

Константаның өлшемі тербеліс жиілігінің өлшеміндей. Енді (5)-теңдеуді (3.22)-теңдеуді ескеріп былай жазуға болады:

. (3.23)

Бұл (3.23)-теңдеу активті комплекс теориясының *негізгі теңдеуі* деп аталады. *Адиабатты жағдай* деп химиялық реакция электрондар бір күйден екінші бір күйге ауыспайтын жағдайда жүретінін айтады. Электрондық күйдің тұрақты жағдайында ғана жүйенің потенциалдық энергиясы ядролар координаттарының функциясы болады.

*Абсолюттік жылдамдықтар теориясының негізгі мақсаттары.*

Реакцияның абсолюттік жылдамдығын анықтау үшін алдымен екі мақсат орындалуы қажет, біріншісі активтену энергиясын табу, екіншісі жиілік факторды (А0) табу. Бірінші мақсаттың орындалуы үшін потенциалдық энергия бетін анықтау қажет, бұл кванттық механика негізінде орындалады. Екінші мақсаттың орындалуы статистикалық термодинамика әдістерін қолдануға негізделген.

*Активті комплекстің энергиялық тосқауылдан өту жылдамдығы.*

Активті комплекс теориясы бойынша = немесе , бұл теңдеу реакция жылдамдығының теңдеуі.

Егер активті комплекстің концентрациясы бірге тең, яғни =1 болса, онда реакцияның жылдамдығы -қа тең. Бұл шама активті комплекстің энергиялық тосқауылдан өтуінің эффективті жылдамдығы деп аталады.  - шамасы кез келген реакция үшін универсалды, өлшемі жиіліктің өлшеміндей: (Дж.К)/( Дж.К.с) = с-1, және тек температураға тәуелді.

**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.