**24-ДӘРІС**

**Тақырып**: Активтенген кешен теориясының статистикалық және термодинамикалық негіздемесі.

**Мақсаты**: АКТ статистикалық және термодинамикалық негіздемесін сипаттау.

Активті комплекс (аралық күй) теориясы бойынша реакция бастапқы заттар ↔ активті комплекс → реакция өнімі деп жазылады. Бастапқы заттар мен активті комплекс арасында квазитепе-теңдік орнайды деп болжамданады. Активті комплекстің ыдырау (реакция өніміне айналу) жылдамдық константасын статистикалық термодинамика әдістерін қолданып есептейді. Ол үшін ыдырау сатысын комплекстің реакция координатасы бойымен ілгерілмелі қозғалысы деп қарастырады.

Активті комплекс теориясының негізгі теңдеуі жоғарыда берілгендей былай жазылады:

 , (3.26)

мұндағы kВ=1,38⋅10-23 Дж⋅К-1 – Больцман тұрақтысы, h=6,63⋅10-34 Дж⋅с – Планк тұрақтысы, - активті комплекстің түзілу реакциясы үшін мольдік концентрациямен (моль⋅л-1) алынған тепе-теңдік константасы.

Статистикалық термодинамикада тепе-теңдік константаны күй қосындылары арқылы бейнелейді:

, (3.27)

мұндағыQ≠ - активті комплекстің толық күй қосындысы, Qб.зат – бастапқы заттардың толық күй қосындыларының көбейтіндісі,  - абсолюттік нөлге (Т*=*0) активтену энергиясы. Толық күй қосындысы молекуланың ілгерілмелі, электрондық, айналмалы және тербелмелі қозғалыстарына сай күй қосындылардың көбейтіндісі:

*,* (3.28

Активті комплекстің кәдімгі молекуладан айырмашылығы

Активті комплекстің кәдімгі молекуладан айырмашылығы оның тербелмелі еркіндік дәрежесінің 1-ге кем болуында, яғни комплекстің ыдырауын туғызатын тербеліс тербелмелі күй қосындысында ескерілмейді.

###### *Активті комплекс теориясының термодинамикалық сипаты*

Активті комплекс теориясының термодинамикалық мағынасы бойынша, тепе-теңдік константасы бастапқы заттар мен комплекстің термодинамикалық функцияларының айырымы арқылы сипатталады. Ол үшін тепе-теңдік константасы концентрация емес, қысым арқылы жазылады. Қысым арқылы жазылған константа активті комплекстің түзілу реакциясының Гиббс энергиясы өзгерісімен байланысты болатыны белгілі:

, (3.33)

Бөлшектер саны өзгермей жүретін мономолекулалы реакцияда түзілетін активті комплекс үшін  *,* сонда жылдамдық константасы:

, (3.34)

Теңдеудегі энтропиялық көбейткіш () активті соқтығысу теориясындағы стериялық фактордың мағынасына сай.

###### *Газ фазада жүретін бимолекулалы реакциялар үшін жылдамдық константасының теңдеуі*

Газ фазада өтетін бимолекулалы реакциялар үшін жоғарыда келтірілген жылдамдық константасының теңдеуіне (18-теңдеу) тағы да бір қосымша көбейткіш RT/p0 кіреді (p0 = 1 бар = 100 кПа). Бұл көбейткіш   
-ден *-*ге ауысу үшін қажет. Сонда

, (3.35)

Ерітіндіде жүретін бимолекулалы реакциялар үшін жылдамдық константасының теңдеуі

Ерітіндідегі бимолекулалы реакциялардың жылдамдық константасы активті комплекс түзілу сатысының Гельмгольц энергиясы арқылы жазылады:

, (3.36)

*Моно- және бимолекулалы реакциялар үшін жылдамдық константасының жалпы теңдеуі*

Ерітіндіде жүретін мономолекулалы реакция үшін Еа=ΔΗ\*+RT, ал бимолекулалы реакция үшін Еа=ΔΗ\*+2RT. Алайда, көптеген реакциялар үшін Еа≈ΔΗ\*, сонда жылдамдық константасының теңдеуі жалпы түрде былай жазылады:

, (3.37)

*Активті комплекс теориясы бойынша экспонента алдындағы көбейткіштің мағынасы*

Аралық комплекс теориясы бойынша жылдамдық константасының теңдеуін (21-теңдеу) Аррениус теңдеуімен () салыстырсақ (теңестірсек) экспонента алдындағы көбейткіштің (А) физикалық мағынасын ашуға болады. Сонда теңестіруден аламыз:

, (3.38)

бұл теңдеу экспонента алдындағы көбейткіш энтропияның функциясы екенін көрсетеді. Олай болса (22)-теңдеудің көмегімен ΔS\*-ті анықтауға болады, яғни теңдеуді логарифмдесек:

. (3.39)

Демек экспонента алдындағы көбейткішті білу арқылы ΔS\*-ті табуға болады.

*Активті комплекстің құрылымы*

Активтену энтропиясы (ΔS\*) арқылы активті комплекстің құрылымын анықтауға болады.

1. Егер ΔS\*<0 болса, онда бастапқы заттарға қарағанда активті комплекстің құрылымы тығыз, қатты деп саналады;

2. Ал ΔS\*>0 болса, онда активті комплекстің құрылымы бастапқы заттармен салыстырғанда босаңдау, тығыз емес деп есептеледі.

Сөйтіп, активті комплекс теориясының термодинамикалық сипатына жүйе бастапқы заттардың күйінен активті комплекс күйіне ауысқан кездегі термодинамикалық функциялардың өзгерісі арқылы атом-молекулалық құрылымының өзгеру процестерін жеткілікті түрде сипаттауға болатынын көреміз.

**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.