**Лекция 10. Анализ мономолекулярных реакций и обоснование применения положений ТАС для реакций в газовой фазе на примере работы Линдемана.**

**Цель:** познакомить с возможностью применения ТАС к мономолекулярным реакциям

**Применение ТАС к мономолекулярным реакциям. Гипотеза Линдемана**

В истории химической кинетики мономолекулярные реакции занимают особое место. Мономолекулярными называют реакции, в которых химическое превращение претерпевает лишь только одно вещество со скоростью, пропорционально его концентрации. Пропорциональность скорости реакции концентрации вещества для таких реакций не может быть объяснена с точки зрения теории активных столкновений. Это связано с тем, что появление молекул с энергией, большей по сравнению со средней, происходит в результате энергообмена при соударении частиц, т.е. скорость реакции должна быть в таком случае пропорциональна квадрату их концентрации. Возникает вопрос о природе активации частиц в таких реакциях.

В кинетике мономолекулярных реакций самым дискуссионным вопросом был способ активации частиц. В связи с развернувшейся дискуссией по поводу механизма активации в этих реакциях Ж.Перрен в 1919 году высказал гипотезу о том, что молекулы в таких реакциях получают дополнительную энергию в виде излучения от нагретых стенок реакционного сосуда. Позднее, в 1921 году в Лондоне на заседании Фарадеевского общества профессор Оксфордского университета Ф.Линдеман выступая с критикой теории Перрена, предложил свою оригинальную гипотезу о путях активации частиц в мономолекулярных реакциях. А несколькими днями позже, в начале октября 1921 года Й.Христиансен в Капенгагене защищал докторскую диссертацию, в которой он высказал совершенно аналогичные предположения, касающиеся механизма мономолекулярных реакций. Но истории было угодно распорядиться так, что теория, на которой базируются все современные представления о мономолекулярных реакциях, получила имя только одного ученого – теории Линдемана.

В основе гипотезы Линдемана лежит предположение о том, что первой стадией этих реакций является не химическая реакция, а бимолекулярное столкновение А с любой частицей (с инертным газом, продуктом реакции, и с другой молекулой А), которое при благоприятных обстоятельствах приводит к ее активации, т.е. приобретению энергии, достаточной для перехода через потенциальный барьер. Образование продукта реакции происходит не сразу, а идет во времени, т.е. между соударениями есть промежуток времени, в течение которого происходит концентрирование энергии в небольшом объеме молекулы, это предшествует переходу молекул в возбужденное состояние.

При этом возбужденная молекула может столкнуться с другой молекулой и в результате дезактивироваться либо данное столкновение приведет к образованию продукта реакции. Теория активных столкновений в некоторых случаях может быть использована для мономолекулярных реакций в газовой фазе, согласно которой, в соответствии с гипотезой Линдемана, мономолекулярное превращение в этих условиях является сложным процессом, состоящим из предварительной бимолекулярной стадии активации и только затем мономолекулярного превращения активных частиц в продукт реакции.

Рассмотрим это количественно.

На первой стадии: А+А→А\*+А - процесс активации и ее скорость определяется следующим уравнением:  (11)

На второй стадии: А\*+А→А+А – процесс дезактивации,  (12)

На третьей стадии: А\*→В - процесс гибели активных модификаций, переход их в продукты реакции, т.е. химическая реакция, скорость которой будет зависеть только от концентрации активной модификации и определяется по уравнению:  (13).

В общем случае скорость процесса в целом будет зависеть от общего числа активных частиц:  (14), где К – константа скорости суммарной реакции.

Для анализа этой зависимости используем метод стационарных концентраций (МСК):  и запишем скорость, изменяя концентрации активных частиц А\*.

 (15).

Из уравнения (15) найдем концентрацию активных частиц и подставим в уравнение (14): ,  (16).

Проанализируем уравнение (16). Рассмотрим мономолекулярную реакцию в газовой фазе:

а) при низких давлениях произведением  - можно пренебречь, так как процесс дезактивации будет маловероятным и <<Ка, Кр и тогда , т.е. порядок реакции равен двум ( n=2);

б) при высоких давлениях вклад Кр - мал, поэтому  т.е. n=1.

Наблюдаемые на практике изменения порядков реакции мономолекулярной реакции до единице при увеличении давления, а при низких давлениях до двух были хорошо обоснованы таким образом теорией Линдемана. Из этого следовало, что теория активных столкновений в некоторых случаях может быть использована для мономолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе.

Таким образом, схема Линдемана предполагала единый для всех химических реакций с термическим характером активации путь приобретения реагентами избыточной энергии через бимолекулярные столкновения, и в этом состоял ее первый важнейший результат. Во-вторых, она вполне естественным путем объясняла, почему в мономолекулярных реакциях при варьирования давления в реакционной системе наблюдается изменение кинетического порядка.

Литература

1. Оспанова А.К., Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Теории и проблемы физической химии. Алматы. Изд-во КазНУ им. Аль-Фараби. 2021. С.191

2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

3.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.