

## Дәріс 6. Катализдегі активті комплекс теориясы және оның термодинамикалық тұрғыдан түсіндірілуі.

**Дәрістің мақсаты:** катализдегі активті комплекс теориясының теңдеулерін келтіріп шығару арқылы реакцияның жылдамдық константасының мәнін ашу. Активті комплекс теориясының статистикалық аспектілері туралы мәлімет алу және осы теорияның термодинамикалық тұрғыдан түсіндірілуін келтіріп шығару.

Активті комплекс теориясы бойынша химиялық реакцияның жылдамдығын активтенген комплекстің потенциалдық тосқауылдан өту жылдамдығы деп есептейді. Реакцияның жылдамдығы активті комплекстің концентрациясына яғни потенциалдық тосқауылдан көлем және уақыт бірлігінде өткен активті комплекстің санына тура пропорционал, ал оның өмір сүру уақытына кері пропорционалды:

$$W = \frac{d[AB^*]}{dt} \quad (5.30)$$

Абсолюттік жылдамдық теориясы реакцияның жылдамдық константасын абсолютті есептеудің әрекеттесетін молекулалардың тек қарапайым қасиеттеріне, яғни, олардың геометриялық конфигурациясы, өлшемдері, күш тұрақтылары туралы мәліметтерге негізделген принципіалды мүмкін болатын жолдарын береді.

Жалпы түрде жазылған мына реакцияны қарастырайық:



мұнда  $[AB^*]$ - бастапқы және соңғы заттармен тепе - теңдікте болатын активті комплекстің концентрациясы.  $K_1$  және  $K_{-1}$  - тура және кері реакцияның жылдамдық константалары.

Элементар реакциялардың тәуелсіз өту принципі бойынша, әрбір сатыға формальды кинетиканың заңдарын қолдануға болады және бастапқы реагент пен активті комплекс арасында квазитепе-теңдік жағдай орнайды. Бірінші сатыда (I) тура және кері реакцияның жылдамдықтары жоғары, ал жалпы жылдамдық екінші сатымен (II) анықталады. Осы реакция теңдеуін негізге ала отырып, реакцияның жалпы жылдамдығын былай жазамыз:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = K_1[A][B] - K_{-1}[AB^*] \quad (5.32)$$

Тепе-теңдік кезінде тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығына тең, демек  $K_1[A][B] = K_2[AB^*]$  (5.33) немесе  $\frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} = K^*$

(2.34),

мұнда  $K^*$  - аралық активті комплекс түзілу реакциясының тепе-теңдік константасы. (2.34)-теңдеуден табамыз:

$$K_1 = K_{-1}K^* \quad (5.35)$$

Егер  $[AB^*]$  түзілсе, онда ол реакцияның өніміне айналады, бұл кезде ескі байланыстар тербеліс жиілігімен ( $\nu$ ) активті комплексінің ыдырау бағытына қарай бұзылады. Осы тербеліс жиілігі активті комплекс ыдырауының жылдамдық константасына ( $K_{-1}$ ) сәйкес келеді. Сонда  $h\nu = kT$  теңдеуінен ( $k$  - Больцман константасы,  $h$  - Планк тұрақтысы)  $AB^*$  комплексінің ыдырау реакциясының жылдамдық константасын табуға болады:

$$\nu = \frac{kT}{h} = K_{-1} \quad (5.36),$$

оған тербеліс жиілігінің өлшемі сәйкес келеді. Ал (5.36)-теңдеуді ескере отырып (2.35)-теңдеуді былай жазуға болады:

$$K_1 = \frac{kT}{h} \cdot K^* \quad (5.37)$$

Соңғы теңдеу активті комплекс немесе абсолюттік жылдамдық теориясының негізгі теңдеуі болып саналады және оны тек адиабатты өтетін химиялық реакциялар үшін қолдануға болады.

### Активті комплексінің эффективті өту жылдамдығы

Активті комплекс теориясы бойынша  $K_1 = \frac{kT}{h} \cdot K^* = \frac{kT}{h} \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]}$  (5.38)

немесе  $K_1 \cdot [A] \cdot [B] = \frac{kT}{h} \cdot [AB^*]$  (5.39), ал бұл теңдеу реакция жылдамдығын береді.

Активті комплексінің концентрациясы  $[AB^*] = 1$  болса онда реакцияның

жылдамдығы  $\frac{kT}{h}$  көбейткішіне тең. Бұл көбейткіш активті комплексінің энергия тосқауылдан өтуінің эффективті жылдамдығы деп аталады. Бұл көбейткіш кез келген типтегі реакция үшін универсалды функция, оның

өлшемі тербеліс жиілігінің өлшеміндей  $(\text{Дж}\cdot\text{К})/(\text{Дж}\cdot\text{К}\cdot\text{с}) = \text{с}^{-1}$  және тек температураға тәуелді.

### Трансмиссиялық коэффициент

Активті комплекстің тендеуіне қосымша көбейткішті ( $\chi$ ) енгізу керек, оны трансмиссиялық коэффициент немесе айналу коэффициенті деп атайды:

$$K_1 = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot K^* \quad (5.40)$$

Бұл  $\chi$  көбейткіш активті комплекстің реакция өніміне айналу ықтималдылығын ескеру үшін енгізілген. Егер  $\chi = 1$  болса, онда активті комплекс реакция өніміне айналады, ал егер  $\chi \neq 1$  болса, онда реакцияның жүру барысында қандайда бір ауытқу болады. Кейбір реакциялар үшін, яғни, активті комплекстің бастапқы өнімдерге айналу процесі жеңіл болған жағдайда,  $\chi < 1$  болады. Трансмиссиялық коэффициенттің бірден ауытқуы көп яғни  $\chi \ll 1$  болады, адиабаттық емес жағдайда байқалады. Трансмиссиялық коэффициент нольге тең болуы мүмкін, мысалы, газ фазасында екі атом соқтығысқанда әрбір соқтығысудан активті комплекс түзіледі, бірақ ол бастапқы атомдардың энергиясын сақтайтындықтан бірінші тербеліс кезінде-ақ бұзылып кетеді. Сонымен бірге  $\chi > 1$  жағдайы да байқалады. Бұл процестер туннельді, яғни, жүйе энергиялық тосқауылдың шыңынан емес оның ішінен өтуі кезінде орындалады. Әдетте туннельді өтулер электрон тасымалдау реакциясында байқалады, бірақ олар химиялық байланыстардың үзілуімен жүретін кәдімгі химиялық реакциялар үшін өте сирек кездеседі.

### Стационарлық концентрациялар әдісі негізінде активті комплекс теориясының тендеуін қорытып шығару



отырып және стационарлы концентрация әдісін қолданып активті комплекс теориясының негізгі тендеуін былайша қорытуға болады. Аралық активті комплекстің концентрациясының уақыт бойынша өзгерісін келесі түрде жазуға болады:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = K_1[A][B] - K_2[AB^*] \quad (5.41)$$

мұндағы  $K_1$  - аралық активті комплекстің түзілуінің жылдамдық константасы;  $K_2$  - комплекстің реакция өніміне айналуының жылдамдық константасы. Квазитепе-теңдік жағдайда аралық активті комплекстің пайда болуының және жойылуының жылдамдықтары мынаған тең:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = 0 \text{ немесе } K_1[A][B] = K_2[AB^*], \text{ осыдан } \frac{K_1}{K_2} = \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} = K^* \quad (5.42)$$

Енді (5.42)-теңдеуді ескеріп (5.42)-теңдеуді былай жазамыз:  $K_1 = K_2 K^*$  (5.43). Аралық активті комплекстің ыдырауының жылдамдық константасын реакция өнімдерінің түзілуіне әкелетін комплекстегі байланыстың үзілу жиілігі ретінде есептеуге болады және активті комплекс теориясының негізгі

теңдеуі мына теңдеуге ұқсас:  $K_1 = \frac{kT}{h} \cdot K^* \quad (5.37).$

### Активті комплекс теориясының статистикалық аспекті

Активті комплекс теориясында (аралық күй теориясы) элементар (қарапайым) реакцияны активті комплекстің мына схема бойынша мономолекулалық ыдырауы деп қарастырады: реагенттер ↔ акт.комплекс → өнімдер.

Реагенттер мен активті комплекс арасында квази тепе-теңдік болады деп есептеледі. Мономолекулалық ыдыраудың жылдамдық константасын статистикалық термодинамиканың әдістерін қолданып анықтайды, ол үшін комплекстің ыдырауын оның реакция координаты бойынша бір өлшемді ілгерілемелі қозғалысы деп қарастырады.

Активті комплекс теориясының негізгі теңдеуінің түрі:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger \quad (5.38),$$

мұнда  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> - Больцман тұрақтысы,  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - Планк тұрақтысы,  $K_c^\ddagger$  - активті комплекс түзілуінің молярлы концентрация (моль/л) бойынша алынған тепе-теңдік константасы. Тепе-теңдік константасының есептелу тәсіліне байланысты активті комплекс теориясы (АКТ) статистикалық немесе термодинамикалық тұрғыдан түсіндіріледі.

Статистикалық тұрғыдан қарастыруда тепе-теңдік константасын күй қосындылары арқылы өрнектейді:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{реаг}}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.39),$$

мұнда  $Q^\ddagger$ -активті комплекстің толық күй қосындысы,  $Q_{\text{реар}}$ -реагенттердің толық күй қосындыларының көбейтіндісі,  $E_0^\ddagger$  -абсолюттік нөльдегі ( $T=0$ ) активтену энергиясы.

Толық күй қосындысы, әдетте, молекулалардың қозғалыс түрлеріне (ілгерілмелі, электрондық, айналмалы және тербелмелі) сәйкес көбейткіштерден тұрады:

$$Q = Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{айн}} \cdot Q_{\text{терб}} \quad (5.40)$$

### Ілгерлемелі күй қосындысы

Массасы  $m$ -ге тең бөлшек үшін ілгерілмелі күй қосындысы тең:

$$Q_{\text{илл}} = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.41)$$

Ілгерлемелі қосындының өлшемі (көлем) $^{-1}$ , себебі сол арқылы заттардың концентрациясы бейнеленеді.

**Электрондық күй қосындысы** қалыпты температураларда тұрақты болады, ол негізгі электрондық күйдің туындауына тең:  $Q_{\text{эл}} = g_o$ .

### Айналмалы күй қосындысы

Екі атомды молекула үшін айналмалы күй қосындысы тең:

$$Q_{\text{айн}} = \frac{8\pi^2 \mu r^2 k_B T}{\sigma h^2} \quad (5.42),$$

мұнда  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  -молекуланың келтірілген массасы,  $r$  - ядролардың арақашықтығы, симметриялы емес АВ молекуласы үшін  $\sigma=1$ , симметриялы  $A_2$  молекуласы үшін  $\sigma=2$ .

Көп атомды сызықты молекула үшін айналмалы күй қосындысы  $T$ -ға пропорционалды, ал сызықты емес молекула үшін  $T^{3/2}$ -не пропорционалды. Әдеттегі температураларда айналмалы күй қосындысы  $10^1$ - $10^2$  тең болады.

### Тербелмелі күй қосындысы

Молекуланың тербелмелі күй қосындысы әрқайсысы белгілі бір тербеліске сай көбейткіштердің көбейтіндісі ретінде жазылады:

$$Q_{\text{терб}} = \prod_{i=1}^n \left( 1 - \exp \left[ - \frac{hc\nu_i}{k_B T} \right] \right)^{-1} \quad (5.43),$$

мұнда  $n$  - тербеліс саны ( $N$ -атомнан тұратын сызықты молекула үшін  $n=3N-5$ , сызықты емес молекула үшін  $n=3N-6$ ),  $c=3 \cdot 10^{10}$  см·с<sup>-1</sup> - жарық жылдамдығы,  $\nu_i$  - тербеліс жиілігі, см<sup>-1</sup>. Әдеттегі температураларда айналмалы күй қосындысы 1-ге өте жақын, тек  $T > \nu$  болған жағдайда ғана 1-ден едәуір ауытқиды. Өте жоғары температурада әрбір тербеліс үшін тербелмелі күй қосындысы температураға тура пропорционалды:

$$Q_i \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{hc \nu_i} \quad (5.44)$$

**Активті комплексің жай молекулалардан айырмашылығы** оның тербелмелі еркіндік дәрежесінің 1-ге аз болуында, яғни: комплексің ыдырауын туғызатын тербеліс күй қосындысына кірмейді.

Активті комплекс теориясын **термодинамикалық** тұрғыдан қарастырған кезде тепе-теңдік константасын активті комплекс пен бастапқы заттардың термодинамикалық функцияларының айырмасы арқылы бейнелейді. Ол үшін концентрация бойынша алынған тепе-теңдік константасын қысым бойынша алынған константаға айналдырады. Қысым бойынша алынған тепе-теңдік константасы активті комплексің түзілу реакциясының Гиббс энергиясымен байланысты:

$$K_p^\ddagger = \exp \left( - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (5.45)$$

Активті комплекс түзілген кезде бөлшектер саны өзгермейтін мономолекулалы реакция үшін  $K_c^\ddagger = K_p^\ddagger$  және жылдамдық константасы келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left( - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \cdot \exp \left( - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right) \quad (5.46)$$

Мұндағы энтропиялық  $\exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right)$  көбейткішті активті соқтығысу теориясындағы стериялық көбейткіш ( $P$ ) ретінде қарастырады.

Газ фазасында жүретін бимолекулалы реакциялар үшін бұл формулаға  $RT/p^0$  көбейткіші қосылады ( $p^0=1$  бар = 100 кПа), ол көбейткіш  $K_c^\ddagger$ -ден  $K_p^\ddagger$ -ға көшу үшін қажет:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.47)$$

Ерітіндіде жүретін бимолекулалы реакциялар үшін тепе-теңдік константасын  $K_c^\ddagger$  активті комплекс түзілу реакциясының Гельмгольц энергиясы арқылы бейнелейді:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.48)$$

Ерітіндідегі мономолекулалы реакция үшін  $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ , бимолекулалы үшін  $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$ , бірақ көптеген реакциялар үшін  $E_a \approx \Delta H^\ddagger$ , сонда

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (5.49)$$

**Активті комплекс теориясына сәйкес экспонента алды көбейткішінің физикалық мағынасы**

Жылдамдық константасы теңдеуін Аррениустың  $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  теңдеуімен салыстырсақ экспонента көбейткішінің ( $A_0$ ) мағынасын табуға болады:

$$A_0 = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (5.50)$$

Демек  $A_0$  шамасы энтропияның функциясы. Бұл теңдеу  $\Delta S^\ddagger$ -ті анықтауға мүмкіндік береді:

$$\ln A = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (5.51)$$

**Бақылау сұрақтары:**

- 1) Активті комплекс теориясы бойынша химиялық реакцияның жылдамдығын келтіріп шығарыңыз.
- 2) Активті комплексің жай молекулалардан айырмашылығы қандай?

- 3) Активті комплекс теориясының статистикалық аспектіні келтіріп шығарыңыз
- 4) Активті комплекс теориясын термодинамикалық тұрғыдан қарастырыңыз.

**Әдебиеттер:**

1. И.В. Мишаков, В.А. Лихолобов. Введение в катализ. – Новосибирск : Изд-во НГУ, 2015. – 67 с.
2. Романовский Б. В. Основы химической кинетики //М.: Экзамен. – 2006.– 416 с.