

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Сучасні технології
у промисловому виробництві**

**МАТЕРІАЛИ
та програма**

**IV Всеукраїнської міжвузівської
науково-технічної конференції
(Суми, 19–22 квітня 2016 року)**

ЧАСТИНА 2

Конференція присвячена Дню науки в Україні



**Суми
Сумський державний університет
2016**

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ТЕОРІЇ АКТИВОВАНОГО КОМПЛЕКСУ

Льїн С. С., студент; Лебедєв С. Ю., доцент, СумДУ, м. Суми

Питання про можливість теоретичного розрахунку констант швидкостей хімічних реакцій на основі властивостей реагуючих молекул вирішується теорією активованого комплексу (теорією перехідного стану) [1-5]. Згідно з цією теорією активований комплекс являє собою особливого роду нестійку молекулу з дуже малим часом існування.

Однією з важливих особливостей теорії активованого комплексу є можливість розрахунку деяких характеристик, пов'язаних з механізмом процесу, що вивчається. Так, на основі експериментальних значень констант швидкості і енергії активації можна розрахувати теплоту активації ΔH^* або ΔU^* , ентропію активації ΔS^* , енергію Гельмгольца активації ΔF^* та енергію Гібса активації ΔG^* .

Рівняння для константи швидкості реакції в теорії активованого комплексу може бути записано в квазі-термодинамічній формі, так як в основу теорії покладено припущення щодо існування рівноваги між активованим комплексом і вихідними речовинами:

$$k = \chi \frac{kT}{h} K_c^* \quad (1).$$

В цьому виразі k – константа швидкості реакції, що вивчається, k – стала Больцмана, h – стала Планка, K_c^* – константа рівноваги процесу утворення активованого комплексу, T – температура, χ – трансмісійний коефіцієнт, який враховує ймовірність того, що система, досягнувши перехідного стану, пройде в напрямку утворення продуктів реакції. Теоретичного методу розрахунку цього коефіцієнту немає, проте для більшості хімічних реакцій його приймають рівним одиниці.

Для процесу активації при $V = \text{const}$ і $T = \text{const}$ константа рівноваги описується таким рівнянням:

$$K_c^* = e^{-\Delta F^*/RT} = e^{-\Delta U^*/RT} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (2).$$

Після перетворення можна отримати:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta F^*/RT} = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta U^*/RT} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (3).$$

В наведених рівняннях ΔU^* – стандартна зміна внутрішньої енергії в процесі переходу рідного стану в стан активованого комплексу, ΔS^* – зміна ентропії при утворенні 1 моль активованого комплексу за стандартних умов (при концентрації активованого комплексу і вихідних речовин 1 моль/л). Вважається, що ΔU^* не може бути визначена експериментально, проте зв'язана з енергією активації, яка визначається дослідним шляхом:

$$\Delta U^* = E_a - RT \quad [6].$$

Стосовно експериментального знаходження енергії активації відомо, що вона може бути визначена на підставі залежності швидкості хімічної реакції від температури, яка встановлена у рівнянні Арреніуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4).$$

В цьому рівнянні k_0 – передекспоненційний множник, константа, яка також визначається експериментально. Порівнюючи рівняння (3) та (4), можна зробити висновок, що передекспоненційний множник безпосередньо визначається зміною ентропії в процесі утворення активованого комплексу.

Мета цієї роботи - оцінка значення передекспоненційного множника на підставі експериментального вивчення кінетики гідролізу сахарози в присутності різних неорганічних кислот.

У даній роботі пропонується пов'язати величину ентропії активації з концентрацією кислоти - каталізатора.

$$k=1,411 \cdot 10^{12} \cdot T \cdot \exp(-11674,3/T) \cdot \exp(1,121 \cdot C)$$

Отримана нами емпірична залежність, є важлива самі по собі, проте вона набуває набагато більшого значення, якщо її застосувати для уявлення про хімічну кінетику в межах теорії активованого комплексу.

Множник $Z=1,411 \cdot 10^{12}$ дуже близький до значення

$$\frac{k}{h} = 1,251 \cdot 10^{12} \text{ K}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}.$$

Використання формули, отриманої нами, дає змогу розрахувати значення констант швидкостей реакції гідролізу сахарози у дослідженому інтервалі температур і концентрацій каталізаторів.

Список літератури

1. Ерёмин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. – М.: МГУ, 1971. - 383с.
2. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1978. - 367с.
3. Бенсон С. Основы химической кинетики: пер. с англ. – М.: Мир, 1964.-602с.
4. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. - 463с.
5. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985. - 596с.
6. Каретников Г.С., Козырева Н.А., Кудряшов И.В., Старостенко Е.П., Хачатурян О.Б. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1986. - 495с.