

## Лекция 11.

Вывод основного уравнения ТАК.

Р. стр. 281-282; 278-281.

Е. стр. 187-193

Э-К. стр. 88-94

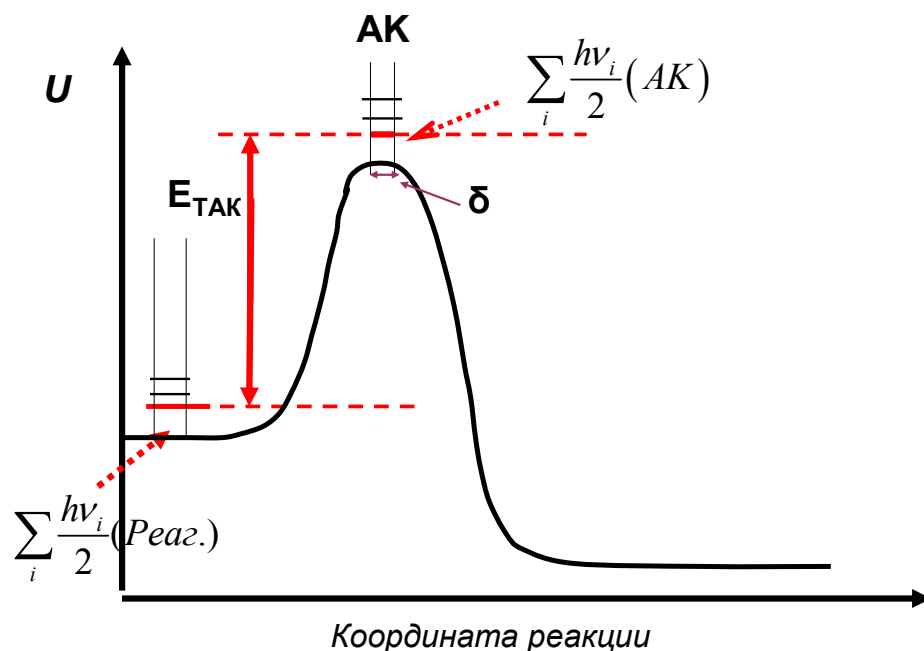
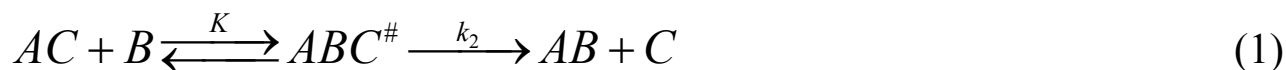


Рис.1. Изменение энергии системы вдоль координаты реакции. Показаны положение АК, величина энергии активации  $E_{ТАК}$ , ширина барьера  $\delta$ . Красными линиями отмечено положение нулевых колебательных уровней реагентов и активированного комплекса.

Основные допущения.

- 1) В результате столкновений частиц-реагентов (атомов, молекул) в системе создается равновесная концентрация самых невыгодных по энергии конфигурации – активированных комплексов. Частицы - реагенты и активированные комплексы равновесно распределены по своим поступательным, вращательным, колебательным степеням свободы.
- 2) Любая конфигурация, достигшая в своем движении вдоль пути реакции состояния активированного комплекса, непременно превратится в продукты.
- 3) Движение конфигурации (фигуративной точки системы) вдоль пути реакции происходит как поступательное движение одномерного идеального газа.
- 4) Путь реакции находится на *одной* потенциальной поверхности. Электронное состояние системы в ходе реакции не меняется (условие адиабатичности).

Схема процесса в ТАК:



Для скорости реакции получаем

$$r = k_2[ABC^{\#}] = k_2 K_C [AC][B] \quad (2)$$

а для эффективной константы скорости бимолекулярной реакции

$$k_{bi} = k_2 K_C \quad (3)$$

Константа равновесия  $K_C$  оценивается с помощью статистической формулы

$$K = \frac{\frac{Q_{\text{нос}}^0 Q_{\text{вращ}} Q_{\text{колеб}} Q_{\text{эл}} (AK)}{N_A} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{RT}}}{\frac{Q_{\text{нос}}^0 Q_{\text{вращ}} Q_{\text{колеб}} Q_{\text{эл}} (Реак.)}{N_A^2}} \quad (4)$$

$$K_C = K_p \frac{(RT)^{-1}}{(RT)^{-2}} = K_p (RT) = K \left( \frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) \quad (5)$$

Размерность  $K_C$  для бимолекулярной реакции – (1/концентрация)

Стандартные поступательные суммы по состоянию  $Q^0$  в уравнении (4) можно заменить на поступательные суммы  $Q^*$ :

$$Q^* = \frac{Q^0}{N_A} \times \frac{p = 1 \text{ bar}}{RT} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \times \frac{p = 1 \text{ bar}}{RT} =$$

$$= \frac{1}{N_A} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

$Q^*$  - размерная величина, имеет размерность концентрации. Получаем выражение для размерной константы  $K_c$

$$K_c = \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} (Реаг.)} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} \quad (7)$$

Константа скорости  $k_2$  ( $\text{сек}^{-1}$ ) в уравнении (3) - это константа мономолекулярного, необратимого распада активированных комплексов. Как ее оценить?

*Простая оценка  $k_2$*

Активированный комплекс диссоциирует на продукты при каждом колебании вдоль связи  $BA \leftrightarrow C$  («реакционное» колебание). Частота колебания равна количеству колебаний за секунду (размерность:  $\text{сек}^{-1}$ ). Среднее время жизни активированного комплекса – это время между колебаниями, поэтому

$$k_2 = \frac{1}{\tau} = \nu_i \quad (8)$$

Следовательно, можно приравнять частоту колебания  $\nu_i$  и константу скорости  $k_2$ .

Рассмотрим колебательные суммы по состояниям активированного комплекса. Они имеют вид

$$\prod_i Q_{\text{колеб}}^i = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1} \quad (9)$$

Каждой частоте соответствует один множитель в правой части соотношения.

Возьмем тот множитель, который соответствует «нашей» частоте  $\nu_i$ . Разложим экспоненту в ряд и ограничимся двумя первыми членами,

$$\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} = \left(1 - 1 + \frac{h\nu_i}{kT}\right)^{-1} = \frac{kT}{h\nu_i} \quad (10)$$

$$\frac{h\nu_i}{kT} \ll 1$$

Для константы скорости бимолекулярной реакции получаем:

$$k_{bi} = k_2 K_C = \nu_i \times \frac{kT}{h\nu_i} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (\text{Реаг})} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} = \quad (11)$$

$$\frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (\text{Реаг})} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}}$$

где  $Q_{\text{кол}}^{\#} (AK) = \frac{Q_{\text{кол}} (AK)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}}$

Строгий вывод основного уравнения ТАК.

Активированный комплекс расположен в седловой точке ППЭ. Вторая производная энергии

по координате вдоль пути реакции отрицательна,  $\frac{\partial^2 U}{\partial R_j^2} < 0$ . Частота колебания

гармонического осциллятора пропорциональна квадратному корню из этой второй производной,

$$\nu_j \sim \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R_j^2}\right)^{1/2}$$

и, следовательно, для «реакционного колебания» является мнимой. Это делает предыдущий вывод некорректным.

Скорость мономолекулярной реакции диссоциации активированного комплекса - это скорость прохождения системой седловой точки на пути реакции. Движение фигуративной точки системы представим как одномерное поступательное движение идеального газа вдоль пути реакции. Допустим, что вершина барьера на рисунке 1 – плоская, имеет конечную протяженность  $\delta$ .

Тогда среднее время прохождения барьера равно

$$\tau = \frac{\delta}{v} \quad (12)$$

В знаменателе – скорость прохождения барьера. Представим ее как среднюю скорость ( по Максвеллу) одномерного движения вдоль координаты реакции:

$$v = \langle v \rangle = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Среднее время прохождения барьера  $\tau$ , т.е. «среднее время жизни на барьере», связано с константой скорости мономолекулярной реакции  $k_2$  обычной формулой

$$k_2 = \frac{1}{\tau} = \frac{v}{\delta} = \frac{\left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{\delta} \quad (14)$$

Одна из колебательных степеней свободы («реакционное» колебание!) была превращена в поступательную, следовательно, появилась поступательная сумма по состояниям:

$$Q^0 = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \delta}{h}$$

Теперь получим выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k_{bi} = k_2 K_C = \frac{\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}}{\delta} \times \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \delta}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Peag)} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} =$$

$$\frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Peag)} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} =$$
(15)

Уравнение (15) совпадает с уравнением (11).

В числителе (15) стоит произведение сумм по состоянию для активированного комплекса. Однако, одна колебательная сумма по состоянию здесь отсутствует. Она была заменена поступательной суммой по состояниям вдоль координаты реакции. Что такое

$\Delta H^0(T=0)$  в показателе экспоненты? Согласно термодинамическому выводу это разность нулевых энергий продукта (активированного комплекса!) и реагентов при абсолютном нуле.

Это и есть энергия активации ТАК. Она имеет четкий физический смысл. Назовем ее  $E_{ТАК}$ .

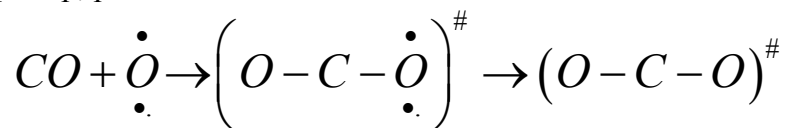
Трансмиссионный коэффициент.

В уравнение ТАК следует добавить множитель - трансмиссионный коэффициент  $K$ .

Это небольшая величина, которая может быть больше и меньше единицы.

Значения  $K$  меньше единицы чаще всего связывают с нарушением условия адиабатичности.

Рассмотрим, например, реакцию:



У би-радикала кислорода в основном электронном состоянии два неспаренных электрона.

Для того чтобы произошла реакция, нужно изменение ориентации спина одного из электронов, а это означает переход на потенциальную поверхность с более высокой энергией, нарушение адиабатичности. Из активированного комплекса с двумя неспаренными электронами переход к продуктам невозможен. В рамках формулы ТАК это будет выглядеть, как занижение константы скорости.

Есть примеры  $K < 1$  и для адиабатических реакций. Это может быть связано с наличием большого избытка энергии на внутренних степенях свободы АК, например, для экзотермических реакции типа



В этом случае конфигурация, уже достигшая состояния активированного комплекса, может быть разрушена и превращена в реагенты.

Трансмиссионный коэффициент  $\kappa > 1$  связан с возможностью туннельного эффекта, превращения в продукты реакции конфигураций, не достигших седловой точки.

Трансмиссионный коэффициент в этом случае можно оценить, например, с помощью формулы Вигнера

$$\kappa = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu_j}{kT} \right)^2 \quad (16)$$

$\nu_j$  - мнимая частота реакционного колебания,  $(\nu_j)^2 < 0$

*Расчет константы скорости химической реакции в ТАК.*

Для расчетов в ТАК достаточно знать координаты активированного комплекса на ППЭ. Для определения константы скорости по формуле (15) нужно знать энергию активации и суммы по состояниям активированного комплекса. Величина энергии активации прямо рассчитывается из ППЭ. Координаты активированного комплекса на ППЭ позволяют определить его геометрию. Этого достаточно для расчета моментов инерции и, следовательно, вращательных сумм по состоянию. Для расчета поступательной суммы активированного комплекса достаточно знать его массу. Знание ППЭ вблизи активированного комплекса позволяет решить прямую колебательную задачу, т.е. определить частоты колебаний в активированном комплексе и колебательные суммы по состоянию. Таким образом, есть возможность получить абсолютные значения констант скорости. Существуют соответствующие пакеты программ («Природа», Games, Gaussian.) В 30-50 годах существовали методы полуэмпирического расчета ППЭ (метод Лондона – Эйринга – Поляни).

Энергия активации ТАК и опытная энергия активации.

Зависимость константы скорости от температуры в ТАК весьма сложна. В поступательные суммы входит температура в степени  $3/2$ . Во вращательные – в степени  $3/2$  для нелинейной молекулы и в первой степени - для линейной молекулы. Зависимость колебательных сумм и электронных сумм по состоянию от температуры обычно не учитывают. Проводим логарифмирование и дифференцирование, получаем связь между опытной энергией активации и энергией активации ТАК.

Например, для случая нелинейного активированного комплекса и нелинейных молекул реагентов получаем:

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}}} \times e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}};$$

$$\ln k_{bi} = -\frac{4}{2} \ln T - \frac{E_{TAK}}{RT} + const; \quad (16)$$

$$\frac{d \ln k_{bi}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_{TAK}}{RT^2} - \frac{4}{2} \frac{1}{T} = \frac{E_{TAK} - 2RT}{RT^2}$$

$$E_A = E_{TAK} - 2RT$$

для случая линейного активированного комплекса и линейных реагентов:

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{\frac{3}{2}} \times T}{T^{\frac{3}{2}} \times T \times T^{\frac{3}{2}} \times T} \times e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}};$$

$$\ln k_{bi} = -\frac{3}{2} \ln T - \frac{E_{TAK}}{RT} + const; \quad (17)$$

$$\frac{d \ln k_{bi}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_{TAK}}{RT^2} - \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{E_{TAK} - \frac{3}{2}RT}{RT^2}$$

$$E_A = E_{TAK} - \frac{3}{2}RT$$

Можно провести расчет и для частиц другого строения.

Связь между энергиями активации ТАС и ТАК.

В случае, когда активированный комплекс и молекулы реагентов нелинейны, получаем:

$$E_A = E_{TAC} + \frac{1}{2}RT = E_{TAK} - 2RT; \quad (18)$$

$$E_{TAC} = E_{TAK} - \frac{5}{2}RT$$



В случае, когда два атома дают линейный двухатомный активированный комплекс, получаем

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{\frac{3}{2}} \times T}{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}}} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}};$$

$$\ln k_{bi} = \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_{ТАК}}{RT} + const;$$

$$\frac{d \ln k_{bi}}{dT} = \frac{E_{App}}{RT^2} = \frac{E_{ТАК}}{RT^2} + \frac{1}{2} \frac{1}{T} = \frac{E_{ТАК} + \frac{1}{2} RT}{RT^2} \quad (19)$$

$$E_{App} = E_{ТАК} + \frac{1}{2} RT = E_{ТАС} + \frac{1}{2} RT$$

$$E_{ТАК} = E_{ТАС}$$

В этом случае энергии активации ТАС и ТАК совпадают.