

Связь между энергией активации ТАК и энтальпией активации. Пересчет по уравнению Киркгоффа.

Энергия активации ТАК относится к реакции превращения реагентов в активированный комплекс при абсолютном нуле температуры. При этой температуре изменения энтальпии и внутренней энергии равны

$$\Delta H_0^0 = \Delta U_0^0 = E_{ТАК}; \quad T = 0 \text{ K} \quad (1)$$

Энтальпия активации относится к той же самой реакции, но при более высокой температуре Т. Пересчитаем энтальпию от температуры Т=0 К к температуре Т с помощью закона Кирхгоффа. Будем считать, что все участники реакции – идеальные газы, тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_T^{\neq 0} &= E_{ТАК} + \int_0^T \Delta c_p dT = E_{ТАК} + \int_0^T (\Delta c_V - R) dT = \\ &= E_{ТАК} + \int_0^T \Delta c_V dT - RT \end{aligned} \quad (2)$$

Δc_p равна разности теплоемкостей продуктов и реагентов. Для каждой теплоемкости выполняется равенство

$$c_p = c_V + R \quad (3)$$

Активированный комплекс образуется из двух частиц-реагентов, поэтому

$$\Delta c_p = \Delta c_V - R \quad (4)$$

Соотношение (4) использовано в (2).

Допустим теперь, что для поступательных и вращательных степеней свободы активированного комплекса и реагентов выполняется закон равнораспределения, т.е. каждой степени свободы соответствует теплоемкость при любой температуре

$$c_V = \frac{1}{2} R$$

Теплоемкости, соответствующие колебательным степеням свободы, будем считать близкими к нулю и не будем их учитывать в расчете. Тогда появляется возможность

рассчитать интеграл $\int_0^T \Delta c_V dT$ в формуле (2). Допустим, что активированный комплекс

и оба реагента – нелинейные частицы. Тогда у каждой будет по три поступательных и три вращательных степени свободы. Получаем

$$\Delta c_V = (3 + 3 - 3 - 3 - 3 - 3) \times \frac{1}{2} R = -3R \quad (5)$$

Подставляя этот результат в (2), найдем соотношение между энтальпией активации и $E_{ТАК}$

$$\Delta H_T^{\neq 0} = E_{ТАК} - 3RT - RT = E_{ТАК} - 4RT \quad (6)$$

Можно получить формулу (6) другим путем, используя связь энтальпии активации и $E_{ТАК}$ с опытной (аррениусовской) энергией активации E_A . В лекции 13 есть уравнение (4):

$$E_A = \Delta H_T^{\neq 0} + 2RT \quad (7)$$

а в лекции 11 – формула (18)

$$E_A = E_{ТАК} - 2RT \quad (8)$$

Из (8) и (7) мы опять получим соотношение (6).

Заметим, что равенство (7) справедливо всегда, а вид уравнений (5) и (8) зависит от строения (линейности/нелинейности!) активированного комплекса и реагентов.

В результате, по-разному может выглядеть и уравнение (6).

Например, если активированный комплекс и реагенты линейны

$$\Delta H_T^{\neq 0} = E_{ТАК} - \frac{5}{2}RT - RT = E_{ТАК} - \frac{7}{2}RT \quad (9)$$

Итак, уравнения (6) или (9) можно получить различными путями, но набор допущений остается одним и тем же:

- 1) Речь идет о бимолекулярной реакции с участием идеальных газов;
- 2) Для поступательных и вращательных степеней свободы выполняется закон равнораспределения;
- 3) Колебательными вкладами в теплоемкость мы пренебрегаем!