

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

Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию. Образование активированного комплекса в этом случае описывается реакцией



*Энергия активации ТАК* относится к реакции (1) при абсолютном нуле температуры. При этой температуре изменения энтальпии и внутренней энергии равны

$$\Delta H_0^0 = \Delta U_0^0 = E_{ТАК}; \quad T = 0 \text{ K} \quad (2)$$

*Энтальпия активации* относится к той же самой реакции (1), но при более высокой температуре  $T$ . Пересчитаем энтальпию от температуры  $T=0$  К к температуре  $T$  с помощью закона Кирхгоффа. Будем считать, что все участники реакции – идеальные газы, тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_T^{\neq 0} &= E_{ТАК} + \int_0^T \Delta c_p dT = E_{ТАК} + \int_0^T (\Delta c_V - R) dT = \\ &= E_{ТАК} + \int_0^T \Delta c_V dT - RT \end{aligned} \quad (3)$$

$\Delta c_p$  равна разности теплоемкостей продуктов и реагентов. Для каждой теплоемкости выполняется равенство

$$c_p = c_V + R \quad (4)$$

Активированный комплекс образуется из двух частиц-реагентов, поэтому

$$\Delta c_p = \Delta c_V - R \quad (5)$$

Соотношение (5) 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 (3). Допустим, что активированный комплекс

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

$$\Delta c_V = (3 + 3 - 3 - 3 - 3 - 3) \times \frac{1}{2} R = -3R \quad (6)$$

Подставляя этот результат в (3), найдем соотношение между энтальпией активации и  $E_{ТАК}$

$$\Delta H_T^{\neq 0} = E_{ТАК} - 3RT - RT = E_{ТАК} - 4RT \quad (7)$$

Можно получить формулу (7) другим путем, используя связь энтальпии активации и  $E_{ТАК}$  с опытной (аррениусовской) энергией активации  $E_A$ . В лекции 13 есть уравнение (4):

$$E_A = \Delta H_T^{\neq 0} + 2RT \quad (8)$$

а в лекции 11 – формула (18)

$$E_A = E_{ТАК} - 2RT \quad (9)$$

Из (8) и (9) мы опять получим соотношение (7).

Заметим, что равенство (7) справедливо всегда, а вид уравнений (6) и (9) зависит от строения (линейности/нелинейности!) активированного комплекса и реагентов.

В результате, по-разному может выглядеть и уравнение (7).

Например, если активированный комплекс и реагенты линейны

$$\Delta H_T^{\neq 0} = E_{ТАК} - \frac{5}{2} RT - RT = E_{ТАК} - \frac{7}{2} RT \quad (10)$$

Итак, уравнения (7) или (10) 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 вкладками в теплоемкость мы пренебрегаем!