

Повторное обсуждение основных допущений ТАК.

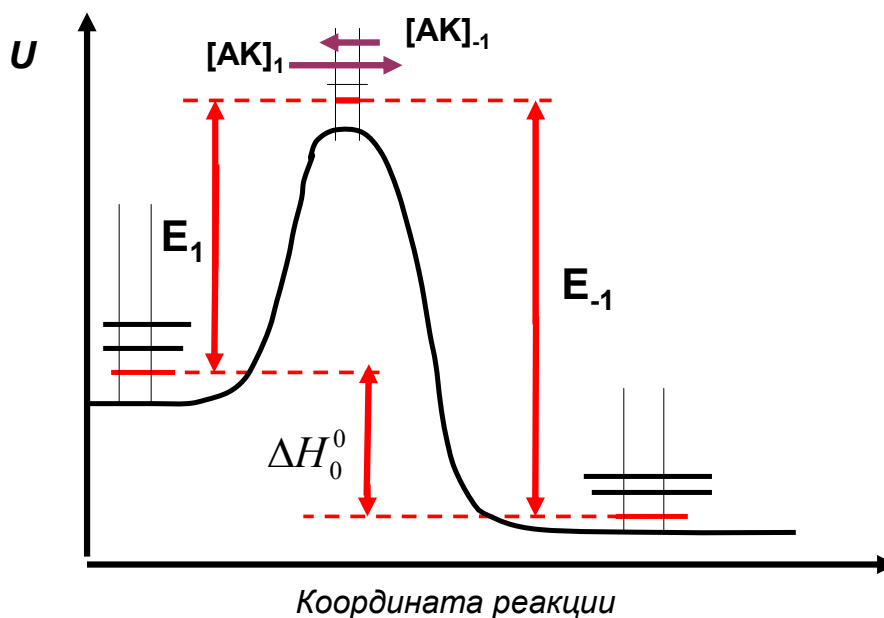


Рис.1 Путь реакции вблизи седловой точки. Показаны энергии активации прямой E_1 и обратной E_{-1} реакции и энтальпия реакции ΔH_0^0 . Концентрация прямых активированных комплексов $[AK]_1$ выше концентрации обратных $[AK]_{-1}$. Равновесие не достигнуто. Реакция преимущественно идет слева направо, от реагентов к продуктам.

Прямая и обратная реакции в ТАК.

При выводе формулы ТАК предполагается, что реагенты находятся в равновесии с активированными комплексами. При рассмотрении обратной реакции нужно будет принять, что активированные комплексы находятся в равновесии с продуктами (продукты прямой реакции – это реагенты обратной). Значит ли это, что продукты и реагенты всегда находятся в равновесии? Так быть не может. Мы должны предполагать, что прямая и обратная реакции идут независимо. Существуют, так сказать, «прямые» и «обратные» активированные комплексы. Считаем, что это одна и та же конфигурация на вершине барьера (см. рис. 1). Суммы по состояниям для прямых и обратных комплексов одинаковы. Однако, «прямые» АК могут превратиться только в продукты, а «обратные» – только в реагенты. На вершине барьера комплексы движутся в противоположных направлениях. В момент достижения термодинамического равновесия скорость прямой и обратной реакции должны быть равны

$$\begin{aligned}
r_1 &= \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK_1)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Реаг)} e^{-\frac{E_{1ТАК}}{kT}} [Реагенты] = \\
&= r_{-1} = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK_{-1})}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Прод)} e^{-\frac{E_{-1ТАК}}{kT}} [Продукты] \\
K_c &= \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Прод)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Реаг)} e^{-\frac{(E_{1ТАК} - E_{-1ТАК})}{kT}} = \\
&= \frac{[Продукты]}{[Реагенты]} \tag{1}
\end{aligned}$$

На рис. 1 видно,

$$\begin{aligned}
E_{1ТАК} &= H_0^0 (AK) - H_0^0 (Реаг), \quad E_{-1ТАК} = H_0^0 (AK) - H_0^0 (Прод), \\
\Delta H_0^0 (\text{реакции}) &= H_0^0 (Прод) - H_0^0 (Реаг) = E_{1ТАК} - E_{-1ТАК} \tag{2}
\end{aligned}$$

Концентрации «прямых» и «обратных» активированных комплексов можно подсчитать по формуле

$$\begin{aligned}
[AK]_1 &= \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Реаг)} e^{-\frac{E_{1ТАК}}{kT}} [Реагенты] \\
[AK]_{-1} &= \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Прод)} e^{-\frac{E_{-1ТАК}}{kT}} [Продукты] \tag{3}
\end{aligned}$$

В момент равновесия

$$\begin{aligned}
\frac{[AK]_1}{[AK]_{-1}} &= \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Прод)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Реаг)} e^{-\frac{(E_{1ТАК} - E_{-1ТАК})}{kT}} \frac{[Реагенты]}{[Продукты]} \tag{4} \\
\frac{[AK]_1}{[AK]_{-1}} &= K_c \times \frac{1}{K_c} = 1
\end{aligned}$$

В момент равновесия концентрации прямых и обратных комплексов одинаковы.

Таким образом, при выводе основного уравнения ТАК для прямой реакции следует считать, что реагенты находятся в равновесии с «прямыми» активированными комплексами. Аналогичное предположение делается при выводе уравнения для скорости обратной реакции.

Предэкспоненциальный множитель: зависимости константы скорости от температуры.

Р. стр. 298-301

Опытные данные по температурной зависимости константы скорости описываются уравнением Аррениуса

$$k_{bi} = A e^{-\frac{E_A}{kT}}$$

или

$$k_{bi} = A_0 \left(\frac{T}{298} \right)^n e^{-\frac{E_A}{kT}}$$

В этом случае ТАС дает $n = \frac{1}{2}$:

$$k_{bi} = P \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}} = P \pi d^2 \left(\frac{8k}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times e^{\frac{1}{2}}$$

Для теории активированного комплекса получаем:

$$k_{bi} = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{эл} Q_{кол}^{\#} (AK)}{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{эл} Q_{кол} (Реаг)} e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}}$$

Колебательные суммы по состояниям вносят незначительный вклад в правую часть равенства. Будем считать, что все колебательные суммы можно принять равными единице. Поступательные и вращательные суммы дают $T^{1/2}$ в расчете на одну степень свободы:

$$A \sim T \frac{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{k}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{m}{2}} T^{\frac{n}{2}}} \quad (5)$$

$k, m, n = 2, 3$ для линейных и нелинейных молекул соответственно. Если вращательных степеней свободы у реагентов нет, то $m, n = 0$.

Для простейшего случая реакции двух атомов и образования линейного комплекса получаем:

$$A \sim T \frac{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{2}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{0}{2}} T^{\frac{0}{2}}} = T^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$k = 2, m = 0, n = 0$$

Для случая многоатомных нелинейных реагентов и нелинейного активированного комплекса получим:

$$A \sim T \frac{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}} = T^{-2} \quad (7)$$

$$k = 3, m = 3, n = 3$$

Предэкспоненциальный множитель должен падать с ростом температуры, как T^{-2} . При высоких температурах начнет сказываться вклад колебательных степеней свободы. Сумма по состояниям для каждого колебания будет пропорциональна температуре:

$$Q_{\text{кол},i} = (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})^{-1} \approx \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^{-1} \sim T \quad (8)$$

Пример. Роль внутреннего вращения. Реакция изобутана с молекулярным нелинейным ионом.

Сравнение результатов ТАС и ТАК. Оценка стерического фактора с помощью ТАК.

Р. стр. 294-297

Е. стр. 193-194

Запишем уравнения ТАС и ТАК для простейшего случая: константы скорости реакции двух атомов с образованием двухатомной молекулы. В ТАК получаем:

$$k_{ТАК} = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{пост}^* Q_{вр}(AK)}{Q_{пост}^*(A) Q_{пост}^*(B)} e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}} \quad (9)$$

У активированного комплекса нет колебательных сумм. Их нет и у атомов-реагентов. Электронными суммами пренебрегаем. Для поступательных сумм получаем:

$$\frac{Q_{пост}^*(AK)}{Q_{пост}^*(A) Q_{пост}^*(B)} = \frac{(2\pi m_{AB} kT)^{\frac{3}{2}} h^3}{(2\pi kT)^3 (m_A m_B)^{\frac{3}{2}}} = \frac{h^3}{(2\pi kT)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}}} \quad (10)$$

Для вращательной суммы двухатомного (линейного) активированного комплекса:

$$Q_{вр}(AK) = \frac{(8\pi^2 I_{AK} kT)}{h^2}; I_{AK} = \mu d^2 \quad (11)$$

Объединяя (10) и (11), получаем

$$k_{ТАК} = \frac{(kT)}{h} \frac{h^3}{(2\pi kT)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}}} \frac{(8\pi^2 \mu d^2 kT)}{h^2} e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}} = \pi d^2 \times \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E_{ТАС}}{kT}} = k_{ТАС} \quad (12)$$

Для этого случая энергии активации ТАС и ТАК совпадают (см. лекцию 11). Стерический фактор считаем равным единице. Наблюдается полное совпадение формул ТАС и ТАК. (Внимание! В правой и левой частях уравнения (12) опущено число Авагадро!).

Если реагенты и активированный комплекс – частицы более сложного строения, совпадение исчезнет. Одновременно возникнет возможность полуколичественной оценки стерического фактора ТАС.

Если считать, что всегда соблюдается приблизительное равенство

$$\frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{носм}}^* Q_{\text{вр}}(AK, 2 \text{ см. св.})}{Q_{\text{носм}}^*(A) Q_{\text{носм}}^*(B)} \times e^{-\frac{E_{\text{ТАК}}}{kT}} \approx \pi d^2 \times \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E_{\text{ТАС}}}{kT}} \quad (13)$$

остальные суммы составят стерический фактор P . Можно считать (грубая оценка!), что все колебательные суммы по состоянию равны единице, а вращательная сумма на одну степень свободы равна $\approx 10 - 100$.

Например, если две двухатомные молекулы через нелинейный активированный комплекс превращаются в продукты, получаем:

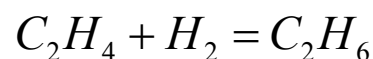
$$P \approx \frac{Q_{\text{вр}}(AK, 1 \text{ см.})}{Q_{\text{вр}}(A, 2 \text{ см.}) Q_{\text{вр}}(B, 2 \text{ см.})} \approx \frac{10}{10^4} - \frac{100}{100^4} = 10^{-3} - 10^{-6}$$

Для случая двух нелинейных реагентов и нелинейного активированного комплекса получаем:

$$P \approx \frac{Q_{\text{вр}}(AK, 1 \text{ см.})}{Q_{\text{вр}}(A, 3 \text{ см.}) Q_{\text{вр}}(B, 3 \text{ см.})} \approx 10^{-5} - 10^{-10}$$

Стерический фактор может быть равен величине в интервале от 10^{-3} до 10^{-10} , что качественно совпадает с экспериментом.

В реакции



экспериментальный стерический фактор равен $1.7 \cdot 10^{-6}$. Оценка дает

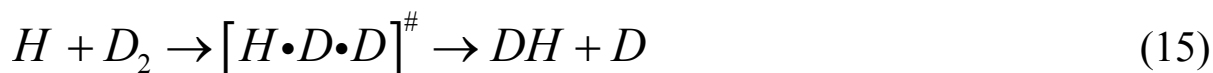
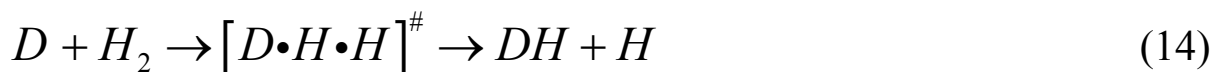
$$P \approx \frac{Q_{\text{вр}}(AK, 1 \text{ см.})}{Q_{\text{вр}}(A, 2 \text{ см.}) Q_{\text{вр}}(B, 3 \text{ см.})} \approx 10^{-4} - 10^{-8}.$$

Пример современного использования ТАК. Полный расчет ППЭ. Определение пути реакции, энергий активации ТАК.

Кинетический изотопный эффект.

Уравнение ТАК позволяет описать кинетический изотопный эффект: изменение константы скорости при изотопном замещении в молекулах реагентов.

Рассмотрим реакции



Константа скорости (14) в 7-10 раз выше константы скорости (15) при $T=300-400$ К. Запишем отношение констант скоростей с помощью уравнения ТАК

$$\frac{k_{14}}{k_{15}} = \frac{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (D \cdot H \cdot H)^\#}{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (H \cdot D \cdot D)^\#} \times \frac{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (H; D_2)}{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (D; H_2)} e^{-\frac{(E_{14}-E_{15})}{kT}} \quad (16)$$

Первая дробь в правой части уравнения (16) – отношение сумм по состоянию активированных комплексов в реакциях (14) и (15), вторая – отношение сумм по состоянию реагентов в (15) и (14). Переход от водорода к дейтерию изменяет практически каждую сумму Q в (16). Однако, расчеты показывают, что эти изменения незначительны и произведение двух дробей в (16) близко к единице. Отличие k_{14} от k_{15} определяется

экспонентой $e^{-\frac{(E_{14}-E_{15})}{kT}}$. Пути реакций (14) и (15) одинаковы, но положение нулевых колебательных уровней H_2 и D_2 и активированных комплексов $[D \cdot H \cdot H]^\#$ и

$[H \cdot D \cdot D]^\#$ различно. Разницы в положении нулевых уровней определяют разницу в энергиях активации реакций (14) и (15) (см. рис.2) и объясняют кинетический изотопный эффект. (Дополнительно следует обсудить роль трансмиссионных коэффициентов!)

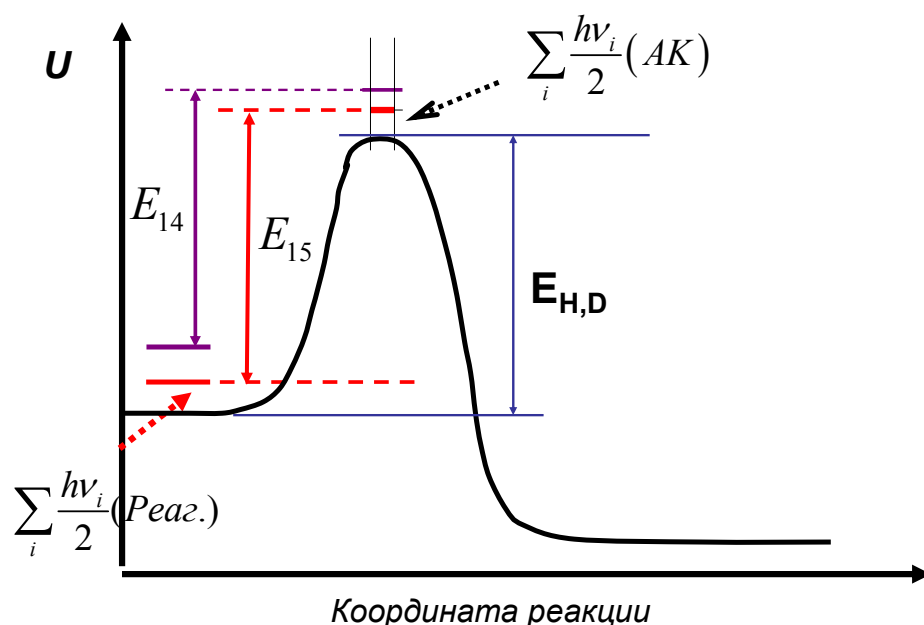


Рис. 2. Кинетический изотопный эффект. Величина барьера $E_{H,D}$ одинакова для реакций (14) и (15). Красными линиями показаны нулевые колебательные уровни для реагентов и активированного комплекса реакции (15), лиловыми – для реакции (14). Видно, что $E_{15} > E_{14}$.

Вариационный вариант ТАК.

Структура активированного комплекса определяется координатами соответствующей седловой точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Таким образом, эта структура отвечает температуре $T = 0$ К. Активированный комплекс считается конфигурацией с наибольшей энергией относительно реагентов на пути реакции. Расчет константы скорости по уравнению ТАК проводится при других, более высоких температурах. Фактически константа скорости определяется стандартной энергией Гиббса реакции образования активированного комплекса $\Delta G_T^{0,\#}$ при температуре T ,

$$k_{bi} = \frac{(kT)}{h} e^{-\frac{\Delta G_T^{0,\#}}{kT}} \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ бар}} \right) = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Peag)} e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}} \quad (17)$$

однако, расчет этой энергии Гиббса, энергии активации ТАК, сумм по состоянию для активированного комплекса проводятся для структуры, найденной при нулевой температуре. При всех температурах в расчете используется одна и та же структура активированного комплекса. В вариационном варианте ТАК активированным комплексом считается конфигурация с максимальной энергией Гиббса активации при каждой температуре, а не с

максимальной энергией активации при $T=0$ К. Структура активированного комплекса при этом меняется с температурой (см. рис.3).

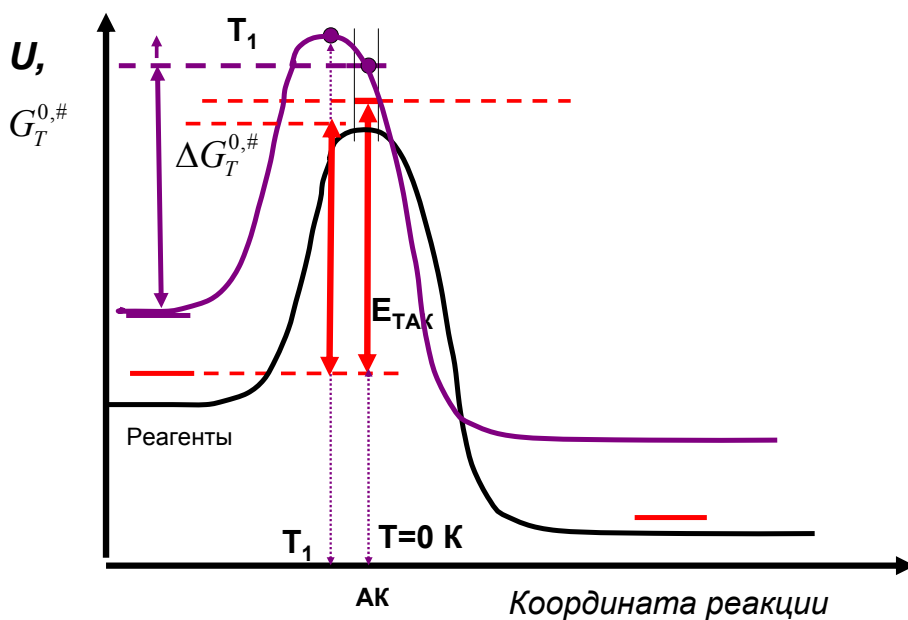


Рис.3. Вариационный вариант ТАК. Черная линия – путь реакции при $T=0$ К. Показаны координата АК, энергия активации $E_{ТАК}$. Вишневая линия – изменение энергии Гиббса активации вдоль пути реакции при температуре T_1 . Максимум на кривой для энергии Гиббса активации не совпадает с АК. Координаты этого максимума используются для расчета константы скорости в вариационном варианте ТАК.