

Связь между энергией активации ТАК и экспериментальной энергией активации. Пересчет по уравнению Кирхгоффа.

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

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

Экспериментальная энергия активации E_A (энергия активации Аррениуса) 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.

$$E_A = \Delta U_T^0 = E_{ТАК} + \int_0^T \Delta c_V dT \quad (3)$$

Δc_V равна разности теплоемкостей продуктов и реагентов. Будем считать, что все участники реакции – идеальные газы. Допустим теперь, что для поступательных и вращательных степеней свободы активированного комплекса и реагентов выполняется закон равнораспределения, т.е. каждой степени свободы при любой температуре соответствует теплоемкость

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

Все теплоемкости, соответствующие колебательным степеням свободы, будем считать близкими к нулю и не будем их учитывать в расчете. Исключение составляет колебание, отвечающее за разрыв связи в «активированном комплексе». При расчете «по Кирхгоффу» его необходимо учесть, причем у этого колебания должна быть низкая колебательная температура, и следовательно, для него должен выполняться закон равнораспределения.

Теперь 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 плюс одна колебательная степень свободы у АК (ей соответствует теплоемкость R , это колебательная степень!). Получаем

$$\Delta c_V = (3 + 3 - 3 - 3 - 3 - 3) \times \frac{1}{2} R + R = -3R + R = -2R \quad (4)$$

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

$$E_A = \Delta U_T^0 = E_{ТАК} - 2RT \quad (5)$$

В лекции 11 такая формула уже встречалась, но была выведена другим способом (см. уравнение (16)).

Заметим, что из четырех величин $E_A; E_{ТАК}; \Delta H_T^{0,\neq}; E_{ТАК}$ безусловно не зависит от температуры только $E_{ТАК}$. Она относится к 0К. Считая независящими от температуры остальные три величины, мы в разных случаях делаем определенные допущения, о которых нужно помнить (!).