Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 12

Тема: Теоретические основы теории активированного комплекса, модель Эйринга. Статистическое и термодинамические аспекты теории переходного состояния.

Цель: Дать основы теории активированного комплекса и ее прикладные задачи.

**Основная идея теории активированного комплекса**

Одной из распространенных теорий в химической кинетике является теория активированного комплекса (ТАК).

Основная идея теории активированного комплекса состоит в том, что образование продуктов реакции идет через стадию постепенного изменения межатомных расстояний в исходных молекулах. Это приводит к образованию промежуточного активированного комплекса и постепенной перестройке химических связей, при которой старые связи разрушаются, а новые образуются.

Авторами этой теории являются Г. Эйринг, М. Эванс и М. Поляни. Согласно их представлениям, реакцию А+ВС⇔АВ+С, нужно записывать:

А+ВС⇔[ABC]\* ⇔ АВ+С. При сближении А к ВС, происходит ослабление связи ВС и появление новой связи АВ. Это приводит к тому, что до образования продукта реакции АВ и С, образуется комплекс [ABC]\* , который затем и распадается на продукты реакции.

Поверхность потенциальной энергии реакции

В процессе сближения реагирующих молекул изменяется расстояние между А-В и В-С и соответственно их потенциальная энергия. Если изобразить графическую зависимость изменения расстояний АВ и ВС и третью зависимость изменения соответственно потенциальной энергии частиц (рисунки 1,2), то получится трехмерное приближение, и если провести проекцию на изоэнергетическую линию (Епотенц=const), то можно получить поверхность потенциальной энергии реакции А+ВС→АВ+С, рисунок 1.

 δ

 P

 P1

 P2

A + BC

AB + C

E

 P1

 P

 P2

60

 50

 40

 30

26

 26

25

20

 30

40

50

 25

 20

 10

# Рисунок 1 – Карта поверхности Рисунок 2 – Изменение потенциальной

# потенциальной энергии реакции энергии системы вдоль координаты

# А+ВС=АВ+С. реакции А+ВС=АВ+С во время элемен-

# Кривые – изоэнергетические цепи тарного акта химической реакции

#

На энергетической карте можно выделить долину Р1, в которой система А+ВС находится до реакции и долину Р2, в которой находятся АВ+С, образующиеся после реакции. Для перехода системы из Р1 в Р2, она должна преодолеть энергетический барьер и пойти через наиболее выгодный энергетический путь, т.е. через ложбину Р. Точка Р и рядом находящиеся участки - это область существования промежуточного активированного комплекса, который отличается неустойчивостью по сравнению с молекулами в долине Р1 и Р2. Активированный комплекс обладает дополнительными степенями свободы, чем молекулы, находящиеся в Р1 и Р2 и поэтому, совершив половину колебаний, он скатывается по энергетической диаграмме с Р в Р2, распадаясь на продукты реакции.

Разность потенциальной энергии между Р1 и Р равна энергии активации (), обладая которой, молекулы в состоянии преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечные продукты. Это хорошо видно из профиля этой реакции, рисунок 2.

Полная энергия частиц

Полную энергию любой частицы (Еn) можно представить в виде суммы: Еn = Eпот..+Екол..+Епост.+Евр., где Eпот.=Еяд.вр..+ Еэлектр.., где Eпот. – потенциальная энергия частиц, Екол., Епост., Евр. – энергии колебательного, поступательного, вращательного движения, сумма которых представляет кинетическую энергию частиц, Еяд. вр., Еэлектр. – энергии ядерного и электронного вращений.

При движении молекул в акте химического взаимодействия сначала растет энергия кинетического движения (Екинет.), а затем на определенном отрезке пути увеличивается потенциальная энергия (Eпот.): Eпот. > Екинет. , на конечном этапе вся кинетическая энергия переходит в потенциальную, которая характеризует ход и координату реакции.

**Основы теории ТАК (абсолютных скоростей)**

Согласно теории абсолютных скоростей скорость химической реакции - это скорость прохождения активированного комплекса через потенциальный барьер. Скорость реакции пропорциональна концентрации активированного комплекса или числу активированных комплексов пересекающих вершину потенциального барьера в единицу времени, в единице объема и обратно пропорциональна времени их жизни:

  (1)

 Теория абсолютных скоростей дает принципиально возможный путь абсолютного расчета константы скорости реакций только на основе элементарных свойств реагирующих молекул: данных о геометрической их конфигурации, размерах, силовых постоянных и т.д.

Рассмотрим реакции в общем виде:

 А+В  D+Е или А+В  АВ\*  D+Е (2)

 I II

где [AB\*] - концентрация активированного комплекса, находящегося в равновесии с исходными веществами и продуктами реакции, К1 и К-1– константы скорости прямой и обратной реакций.

Согласно принципу независимости протекания элементарных реакций, к каждой из стадий можно применить законы формальной кинетики с одной стороны и с другой – между исходными реагентами и активированным комплексом устанавливается квазиравновесное состояние (уравнение (2)). Это означает, что скорости прямой и обратной реакций на первой стадии (I) велики, а общая скорость процесса определяется скоростью второй стадии (II). На основании этого уравнения скорость реакции в общем виде запишем в форме:

  (3)

При равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и тогда

  или  (4),

где К\* - константа равновесия реакции образования промежуточного активного комплекса. Из уравнения (4) находим:

  (5)

Если образуется [AB\*], то он будет переходить в продукт реакции, при этом старые связи будут разрушаться с частотой ее колебаний (ν) в направлении распада активированного комплекса. Это частота колебания и будет соответствовать константе скорости (К-1) распада активированного комплекса. Тогда из уравнения , где k – константа Больцмана, h – постоянная Планка, можно получить выражение для константы скорости распада AB\*:

  (6),

ей соответствует размерность частоты колебания. Уравнение (5), с учетом уравнения (6), можно записать: .

Последнее уравнение является основным уравнением в теории активированного комплекса или теории абсолютных скоростей и может быть использовано только для химических реакций, протекающих в адиабатических условиях.

**Адиабатические условия протекания химических реакций**

Адиабатическими называются такие условия, при которых протекание химических реакций не сопровождается переходом электронов из одного состояния в другое, например, из основного электронного состояния в возбужденное. Только при неизменности электронного состояния потенциальную энергию системы можно представить как однозначную функцию координат ядер.

**Условия применения теории активированного комплекса**

В основе теории активированного комплекса лежат следующие постулаты:

а) протекание реакции существенно не нарушает распределение молекул по состояниям;

б) элементарный акт реакции протекает адиабатно, причем движение ядер в этих условиях подчиняется законам классической механики;

в) исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом.

**Основные задачи теории абсолютных скоростей**

В упрощенной форме проблема вычисления абсолютных скоростей реакций состоит из двух независимых задач – вычисления энергии активации и вычисления фактора частоты (А0).Для решения первой задачи необходим расчет поверхности потенциальной энергии реагирующей системы, осуществление которого принципиально возможно на основе квантовой механики. Для решения второй задачи используется метод статистической термодинамики.

**Эффективная скорость перехода активированного комплекса**

Согласно теории активированного комплекса = или , а это выражение равно скорости реакции.

Если концентрация активированного комплекса =1, то скорость реакции равна . Этот множитель получил название эффективной скорости перехода активированных комплексов через энергетический барьер. Он является универсальной функцией для любого типа реакций и имеет размерность частоты: (Дж.К)/( Дж.К.с) = с-1, зависит только от температуры.

**Трансмиссионный коэффициент**

В уравнение теории активированного комплекса вводится добавочный множитель χ, называемый трансмиссионным коэффициентом или коэффициентом прохождения: . Множитель χ был введен для учета вероятности того, что каждый активированный комплекс должен переходить в продукт реакции. Если χ=1, то каждый активированный комплекс переходит в продукт реакции, а если χ≠1, то имеются отклонения от общего хода реакции. Для некоторых реакций, где облегчен процесс превращения активированного комплекса в исходные продукты, χ<1. Значительные отклонения трансмиссионного коэффициента от единицы, т.е. χ<<1 наблюдаются при не адиабатических условиях. Трансмиссионный коэффициент может быть равен нулю, например, когда в газовой фазе сталкиваются два атома, то активированный комплекс образуется практически при каждом столкновении, но при этом он все еще сохраняет энергию исходных атомов и поэтому разрушается при первом же колебании.

Наблюдаются также случаи, когда χ>1. Эти процессы возможны в случае туннельных переходов, когда система переходит не через вершину энергетического барьера, а сквозь него. Обычно туннельные переходы наблюдаются в реакциях переноса электрона, но они очень редки для обычных химических реакций, включающих разрыв химической связи.

**Вывод уравнения теории активированного комплекса на основании метода стационарных концентраций**

 С учетом квазиравновесного состояния реакции

А+В  АВ\*  D+Е

  

и используя метод стационарных концентраций основное уравнение теории активированного комплекса выводится следующим образом. Изменение концентрации промежуточно активного комплекса во времени можно записать как:  (1), где К1 – константа скорости образования промежуточного активированного комплекса, К2 – константа распада комплекса в продукты реакции. В состоянии квазиравновесия скорость появления и скорость исчезновения промежуточного активированного комплекса будут равны, т.е.  или , откуда  (2).

 Уравнение (1) с учетом (2) запишем: . Константу скорости распада промежуточного активированного комплекса можно считать как частоту разрыва связи в комплексе, которая приводит к образованию продуктов реакциии основное уравнение теории активированного комплекса идентично уравнению: .

**Cтатистический аспект теории активированного комплекса**

В теории активированного комплекса (или теории переходного состояния)элементарную реакцию представляют как "мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме: реагенты ↔ акт.комплекс → продукты.

Предполагается, что между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие. Константу скорости мономолекулярного распада рассчитывают методами статистической термодинамики, представляя распад как одномерное поступательное движение комплекса по координате реакции.

Основное уравнение теории активированного комплекса имеет вид:

 ,

где kВ=1,38⋅10-23 Дж⋅К-1 – постоянная Больцмана, h=6,63⋅10-34 Дж⋅с - постоянная Планка, - константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль⋅л-1).

В статистическом подходе константу равновесия выражают через суммы по состояниям:

,

где Q≠ - полная сумма по состояниям активированного комплекса, Qpear - произведение полных сумм по состояниям реагентов,  - энергия активации при абсолютном нуле, Т*=*0.

Полные суммы по состояниям обычно разлагают на сомножители, соответствующие отдельным видам движения молекул: поступательному, электронному, вращательному и колебательному:

**

**Поступательная сумма по состояниям**

Поступательная сумма по состояниям для частицы массой *m* равна:



Эта поступательная сумма имеет размерность (объем)-1, т.к. через нее выражаются концентрации веществ.

###### Электронная сумма по состояниям

Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния: *Qэл = go.*

Вращательная сумма по состояниям

Вращательная сумма по состояниям для двухатомной молекулы равна:



где  - приведенная масса молекулы, r – межъядерное расстояние, σ=1для несимметричных молекул АВ и σ=2 для симметричных молекул А2. Для линейных многоатомных молекул вращательная сумма по состояниям пропорциональна *Т,* а для нелинейных молекул – Т3/2. При обычных температурах вращательные суммы по состояниям имеют порядок 101-102.

**Колебательная сумма по состояниям**

Колебательная сумма по состояниям молекулы записывается как произведение сомножителей, каждый из которых соответствует определенному колебанию:



где *п* — число колебаний (для линейной молекулы, состоящей из N атомов, *п=3N-5,* для нелинейной молекулы *п=3N-6), с* = 3⋅1010 см⋅с-1 - скорость света, νi - частоты колебаний, выраженные в *см-1*.При обычных температурах колебательные суммы по состояниям очень близки к 1 и заметно отличаются от нее только при условии: *Т>*v. При очень высоких температурах колебательная сумма для каждого колебания прямо пропорциональна температуре:



Отличие актиированного комплекса от обычных молекул

Отличие активированного комплекса от обычных молекул состоит в том, что он имеет на одну колебательную степень свободы меньше, а именно: то колебание, которое приводит к распаду комплекса, не учитывается в колебательной сумме по состояниям.

###### Термодинамический аспект теории активированного комплекса

В термодинамическомподходе константу равновесия выражают через разность термодинамических функций активированного комплекса и исходных веществ. Для этого константу равновесия, выраженную через концентрации, переводят в константу, выраженную через давления. Последняя константа, как известно, связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:



Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц, и константа скорости выражается следующим образом:



Энтропийный множитель  иногда интерпретируют как стерический множитель *Р* из теории активных столкновений.

###### Уравнения для константы скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе

Для бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе, в эту формулу добавляется множитель RT/p0 (где p0 = 1 бар = 100 кПа), который нужен для перехода от  к *:*



**Уравнения для константы скорости бимолекулярной реакции в растворе**

Для бимолекулярной реакции в растворе константу равновесия  выражают через энергию Гельмгольца образования активированного комплекса:



Уравнение для константы скорости моно- и бимолекулярных реакций в общем виде

 Для мономолекулярной реакции в растворах Еа=ΔΗ\*+RT, для бимолекулярной Еа=ΔΗ\*+2RT, но для большинства реакции Еа≈ΔΗ\* и тогда уравнение и общем виде будет:



**Физический смысл предэкспоненциального множителя согласно теории активированного комплекса**

Сравнение уравнение для константы скорости в общем виде с уравнением Аррениуса , можно определить физический смысл предэкспоненциального множителя (А0):

,

т.е.  является функцией энтропии активации. Это уравнение позволяет определить ΔS\*.



**Структура активированного комплекса**

По величине энтропии активации (ΔS\*) можно судить о структуре активированного комплекса.

а) ΔS\*<0 - структура комплекса более компактная, жесткая по сравнению с исходными молекулами;

б) ΔS\*>0 – структура комплекса более свободная, «рыхлая», чем у исходных реагентов.

Предлагаемая литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2. П.Эткинс, Дж.де Паула. Физическая химия.М:»Мир».2007. -494. 20 экз.

3. Мельников М.Я. (под редакцией) Практическая химическая кинетика. М: МГУ им. М.В.Ломоносова. 2006.-с.584.