# ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

«Тремя китами, на которых опирается современная химия, являются строение вещества, термодинамика и кинетика» - это положение, высказанное Дж. Д. Берналом в середине ХХ века вряд ли изменится со временем. Практически все наиболее важные достижения в области теоретической, прикладной химии и химической технологии, инженерной биотехнологии, нанотехнологии основываются на классических законах физической химии, которая объединяет все три вышеназванных направлений. Каждое из этих направлений играет существенную роль при изучении различных физико-химических и химико-биологических процессов, лежащих в основе многих современных технологий, уникальных инженерных решений в различных областях науки и техники. Научиться управлять этими процессами и соответственно добиться оптимальных условий выполнения тех или иных технологических операций немыслимо без знания общих и частных законов кинетики.

Начало формирования кинетики как самостоятельной науки можно отнести к 1850г. Инженер-физик Л. Вильгельми предложил математическую формулу описания химического превращения – гидролиза сахарозы в присутствии серной кислоты. Вильгельми описал кинетику гидролиза сахарозы дифференциальным уравнением

-dZ/dt = SMZ,

где Z и M – реагирующие количества сахарозы (Z) и кислоты (М), S – коэффициент пропорциональности. Представление протекания химического превращения в форме дифференциального уравнения с переменными *время и концентрация* с тех пор стало общепринятым.

Химическая кинетика, являясь составной часть физической химии, на сегодняшний день фактически сформировалась в отдельную науку – науку о механизме и закономерности протекания химических процессов во времени. Изучение протекания процессов во времени позволяет выяснить многие их важные характеристики и особенности, проникнуть в сущность механизма. В этом – теоретическое значение кинетики. Прикладное значение кинетики определяется возможностями управления той или иной практически ценной реакцией, то есть знать скорость ее протекания в данных условиях и способы регулирования этой скорости в нужном направлении. Для решения таких практически важных задач нужно знать основные законы химической кинетики, уметь описать механизм химической реакции, правильно управлять этими процессами, а иногда и регулировать выход основного продукта.

Раздел химической кинетики, в котором решаются задачи макроскопического описания химических процессов и их развития во времени и в пространстве, носит названия феноменологической или формальной кинетики. Такое описание представляет собой одно или несколько дифференциальных уравнений и является математической моделью химического процесса, в которой реальные его участники процесса скрыты условными обозначениями – А, В, С и т.д. При этом эти уравнения являются универсальными и пригодными для описания любых реальных химических процессов.

Совсем иные подходы используются в другом разделе кинетики –теории химической кинетики. В отличие от формальной кинетики – в теории химической кинетики рассматриваются только элементарные реакции атомов и молекул, находящихся в заданных квантовых состояниях. Поэтому в теории кинетики конечная цель – теоретический расчет скоростей химических реакций, рассмотрение динамики взаимодействия индивидуальных атомов и молекул проводится в микроскопическом уровне с использованием данных о внутреннем строении реагирующих частиц. В реакциях принимают участие большое количество частиц. Однако, если химическое превращение происходит с одной, двумя или тремя частицами без образования промежуточного вещества, то эти реакции относятся к одностадийным и теории химической кинетики рассматривают именно такие реакции на молекулярном уровне. Их рассмотрение основано на базисных положениях теории строения молекул, статистической физики, термодинамики, квантовой химии. В современной химии теоретические и прикладные задачи кинетики многих химических процессов рассматриваются в основном, используя достижения двух фундаментальных теорий. Это теория активных столкновений и теория активированного комплекса или теория переходного состояния.

### **ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ (ТАС)**

Основой этой исторически первой теории газофазных одностадийных реакций служат молекулярно-кинетическая теория газов (Р. Клаузиус, 1857) и теория С.Аррениуса (1889г.) об экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры. Из теории Аррениуса следует, что к реакции должны приводить лишь эффективные столкновения частиц, число которых составляет лишь малую долю от общего числа столкновений. Эффективными являются только столкновения между активными молекулами. Под активными молекулами понимают не особую модификацию, а частицы, обладающие избыточным запасом энергии, обеспечивающим вступление их в реакцию между собой. Эта избыточная по сравнению со средним значением энергии, необходимая для преодоления сил отталкивания электронных облаков сталкивающихся молекул, а тем самым необходимая для разрыва или ослабления связей в молекулах реагирующих веществ, есть энергия активации.

Изложению теории активных столкновений (ТАС) целесообразно вспомнить некоторые характерные величины и определения молекулярно-кинетической теории газов.

1.Средняя кинетическая энергия частиц: Е =3/2 Кb Т = mv2/2.

2.Средние скорости теплового движения частиц:

Среднеквадратичная – V = (3Kb T/m)1/2,

Среднеарифметическая - V = (8Kb T/πm)1/2,

Наиболее вероятная - V = (2Kb T/m)1/2.

3.Молекулы любого строения принято моделировать сферой с эффективным газокинетическим сечением σ=πd2/4. Величина d характеризует минимальное расстояние, на котором потенциал межмолекулярного взаимодействия частиц можно считать равным нулю. При сближении частиц на расстояние d возможно их столкновение. Его признаком является изменение направления движения частиц на заметный угол или расстояние. Столкновения бывают упругие и неупругие.

Упругие столкновения - когда частицы обмениваются количеством движения, а сами сохраняют свое строение и связи - это не активные столкновения. При упругих столкновениях частицы обмениваются только кинетической энергией, в результате чего изменяется скорость и направление движения каждой из них.

A(I, Va) + B(j, V b) = A(I, V ,a) + B(j,V ,b),

где I и j – набор квантовых чисел, характеризующих внутреннюю энергию молекул А и В; Va , Vb , V ,a, V ,b – векторы скорости молекул А и В до и после столкновения.

Неупругие столкновения - когда частицы обмениваются энергетическим состоянием, при этом происходит разрыв старых и образование новых связей. Эти столкновения является активными, потому что происходит не только изменение скорости и направления поступательного движения молекул, но и превращение части кинетической энергии во внутреннюю колебательно-вращательную:

A(I, Va) + B(j, V b) = A(k, V ,a) + B(y,V ,b),

что отражено в записанном уравнении изменением квантовых чисел частиц А и В после столкновения. В химических реакциях главную роль играют активные столкновения, так как в соответствии с гипотезой Аррениуса внутренняя энергия молекул после столкновения должна превысить некоторое критическое значение Еа для того чтобы произошла химическая реакция. Такой процесс называют реакционным столкновением. Эффективность превращения при этом поступательной энергии во внутреннюю при неупругих столкновениях двух частиц зависит от соотношения их масс, относительной скорости сближения, а также угла атаки ϕ между направлением сближения и линией, соединяющей центры масс в момент соприкосновения. Понятно, что при ϕ=0 (лобовой удар) эффективность не упругого столкновения максимальная, а при ϕ=π/2 (удар по касательной) обмена энергии вообще не происходит. Активные столкновения зависят от числа молекул, энергия которых достаточна для возбуждения химических связей, т.е. имеют определенный запас кинетической и потенциальной энергий. Количество таких активных молекул можно определить из статистической теории Максвелла-Больцмана: , где Z - число активных молекул, обладающих энергии ; Z0-общее число молекул со средней энергии Е0.

### **Основы теория активных столкновений**

Важным положением в теории ТАС является предположение о том, что скорость химической реакции прямо пропорциональна числу активных столкновений, т.е. .

Теория активных столкновений основана на определении скорости реакции, исходя из знания двух величин: числа общих столкновений  в единицу времени в единице объема и числа активных столкновений  или долю столкновений, при которых молекулы обладают энергией не ниже энергии активации ().

Теория активных столкновений применима к бимолекулярным реакциям и основана на кинетической теории газов. Автором этой теории является Льюис (1918 г.).

**Эффективный диаметр столкновений**

Для того чтобы молекулы столкнулись, они должны приблизиться друг к другу на расстоянии их ионных радиусов и находиться внутри цилиндра имеющего усредненный диаметр, равный полусумме диаметров реагирующих частиц: , где - эффективный диаметр столкновений – наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся молекул при отсутствии взаимодействия. Величина  - называется сечением соударения.

**Полное число столкновений одинаковых молекул**

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений одинаковых молекул за 1 секунду в 1 м3 соответствует:

 , (молекул х м3 /с), (1)

где n - число молекул А в м3 ; m - масса частиц , кг.

Если брать во внимание радиусы молекул, то

, (2) где МА – молярная масса.

**Полное число столкновений молекул разных видов**

Если в системе реагируют молекулы двух разных видов, то полное число столкновений ZAA соответствует:

(молекул х м3/с) (3),

где  - число молекул А и В соответственно в 1 м3, - усредненный диаметр равный . Так как - приведенная масса, то уравнение (3) можно записать как:

 (молекул х м3/с) (4)

Через радиусы молекул уравнение (3) запишется следующим образом:

 (5)

**Скорость химической реакции согласно теории активных столкновений**

Согласно теории активных столкновений по Льюису скорость зависит от числа активных столкновений: и записывается в следующем виде:

 (молекул/м3⋅с) (6)

Если сА=сВ=1, то W=K, поэтому при nA=nB=1 константа скорости согласно теории ТАС определяется по уравнению:

 (7)

Размерность константы скорости в системе СИ соответствует м3 с-1 . При умножении этого выражения на число Авогадро (NA) и коэффициент пересчета м3 в дм3 (л) получается размерность константы скорости, выраженная в м -1с-1.

 103 (м -1с-1) (8)

Это уравнение, сыгравшее выдающую роль в развитии химической кинетики, было впервые получено М.Траутцем ( Германия) в 1916г. и независимо У.Льюисом (Англия) в 1918 г., хотя и отличным от изложенного способом. Поэтому оно носит имя обоих ученых – уравнение Траутца-Льюиса. Значение уравнения Траутца-Льюиса состояло прежде всего в том, что оно указало реальный, хотя и полуэмпирический, путь теоретического расчета скоростей химических реакций на основе молекулярных постоянных реагирующих частиц - их размеров и масс.

Физический смысл предэкспоненциального множителя согласно теории активных столкновений

Важным для развития теоретических представлений в химической кинетике было то обстоятельство, что Траутцу и Льюису удалось не только ввести больцмановский множитель, но и впервые правильно объяснить влияние температуры на предэкспоненциальный множитель и раскрыть его физический смысл.

По уравнению Аррениуса: . Сравнение этой зависимости с уравнением константы скорости: показывает, что  (9).

Теория активных столкновений раскрывает физический смысл предэкспоненциального множителя как функции общего числа столкновений в единице объема в единицу времени, т.е. А0=f(Z0), так как

- общее число столкновений согласно молекулярно-кинетической теории газов, а - активные столкновения.

**Стерический фактор**

Многочисленные расчеты константы скоростей различных химических реакций на основе уравнения Траутца-Льюиса выявили различия между теоретическими и расчетными величинами этих параметров. Кроме того, обнаружилось, что, чем сложнее устроены молекулы реагирующих частиц, тем сильнее отличались результаты теории и практики. Для устранения несоответствия расчетной константы скорости и опытной был введен стерический фактор – Р. С учетом этого :  из чего следует, что , т.е. предэкспоненциальный множитель по ТАС зависит не только от общего числа столкновений, но и от величины стерического фактора; Р- это мера расхождения теоретической и практической констант скорости. Кроме того, А0 зависит от Т1/2, а константа скорости - от  и Т1/2 . Из этого следует, что ТАС более подробно показано влияние температуры на скорость химической реакции.

# Истинная и кажущаяся энергия активации

# Согласно ТАС . В этом уравнении энергия активации – истинная (теоретическая), Z0 - число активных столкновений при С=1. В уравнении Аррениуса: , энергия активации – кажущаяся (опытная).

Для установления взаимосвязи между истинной и кажущейся энергиями активации логарифмируют уравнение:  и получают , а дифференцирование этого выражения по температуре дает: 



Сравнение его с уравнением Аррениуса в дифференциальном виде:  устанавливает, что 

или . (10)

Последнее уравнение показывает, что- не зависит от Т, а истинная энергия активации зависит. Истинная энергия активации - это динамическая величина, ее нельзя найти на основании зависимости  в отличие от опытной энергии активации ().

**Преимущества ТАС**:

а) ввела понятие об активных столкновениях и энергии активации ;

б) объяснила влияние температуры на скорость химической реакции;

в) раскрыла физический смысл предэкспоненциального множителя ().

**Недостатки ТАС**:

а) частицы рассматриваются в виде шариков, между ними происходят механические столкновения;

б) не объясняет кинетики медленных и быстрых реакции;

в) применима только к бимолекулярным реакциям.

Все отмеченные выше недостатки и трудности простой теории активных столкновений связаны с большим количеством приближений и допущений, которые были использованы в модели жестких сфер, но далеко не адекватно передавали реальные свойства реагирующих частиц. Это, однако, не означает, что теория столкновений неверна в принципе и ее нельзя использовать для кинетических исследований химических реакций.

**Применение ТАС к мономолекулярным реакциям. Гипотеза Линдемана**

В истории химической кинетики мономолекулярные реакции занимают особое место. Мономолекулярными называют реакции, в которых химическое превращение претерпевает лишь только одно вещество со скоростью, пропорционально его концентрации. Пропорциональность скорости реакции концентрации вещества для таких реакций не может быть объяснена с точки зрения теории активных столкновений. Это связано с тем, что появление молекул с энергией, большей по сравнению со средней, происходит в результате энергообмена при соударении частиц, т.е. скорость реакции должна быть в таком случае пропорциональна квадрату их концентрации. Возникает вопрос о природе активации частиц в таких реакциях.

В кинетике мономолекулярных реакций самым дискуссионным вопросом был способ активации частиц. В связи с развернувшейся дискуссией по поводу механизма активации в этих реакциях Ж.Перрен в 1919 году высказал гипотезу о том, что молекулы в таких реакциях получают дополнительную энергию в виде излучения от нагретых стенок реакционного сосуда. Позднее, в 1921 году в Лондоне на заседании Фарадеевского общества профессор Оксфордского университета Ф.Линдеман выступая с критикой теории Перрена, предложил свою оригинальную гипотезу о путях активации частиц в мономолекулярных реакциях. А несколькими днями позже, в начале октября 1921 года Й.Христиансен в Капенгагене защищал докторскую диссертацию, в которой он высказал совершенно аналогичные предположения, касающиеся механизма мономолекулярных реакций. Но истории было угодно распорядиться так, что теория, на которой базируются все современные представления о мономолекулярных реакциях, получила имя только одного ученого – теории Линдемана.

В основе гипотезы Линдемана лежит предположение о том, что первой стадией этих реакций является не химическая реакция, а бимолекулярное столкновение А с любой частицей (с инертным газом, продуктом реакции, и с другой молекулой А), которое при благоприятных обстоятельствах приводит к ее активации, т.е. приобретению энергии, достаточной для перехода через потенциальный барьер. Образование продукта реакции происходит не сразу, а идет во времени, т.е. между соударениями есть промежуток времени, в течение которого происходит концентрирование энергии в небольшом объеме молекулы, это предшествует переходу молекул в возбужденное состояние.

При этом возбужденная молекула может столкнуться с другой молекулой и в результате дезактивироваться либо данное столкновение приведет к образованию продукта реакции. Теория активных столкновений в некоторых случаях может быть использована для мономолекулярных реакций в газовой фазе, согласно которой, в соответствии с гипотезой Линдемана, мономолекулярное превращение в этих условиях является сложным процессом, состоящим из предварительной бимолекулярной стадии активации и только затем мономолекулярного превращения активных частиц в продукт реакции.

Рассмотрим это количественно.

На первой стадии: А+А→А\*+А - процесс активации и ее скорость определяется следующим уравнением:  (11)

На второй стадии: А\*+А→А+А – процесс дезактивации,  (12)

На третьей стадии: А\*→В - процесс гибели активных модификаций, переход их в продукты реакции, т.е. химическая реакция, скорость которой будет зависеть только от концентрации активной модификации и определяется по уравнению:  (13).

В общем случае скорость процесса в целом будет зависеть от общего числа активных частиц:  (14), где К – константа скорости суммарной реакции.

Для анализа этой зависимости используем метод стационарных концентраций (МСК):  и запишем скорость, изменяя концентрации активных частиц А\*.

 (15).

Из уравнения (15) найдем концентрацию активных частиц и подставим в уравнение (14): ,  (16).

Проанализируем уравнение (16). Рассмотрим мономолекулярную реакцию в газовой фазе:

а) при низких давлениях произведением  - можно пренебречь, так как процесс дезактивации будет маловероятным и <<Ка, Кр и тогда , т.е. порядок реакции равен двум ( n=2);

б) при высоких давлениях вклад Кр - мал, поэтому  т.е. n=1.

Наблюдаемые на практике изменения порядков реакции мономолекулярной реакции до единице при увеличении давления, а при низких давлениях до двух были хорошо обоснованы таким образом теорией Линдемана. Из этого следовало, что теория активных столкновений в некоторых случаях может быть использована для мономолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе.

Таким образом, схема Линдемана предполагала единый для всех химических реакций с термическим характером активации путь приобретения реагентами избыточной энергии через бимолекулярные столкновения, и в этом состоял ее первый важнейший результат. Во-вторых, она вполне естественным путем объясняла, почему в мономолекулярных реакциях при варьирования давления в реакционной системе наблюдается изменение кинетического порядка.

**Теория активированного комплекса (ТАК) или теория переходного состояния.**

Одной из распространенных современных теорий в химической кинетике является теория активированного комплекса (ТАК) или теория переходного состояния. Теория была разработана в 1935 году Г.Эйрингом и независимо от

него М.Эвансом и М. Поляни. Она была огромным шагом вперед по сравнению с предшествующими теоретическими гипотезами и объяснениями в химической кинетике. Во-первых, она выработала общий подход к количественному описанию элементарного акта. Во-вторых, теория указала путь, по крайней мере принципиального полного расчета абсолютных величин констант скорости химических реакций только на основе данных о строении реагирующих веществ. Поэтому эту теорию иногда называют теорией абсолютных скоростей. В 1995 году, выступая на конференции, посвященной 60-летию теории переходного состояния, известный физико-химик Р. Маркус сказал об этой теории: «Она мало что дала для количественных расчетов скоростей химических реакций, но выработанные ею понятия и подходы стали поистине универсальным языком современной химии».

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. Согласно теории переходного состояния 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. Основное уравнение ТАК для расчета константы скорости при этом может быть выведено несколькими способами, но в основе их подходов лежат четыре основных постулата, которые формулируются принципом движения фигуративной точки по поверхности потенциальной энергии.

**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



P1

P

P2

60

50

40

30

26

26

25

20

30

40

50

25

20

10

# Рисунок 1 – Карта поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для трехатомной системы А+ВС→АВ+С.

# Рисунок 2 – Профиль изменения потенциальной энергии или координата реакции А+ВС→АВ+С

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. Теперь, когда раскрыли физический смысл поверхности потенциальной энергии (ППЭ), химическая реакция атома А и двухатомной молекулы ВС может быть представлена как движение фигуративной точки по этой поверхности. Поскольку ППЭ не имеет пересечений сама с собой, то каждая ее точка соответствует некоторому определенному и конечному значению потенциальной энергии U, которая является непрерывной и однозначной функцией межъядерных расстояний А-С и А-В. Вполне очевидно, что на данной ППЭ каждая индивидуальная пара реагирующих частиц А + ВС движется по своей траектории, заданной начальными условиями. Поэтому на этой поверхности появляется множество (порядка 1023) разных траекторий, причем не только реакционных, но и «возвратных» в исходные состояния. В тоже время и для реакционных траекторий вероятность превращения реагентов в продукты далеко не одинакова. Она максимальна, когда траектория фигуративной точки проходит по дну долины реагентов через перевальную точку Р и по дну долины продуктов АВ и С. Это особая траектория, соответствующая минимальному изменению потенциальной энергии, обозначается как **путь реакции**. Когда система А + ВС, двигаясь вдоль пути реакции, оказывается в непосредственной близости от точки Р на ППЭ, она приобретает конфигурацию, где ужу не существует исходной молекулы ВС, но еще и нет молекул АВ. Атом В в этой конфигурации в равной степени принадлежит и атому С и атому А. Это состояние, в котором межатомные расстояния близки друг к другу, называется **переходным**, а ядерная конфигурация - **активированным комплексом**.

**Полная энергия частиц**

Важнейшей характеристикой любой частицы является ее энергетическое состояние. 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 и характеризует ход и координату реакции согласно теории переходного состояния.

**Основные постулаты теории активированного комплекса**

При выводе основного уравнения ТАК используются следующие постулаты.

1. Молекулярная система, движущаяся по ППЭ в направлении продуктов реакции и достигнувшая седловой точки (Р), не может вернуться обратно в исходное состояние – она неизбежно должна перейти в долину продуктов реакции.
2. Движение молекулярной системы по пути реакции и через перевальную точку Р на ППЭ может быть описана в терминах классической механики без учета квантовых эффектов.
3. Молекулярная система двигается по ППЭ адиабатически, т.е. без перехода на другую поверхность потенциальной энергии.
4. Химическая реакция протекает без нарушения равновесного распределения молекул реагентов по энергиям, поэтому концентрация активированного комплекса может быть выражена через термодинамическую константу равновесия между этим комплексом и реагентами.

**Основы теории активированного комплекса**

Согласно теории переходного состояния 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)

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: . (7)

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.

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.

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.

Основное уравнение ТАК для расчета константы скорости может быть выведено несколькими способами. Наиболее доступное и понятное решение этого уравнения с точки зрения метода стационарных концентраций Боденштейна, предложенное авторами учебного пособия. Для этого рассмотрим ниже приведенную реакцию с учетом квазиравновесного состояния:

А+В  АВ\*  D+Е

Так как время жизни активированного комплекса очень мал, то можно считать, что ее концентрация стационарна во времени, как в случае с радикалами. Тогда изменение концентрации промежуточного активного комплекса во времени можно записать как:  (8),

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  (9).

Из уравнение (9) запишем: . Константу скорости распада промежуточного активированного комплекса можно считать как частоту разрыва связи в комплексе, которая приводит к образованию продуктов реакции и основное уравнение теории активированного комплекса идентично уравнению (7): .

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 наиболее часто встречается, как было установлено ранее, в общем виде как:

 , (10)

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:

, (11)

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:

*, (12)*

**Поступательная сумма по состояниям**

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

, (13)

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:

, (14)

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:

, (15)

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:

, (16)

**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:

, (17)

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

, (18)

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 *:*

, (19)

Уравнения для константы скорости бимолекулярной реакции в растворе

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

, (20)

**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:

, (21)

Физический смысл предэкспоненциального множителя согласно теории активированного комплекса

Сравнивая уравнение для константы скорости теории переходного состояния в общем виде (21) с уравнением Аррениуса , можно определить физический смысл предэкспоненциального множителя (А0) как :

, (22)

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

. (23)

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.

Из термодинамического аспекта теории активированного комплекса следует, что изменение термодинамических функций при переходе системы из состояния, соответствующего исходным реагентам, в состояние активированного комплекса, достаточно однозначно характеризуют те конкретные процессы перестройки ее атомно-молекулярной структуры, которые обычно включают в понятие химической реакции.

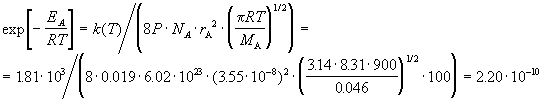
ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ ПО ТЕОРИЯМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

**Пример1.** Константа скорости бимолекулярной реакции

2NO2 http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gif2NO + O2

при 627 К равна 1.81.103 см3/(моль. с). Вычислите истинную энергию активации и долю активных молекул, если диаметр молекулы NO2 можно принять равным 3.55 А, а стерический множитель для этой реакции равен 0.019.

*Решение.* При расчете будем опираться на теорию активных столкновений (формула ):

.

Это число представляет собой долю активных молекул.

*При расчетах констант скорости с использованием различных теорий химической кинетики необходимо очень аккуратно обращаться с размерностями.* Обратите внимание на то, что радиус молекулы и средняя скорость выражены через см для того, чтобы получить константу в см3/(моль. с). Коэффициент 100 служит для перевода м/с в см/с.

Истинную энергию активации легко вычислить через долю активных молекул:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1353.gifДж/моль = 166.3 кДж/моль.

**Пример 2.** Используя теорию активированного комплекса, определите температурную зависимость константы скорости тримолекулярной реакции 2NO + Cl2 = 2NOCl при температурах, близких к комнатной. Найдите связь между опытной и истинной энергиями активации.

*Решение.* Согласно статистическому вариант ТАК, константа скорости равна (формула ):

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1354.gif.

В суммах по состояниям активированного комплекса и реагентов мы не будем учитывать колебательные и электронные степени свободы, т.к. при низких температурах колебательные суммы по состояниям близки к единице, а электронные - постоянны.

Температурные зависимости сумм по состояниям с учетом поступательного и вращательного движений имеют вид:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1355.gif,

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1356.gif,

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1357.gif.

Активированный комплекс (NO)2Cl2 - нелинейная молекула, поэтому его вращательная сумма по состояниям пропорциональна *T*3/2.

Подставляя эти зависимости в выражение для константы скорости, находим:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1358.gif.

Мы видим, что тримолекулярные реакции характеризуются довольно необычной зависимостью константы скорости от температуры. При определенных условиях константа скорости может даже убывать с ростом температуры за счет предэкспоненциального множителя!

Опытная энергия активации этой реакции равна:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1359.gif.

**Пример 3.** Используя статистический вариант теории активированного комплекса, получите выражение для константы скорости мономолекулярной реакции.

*Решение.* Для мономолекулярной реакции

A ----- AN http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifпродукты

константа скорости имеет вид:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1360.gif.

Активированный комплекс в мономолекулярной реакции представляет собой возбужденную молекулу реагента. Поступательные суммы реагента A и комплекса AN одинаковы (масса одинакова). Если предположить, что реакция происходит без электронного возбуждения, то и электронные суммы по состояниям одинаковы. Если предположить, что при возбуждении строение молекулы реагента изменяется не очень сильно, то вращательные и колебательные суммы по состояниям реагента и комплекса почти одинаковы за одним исключением: активированный комплекс имеет на одно колебание меньше, чем реагент. Следовательно, колебание, приводящее к разрыву связи, учитывается в сумме по состояниям реагента и не учитывается в сумме по состояниям активированного комплекса.

Проводя сокращение одинаковых сумм по состояниям, находим константу скорости мономолекулярной реакции:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1361.gif,

где n - частота колебания, которое приводит к реакции. Скорость света *c* - это множитель, который используют, если частота колебания выражена в см-1. При низких температурах колебательная сумма по состояниям равна 1:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1362.gif.

При высоких температурах экспоненту в колебательной сумме по состояниям можно разложить в ряд: exp(-*x*) ~ 1 - *x*:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1363.gif.

Этот случай соответствует ситуации, когда при высоких температурах каждое колебание приводит к реакции.

**Пример 4.** Определите температурную зависимость константы скорости для реакции молекулярного водорода с атомарным кислородом:

H2 + O. http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifHO. + H. (линейный активированный комплекс)

при низких и высоких температурах.

Решение. По теории активированного комплекса константа скорости для этой реакции имеет вид:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1364.gif.

Будем считать, что электронные множители от температуры не зависят. Все поступательные суммы по состояниям пропорциональны *T*3/2, вращательные суммы по состояниям для линейных молекул пропорциональны *T*, колебательные суммы по состояниям при низких температурах равны 1, а при высоких температурах пропорциональны температуре в степени, равной числу колебательных степеней свободы (3*N* - 5 = 1 для молекулы H2 и 3*N* - 6 = 3 для линейного активированного комплекса). Учитывая все это, находим, что при низких температурах

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1365.gif,

а при высоких температурах

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1366.gif.

**Пример 5.** Кислотно-основная реакция в буферном растворе протекает по механизму: A- + H+ http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifP. Зависимость константы скорости от температуры дается выражением

*k* = 2.05 .1013. e-8681/*T* (л. моль-1. с-1).

Найдите опытную энергию активации и энтропию активации при 30 оС.

*Решение.* Так как бимолекулярная реакция происходит в растворе, для расчета термодинамических функций используем выражение:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1368.gif.

Отсюда следует, что опытная энергия активации равна *E*оп = 8681. *R* = 72140 Дж/моль. Энтропию активации можно найти из предэкспоненциального множителя:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1369.gif,

откуда http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1370.gif= 1.49 Дж/(моль. К).

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА

**1.** Диаметр метильного радикала равен 3.8 А. Какова максимальная константа скорости (в л/(моль. с)) реакции рекомбинации метильных радикалов при 27 оС?[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**2.** Вычислите значение стерического множителя в реакции димеризации этилена

2C2H4 http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifC4H8

при 300 К, если опытная энергия активации равна 146.4 кДж/моль, эффективный диаметр этилена равен 0.49 нм, а опытная константа скорости при этой температуре равна 1.08. 10-14 см3/(моль. с).[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**3.** Опытная константа скорости реакции

C2H4 + H2 ѕ http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifC2H6

равна 1.77. 10-2 л/(моль. с) при 787 К. Средний диаметр молекулы этилена - 2 А, молекулы водорода - 1 А, стерический множитель равен 0.05. Найдите истинную энергию активации этой реакции.[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**\*4.** Термическое разложение ацетальдегида - бимолекулярная реакция. Опытная энергия активации равна 45.5 ккал/моль, а диаметр молекулы - 4.5 А. Рассчитайте период полупревращения этой реакции при давлении 1 атм и температуре 800 К.[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**5.** Определите температурную зависимость константы скорости для реакции N2 + O2 http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gif2NO при низких и высоких температурах.[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**6.** Определите температурную зависимость константы скорости для реакции CH3I http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifCH3.+ I. при низких и высоких температурах.[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**7.** Определите температурную зависимость константы скорости для реакции H. + Br2 http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifHBr + Br. (нелинейный активированный комплекс) при низких и высоких температурах.[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**8.** Для реакции CO + O2 = CO2 + O зависимость константы скорости от температуры при низких температурах имеет вид:

*k*(*T*) ~ *T*-3/2. exp(-*E*0/*RT*)

Какую конфигурацию - линейную или нелинейную - имеет активированный комплекс?[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**9.** Для реакции 2NO = (NO)2 зависимость константы скорости от температуры при невысоких температурах имеет вид:

*k*(*T*) ~ *T*-1 exp(-*E*0/R*T*)

Какую конфигурацию - линейную или нелинейную - имеет активированный комплекс?[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**10.** Используя теорию активного комплекса, вычислите истинную энергию активации *E*0 для реакции

CH3.+ C2H6 http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifCH4 + C2H5.

при *T* = 300 K, если опытная энергия активации при этой температуре равна 8.3 ккал/моль .[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**11.** Выведите соотношение между опытной и истинной энергиями активации для реакции

2AB http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/rarrow.gifлинейный комплекс [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**12.** Определите энергию активации мономолекулярной реакции при 1000 К, если частота колебаний по разрываемой связи равна n = 2.4.1013 с-1, а константа скорости равна *k* = 510 мин-1.[(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**13.** Константа скорости реакции первого порядка разложения бромэтана при 500 оС равна 7.3.1010 с-1. Оцените энтропию активации этой реакции, если энергия активации равна 55 кДж/моль. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**14.** Разложение перекиси ди-*трет*-бутила в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в с-1) зависит от температуры следующим образом:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1371.gif

Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при температуре 200 оС. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**15.** Изомеризация диизопропилового эфира в аллилацетон в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в с-1) зависит от температуры следующим образом:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/Image1372.gif

Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при температуре 400 оС. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**16.** Зависимость константы скорости разложения винилэтилового эфира

C2H5-O-CH=CH2rarrow.gif (63 bytes) C2H4 + CH3CHO

от температуры имеет вид

*k* = 2.7. 1011. e-10200/*T* (с-1).

Рассчитайте энтропию активации при 530 оС. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

**17.** В газовой фазе вещество А мономолекулярно превращается в вещество В. Константы скорости реакции при температурах 120 и 140 оС равны, соответственно, 1.806.10-4 и 9.14.10-4 с-1. Рассчитайте среднюю энтропию и теплоту активации в этом температурном интервале. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#9)

Литература к теории химической кинетики

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики.М.:Издательство «Экзамен».2006. 416 С.
2. Пурмаль А.П. А,Б,В… химической кинетики.М.: ИКЦ «Академкнига».2004.277 С.
3. Практическая химическая кинетика. Под ред. М.Я.Мельникова. Изд-во МГУ им. М.В.Ломоносова и С.-Петербургского университета.2006. 590С.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: «Высшая школа».2003. 527 С.
5. Семиохин И.А.,Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ им. М.В.Ломоносова. 1995. 351С.
6. Семиохин И.А. Сборник задач по химической кинетике. М.: Изд-во МГУ им.М.В.Ломоносова. 2005. 89С..
7. Еремин и др Сборник задач по физической химии