**Лекция 12 Термодинамическое и статистическое обоснование теории активированного комплекса, современная концепция методов определения скорости, константы скорости для различного типа реакций.**

**Цель:** познакомить с термодинамическим и статистическим аспектом теории ТАК

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:

###### 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.

Литература

1. Оспанова А.К., Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Теории и проблемы физической химии. Алматы. Изд-во КазНУ им. Аль-Фараби. 2021. С.191

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

3.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.