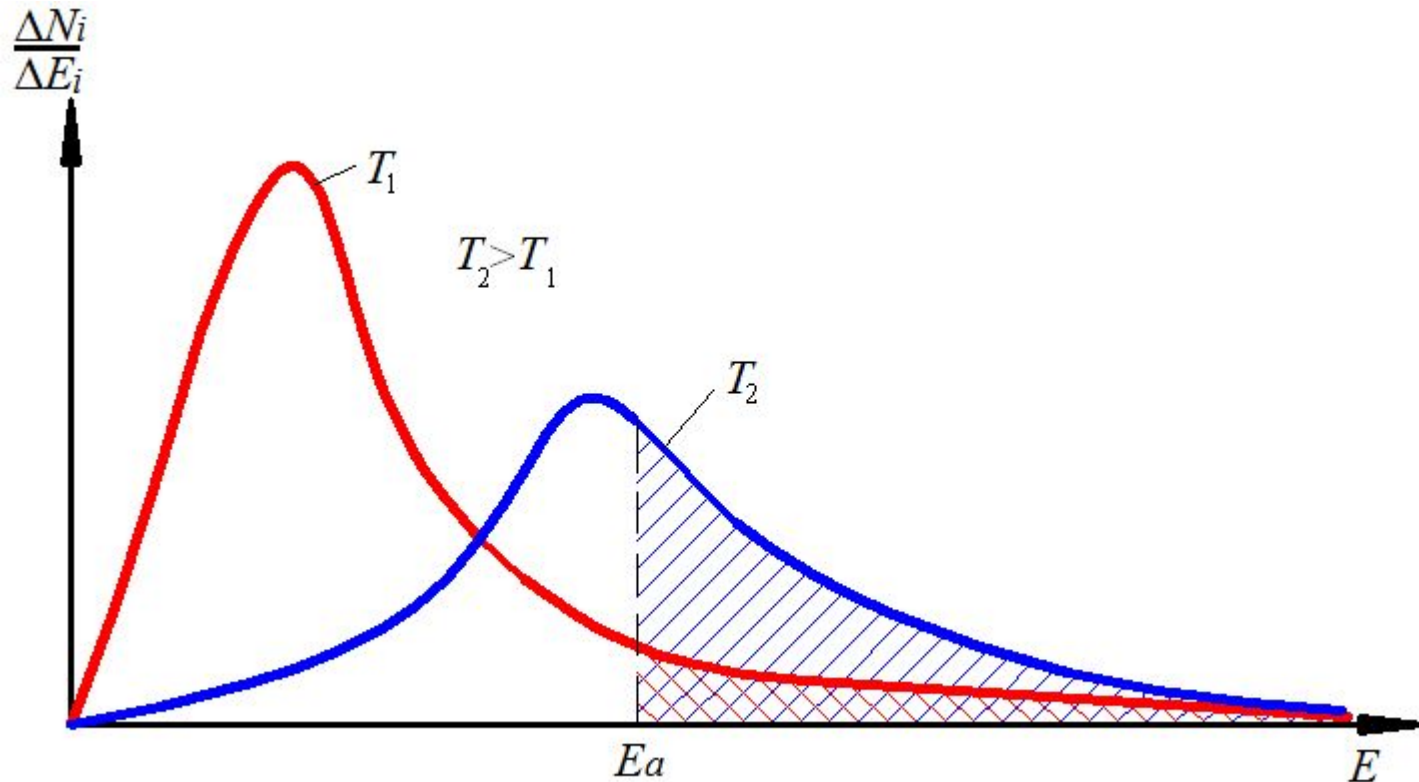


Температурная зависимость скорости химической реакции

1. Правило Вант-Гоффа (эмпирическое, неточное)

2. Уравнение Аррениуса (рассматривалось как следствие из уравнения Максвелла – Больцмана)



Уравнение Аррениуса:  $k = B \cdot e^{-E_a/RT}$

# Теория активных столкновений

- В теории активных столкновений считается, что акт превращения начальных веществ в конечные продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. При этом молекулы рассматриваются как бесструктурные частицы.

$$k = B'T^{1/2}e^{-\frac{E'}{RT}} \quad B' = N_A\sigma_{12}^2 \left[ 8\pi k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right]^{1/2}$$

## Теория активированного комплекса (АК) или теория переходного состояния. Основные положения.

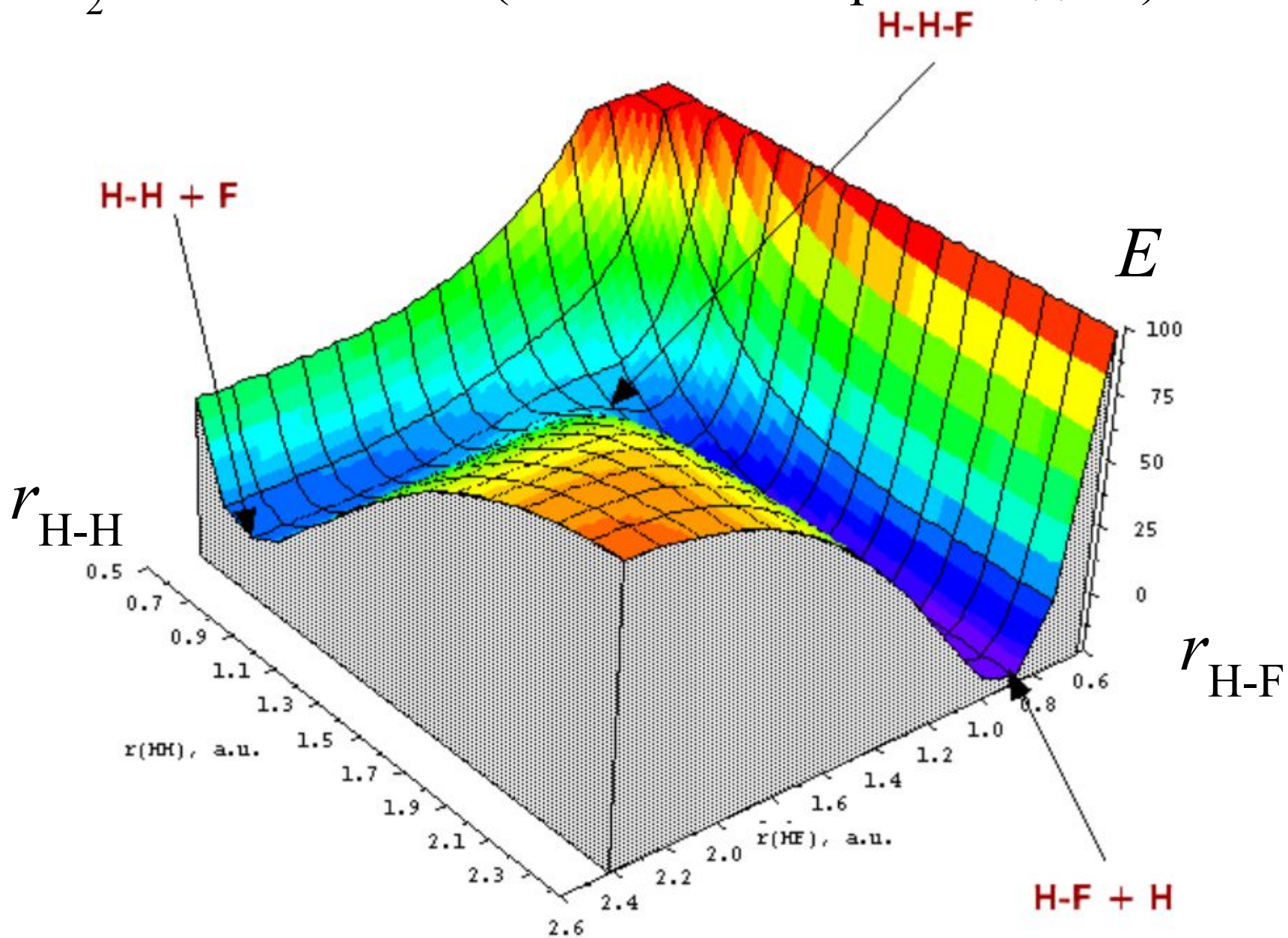
1. Превращение проходит через образование АК – неустойчивую молекулу, отличающуюся по своему строению от конечных и исходных веществ, и существующую на некотором интервале пространства. Образование АК связано с преодолением энергетического барьера, т.е. АК находится на вершине этого барьера и имеет энергию, равную активации.

2. Активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами:  $A + B \leftrightarrow AB^\#$

3. Каждый активированный комплекс переходит в продукты с равными вероятностями перехода АК в прямом и обратном направлениях. Полагают, что половина квазимолекул АК движется в направлении продуктов и половина – в сторону реагентов.

4. Скорость реакции равна скорости распада комплекса, концентрация которого мала. Теория позволяет рассчитывать константу скорости отдельной стадии, а не всего процесса, т.к. АК может быть несколько.

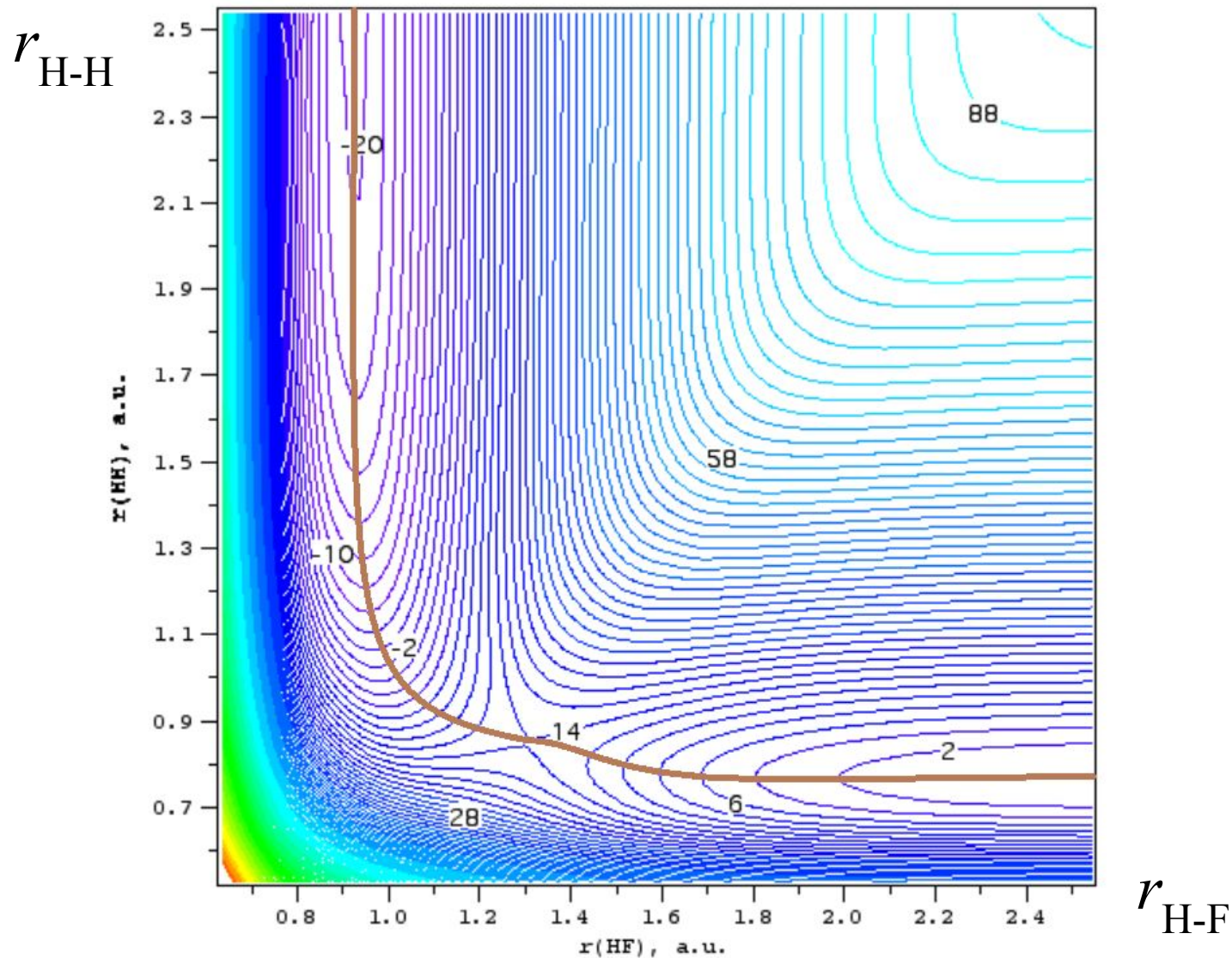
Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия  
 $\text{H}_2 + \text{F} = \text{HF} + \text{H}$  (3D – коллинеарная модель)



Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия

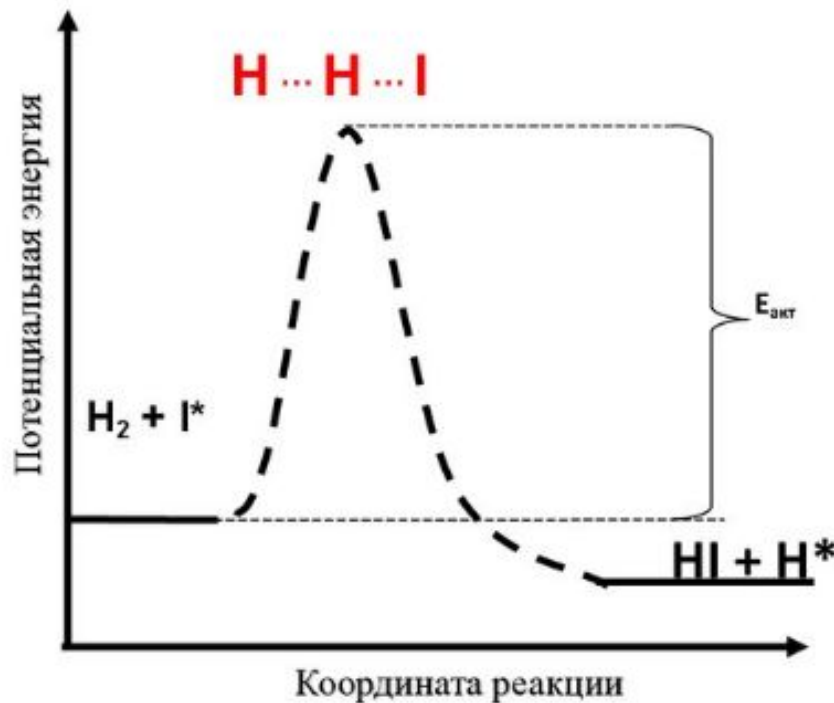
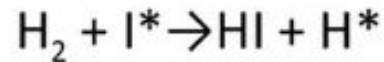


H-F + H

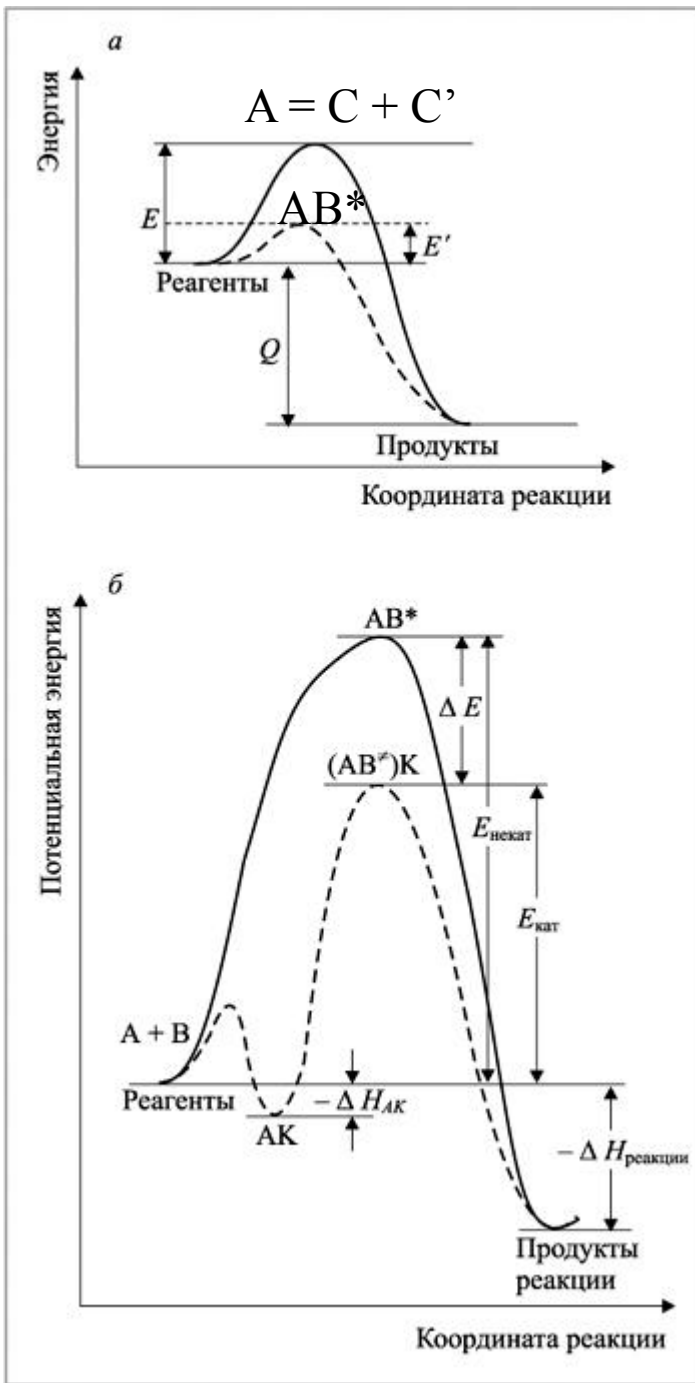


H-H + F

## Теория переходного состояния



Активированный комплекс – переходное состояние на пути от исходных к продуктам. В ходе реакции одни связи растягиваются, а затем разрываются, другие – образуются. Состояние с максимальной энергией, (все связи натянуты)



Энергетическая диаграмма реакции  $A + B = \dots$  (не важно, что  $A$  и  $B$  – сложные молекулы)

*а*) - без катализатора с при полном разрыве связей хотя бы водной молекуле и с образованием активного комплекса  $AB^*$ ;

*б*) – с катализатором при образовании активных комплексов  $AK^\#$  и  $(AB^\#)K$  и промежуточного вещества  $AK$ .