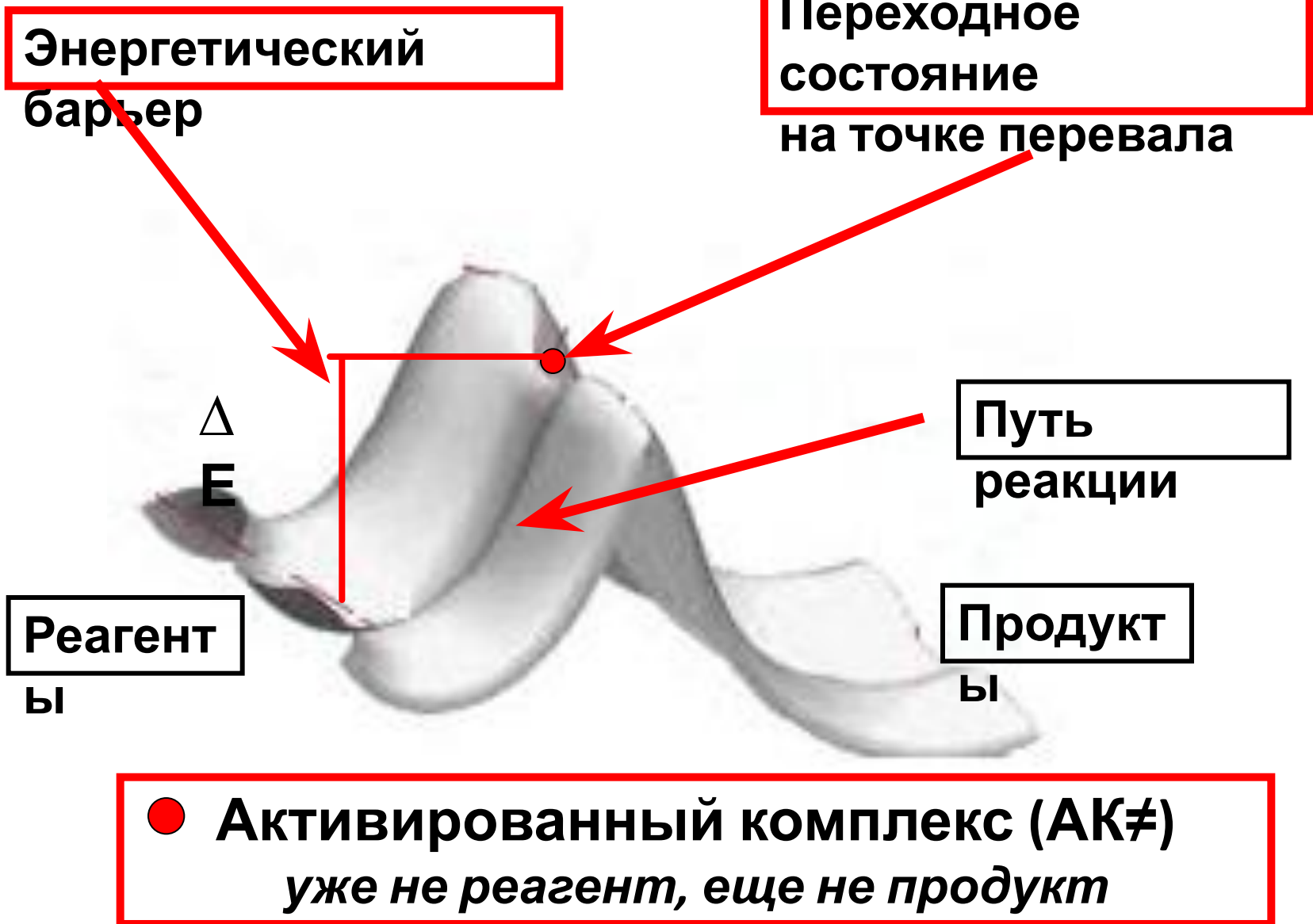


## Теория активированного комплекса.

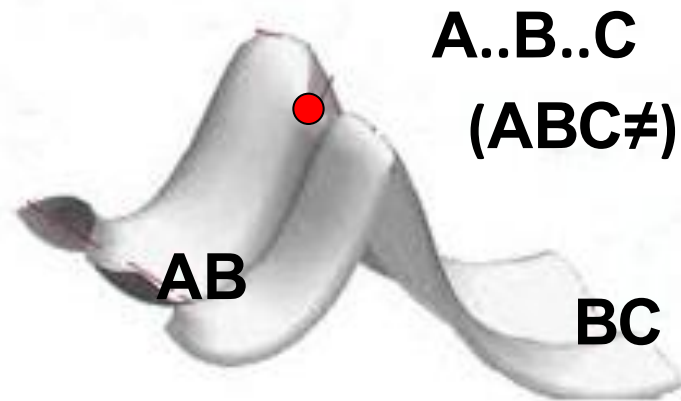
### 3. Основные положения и вывод выражения для константы скорости.

# Анализ ППЭ в теории химической кинетики.



# Свойства активированного комплекса (АК $\neq$ )

**АК $\neq$  - конфигурация в области седловой точки на ППЭ**  
*(минимальный максимум энергии, перевал).*



- Конфигурация атомов в АК $\neq$  является переходной между конфигурациями реагентов и продуктов.
- АК $\neq$  существует в некоторой малой области  $\delta$ , а не в единственной точке.
- АК $\neq$  имеет на одну поступательную степень свободы больше, чем устойчивая частица.
- АК $\neq$  имеет на одну колебательную степень свободы меньше, чем устойчивая молекула, состоящая из такого же числа атомов.

**Не путать АК $\neq$  и промежуточным веществом!!**

## Свойства АК≠

Конфигурация атомов в АК≠ является переходной между конфигурациями реагентов и продуктов. АК≠ входят все атомы и реагентов, и продуктов



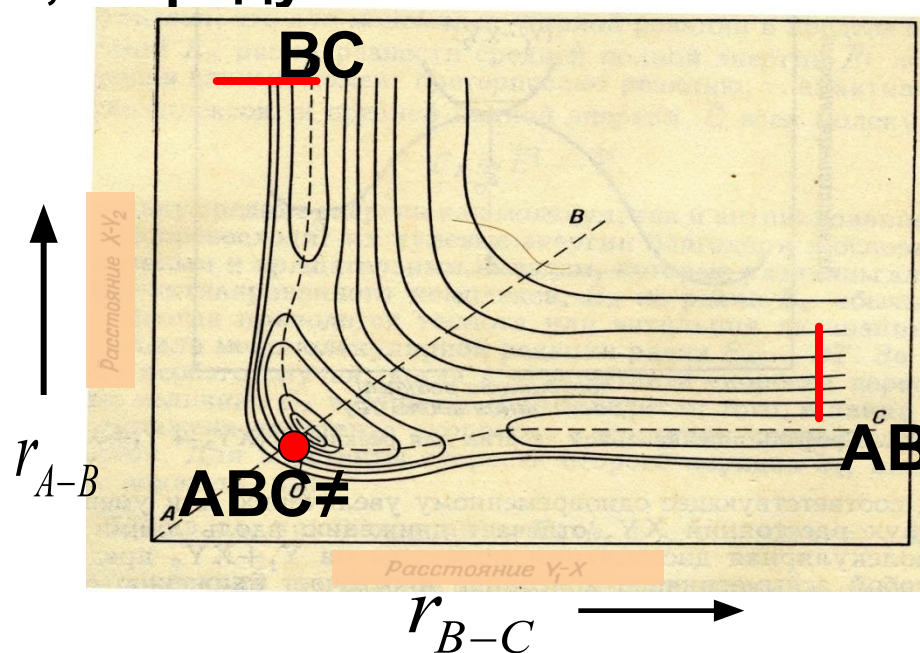
A – k атомов

B – n атомов

C – m атомов

AB – k+n атомов

BC – n+m атомов



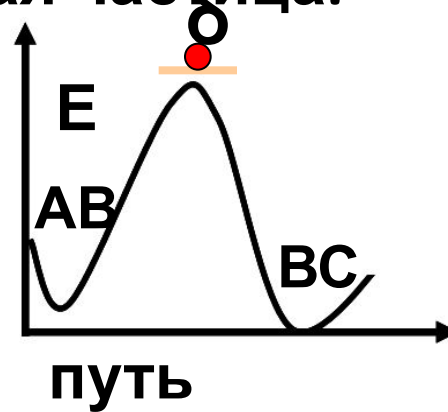
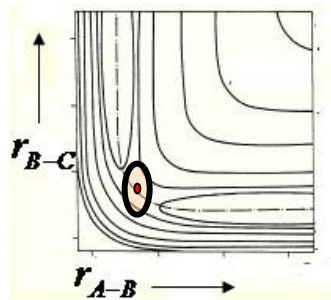
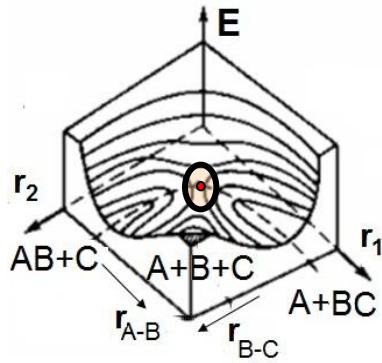
$A..B..C \equiv ABC \neq$  k+n+m атомов

**Не путать АК≠ и промежуточным  
веществом!!**

# Свойства АК≠

Время жизни АК≠  $A+B \rightarrow C$

АК≠ существует в некоторой малой области  $\delta$ , а не в единственной точке. АК≠ имеет на одну поступательную степень свободы больше, чем устойчивая частица.



$$\tau^{\neq} = \frac{\delta}{V_{к.р.}}$$

$$V_{к.р.} = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

  $\delta$   
область

  $ABC \neq$

путь  
реакции

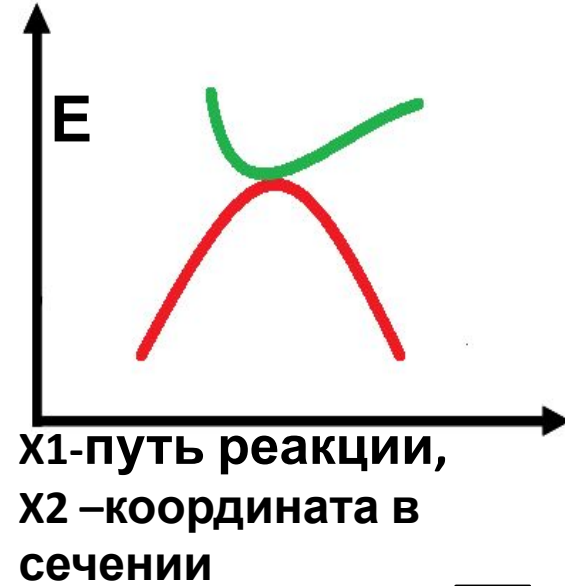
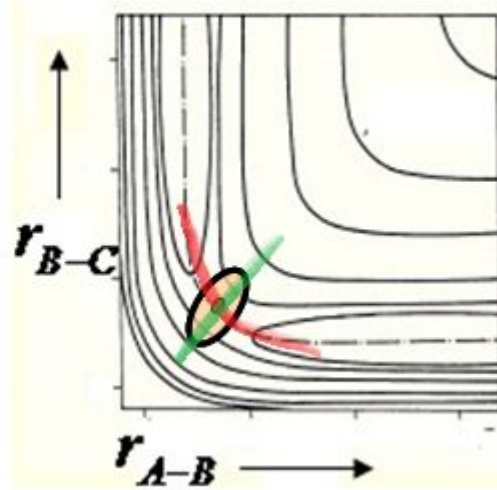
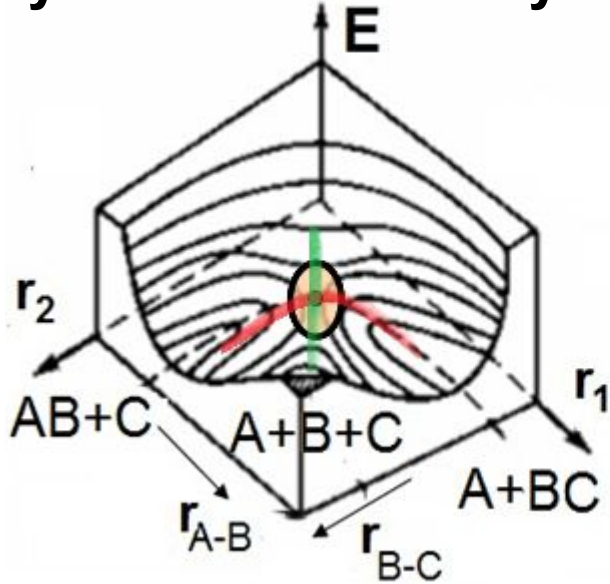
скорость движения АК≠ в области  $\delta$

длина области в направлении координаты реакции (к.р.)

-  $\delta$

$$Q_{t-к.р.}^{\neq} = \frac{(2\pi m^{\neq} kT)^{1/2}}{h} \times \delta$$

**AK≠ имеет на одну колебательную степень свободы меньше, чем устойчивая молекула, состоящая из такого же числа атомов.**



**в сечении минимум функции E**

**колебание есть!**

$$\frac{\partial E}{\partial x_2} = 0, k_2 = \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} > 0 \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_2}{\mu}}$$

**в сечении максимум функции E**

**колебания нет!**

$$\frac{\partial E}{\partial x_1} = 0, k_1 = \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} < 0 \quad \nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{-|k_1|}{\mu}}$$

**частота колебания гармонического осциллятора  $\nu_1$**

# Анализ ППЭ в теории химической

$$\hat{H}\Psi = E_{\text{общая}}^{\text{КИНЕТИКИ}} \Psi \longrightarrow E_{\text{полная}}(q_1, q_2, q_3 \dots q_{3N-6})$$

решение ур.

Шредингера

энергетический барьер

$E_0$

$\Delta E$

АК  
 $\neq$

Реагент  
ы

$3N-6$  частот  
колебаний

Линейный  
комплекс

конфигурация АК $\neq$

$$(q_1^\neq, q_2^\neq, q_3^\neq \dots q_{3N-6}^\neq)$$

$$(I_A^\neq, I_B^\neq)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i^{\neq 2}} = k^\neq$$

$$v^\neq = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^\neq}{\mu}}$$

# Анализ ППЭ в теории химической

$$\hat{H}\Psi = E_{\text{общая}}^{\text{КИНЕТИКИ}} \Psi \longrightarrow E_{\text{полная}}(q_1, q_2, q_3 \dots q_{3N-6})$$

решение ур. Шредингера, знаем координаты АК  $\Rightarrow$

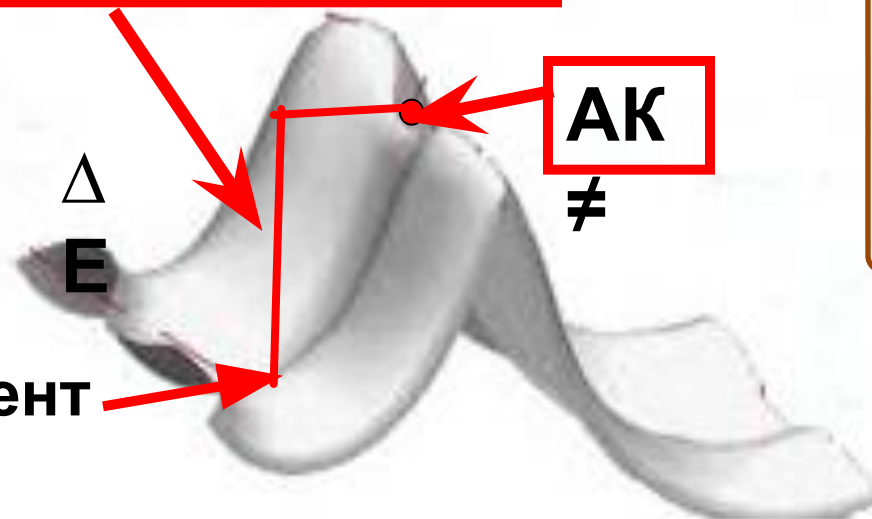
знаем  
энергетический барьер

$E_0$

$\Delta E$

Реагент  
ы

АК  
 $\neq$



3N-7 частот  
колебаний

**Нелинейный  
комплекс**

конфигурация АК $\neq$

$$(q_1^\neq, q_2^\neq, q_3^\neq \dots q_{3N-6}^\neq)$$

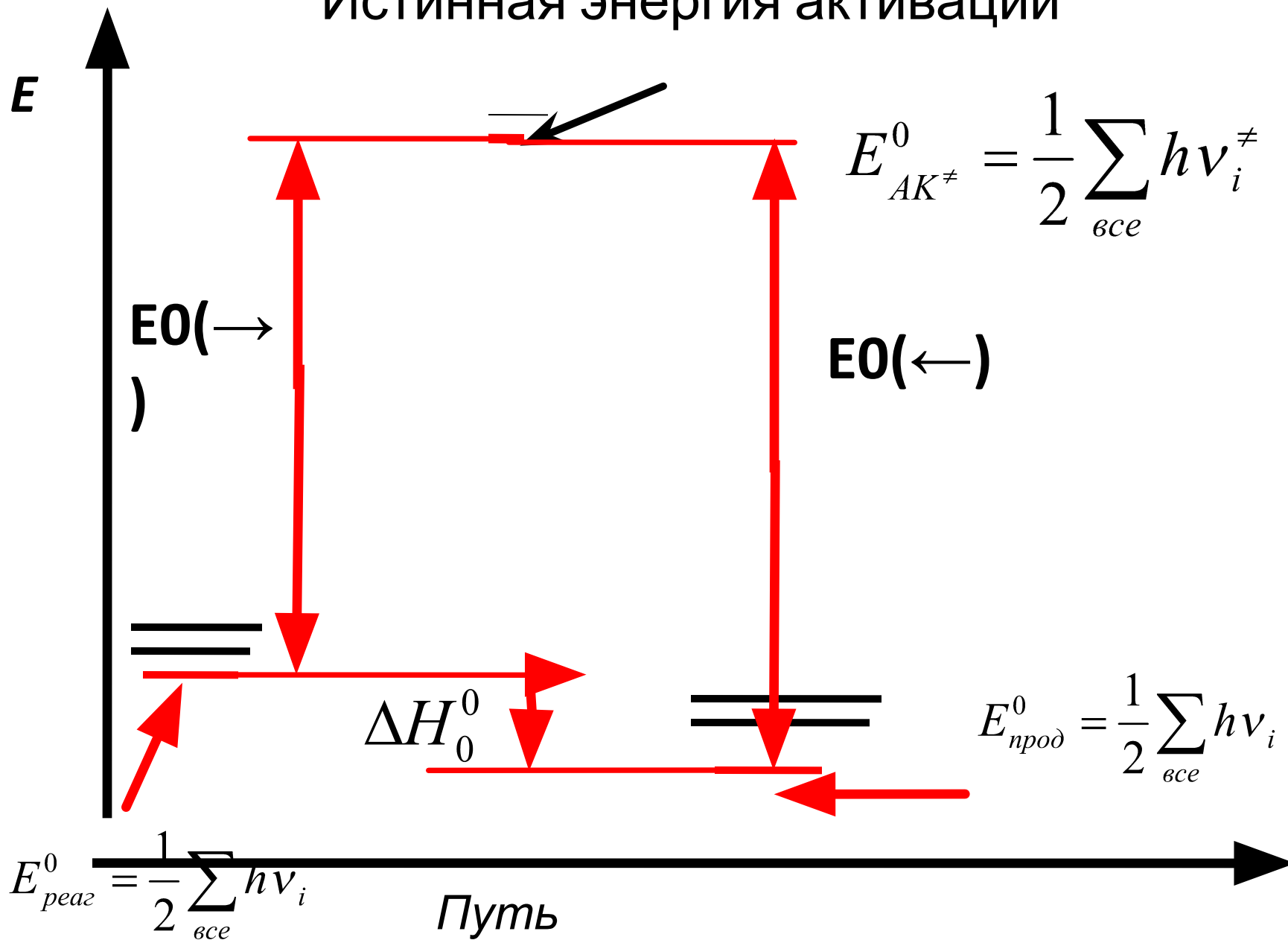
$$(I_A^\neq, I_B^\neq, I_C^\neq)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i^{\neq 2}} = k^\neq$$

$$v^\neq = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^\neq}{\mu}}$$



Условное представление **AK≠**.  
Истинная энергия активации



# Основные положения ТАК и кинетическая схема

1. Элементарный акт химического превращения протекает по пути наименьшей энергии.  
Превращение проходит через образование АК $\neq$ .

2. Химическая реакция не нарушает равновесное распределение Максвелла-Больмана молекул Реагентов и продуктов по энергии (~~распределение Максвелла-Больмана сохраняется~~)

3. Молекулярная система считается прореагировавшей, если она достигла вершины потенциального барьера реакции.

Обратного движения нет



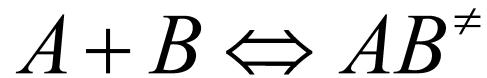
2. АК $\neq$  находится в статистическом равновесии с реагентами (и продуктами).  
Количество (концентрация) частиц АК $\neq$  пропорционально числу состояний АК $\neq$   
Количество (концентрация) частиц реагента и продукта также пропорционально числу состояний реагента и продукта.

$$\frac{[AB^{\neq}]}{[A] \times [B]} = \frac{Q_{AB^{\neq}}}{Q_A \times Q_B}$$

3. Скорость реакции определяется скоростью распада АК $\neq$



# Кинетическая схема ТАК и константа скорости



$$\frac{[AB^\ddagger]}{[A] \times [B]} = \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Q_A \times Q_B}$$



$$r = k^\ddagger [AB^\ddagger]$$

Статистическое равновесие!!  
Не динамическое

$$[AB^\ddagger] = \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Q_A \times Q_B} [A] \times [B]$$

$$[AB^\ddagger] = K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B]$$

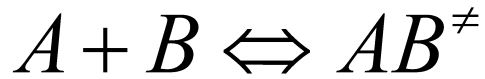
$$r = k^\ddagger \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Q_A \times Q_B} [A] \times [B]$$

$$r = k^\ddagger \cdot K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B]$$

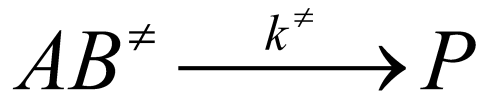
$$k_{TAK} = k^\ddagger \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Q_A \times Q_B}$$

$$k_{TAK} = k^\ddagger \cdot K^\ddagger$$

# Вывод выражения для константы скорости ТАК



$$[AB^\ddagger] = \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Q_A \times Q_B} [A] \times [B]$$



$$r = k^\ddagger [AB^\ddagger]$$

$$k_{ТАК} = k^\ddagger \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Q_A \times Q_B}$$

для реакции первого  
порядка

$$k^\ddagger = \frac{1}{\tau^\ddagger} \quad \tau^\ddagger = \delta \left( \frac{2\pi m}{k_B T} \right)^{1/2}$$

**поступательная степень свободы  
по координате реакции**

$$Q_{t-к.р.}^\ddagger = \frac{(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2}}{h} \times \delta$$

$$k^\ddagger = \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \times \frac{1}{\delta}$$

# Вывод выражения для константы скорости ТАК

$$k_{ТАК} = k^{\neq} \frac{Q_{AB^{\neq}}}{Q_A \times Q_B}$$

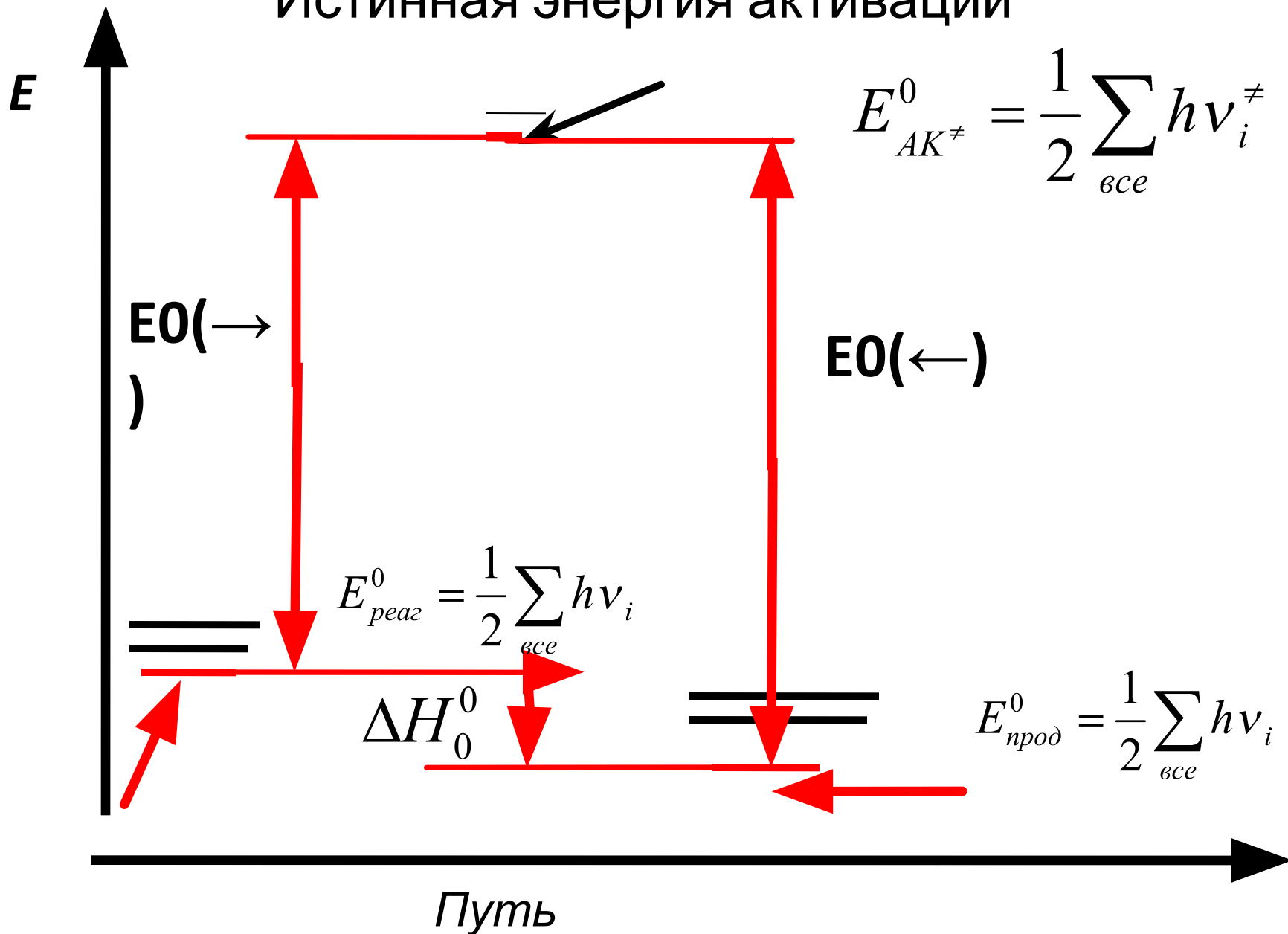
$$Q_{t-к.р.}^{\neq} = \frac{(2\pi m^{\neq} kT)^{1/2}}{h} \times \delta \quad k^{\neq} = \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \times \frac{1}{\delta}$$

$$k_{ТАК} = \left( \frac{k_B T}{2\pi m^{\neq}} \right)^{1/2} \times \frac{1}{\delta} \times \frac{(2\pi m^{\neq} kT)^{\neq}}{h} \times \delta \frac{Q_{AB^{\neq}}}{Q_A \times Q_B}$$

$$k_{ТАК} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^{\neq}}}{Q_A \times Q_B}$$

$$k_{ТАК} = \frac{k_B T}{h} K^{\neq}$$

Условное представление **AK≠**.  
 Истинная энергия активации



# Уровень отсчета сумм по состояниям

$$Q = g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + \dots = \sum_0^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

Выносим из каждого члена суммы  $\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$

**E**

$$Q = \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \left( g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{kT}\right) + \dots \right)$$

$\varepsilon_i$

$\varepsilon_2$

$\varepsilon_1$

$\varepsilon_0$

$$= \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \times \sum_0^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_i}{kT}\right)$$

**Re**

**E=0**

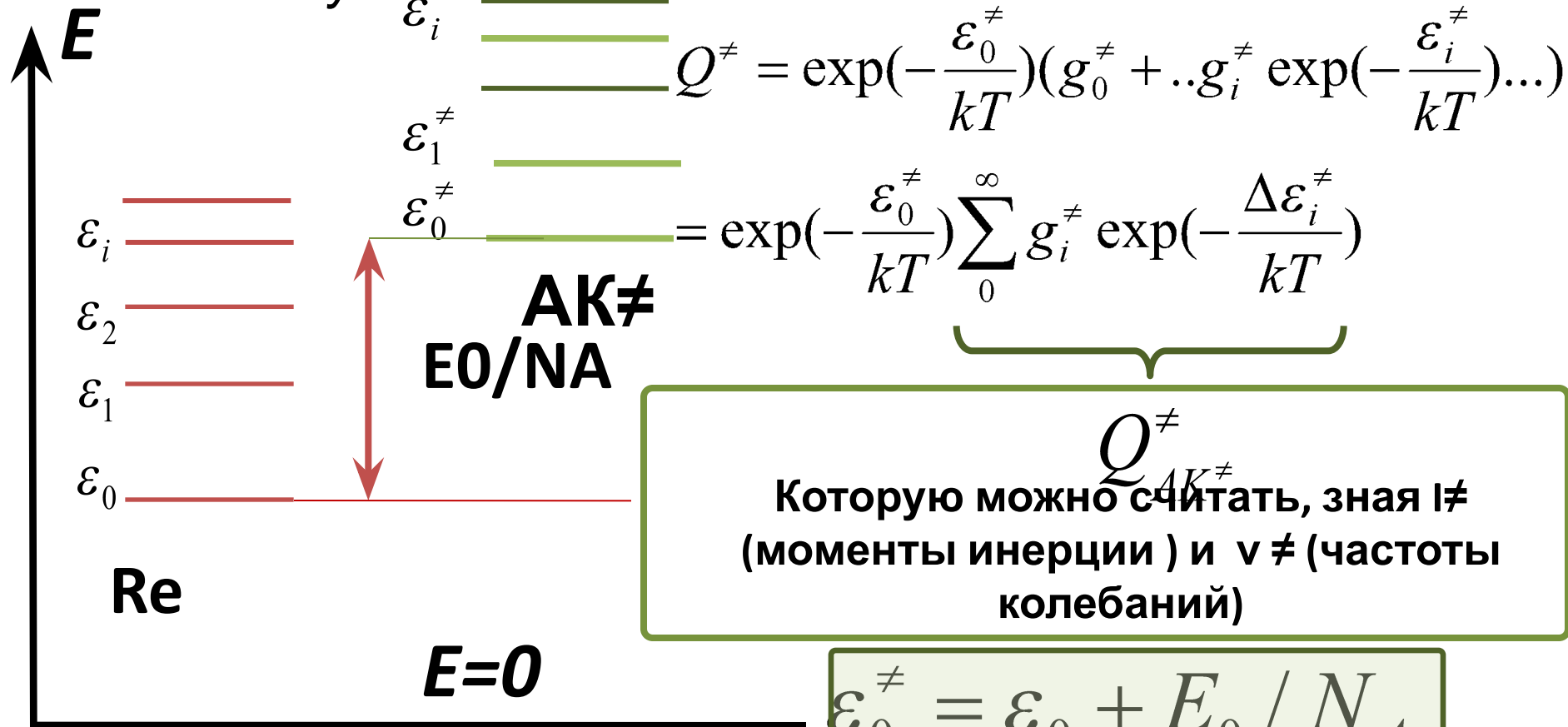
$Q_{Re}$   
 Которую можно считать, зная I (моменты инерции) и  $\nu$  (частоты колебаний)

# Уровень отсчета сумм по состояниям

$$Q^\neq = g_0^\neq \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^\neq}{kT}\right) + \dots g_i^\neq \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^\neq}{kT}\right) \dots$$

Выносим из каждого члена  
суммы

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_0^\neq}{kT}\right)$$



$$\varepsilon_0^\neq = \varepsilon_0 + E_0 / N_A$$

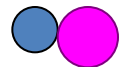
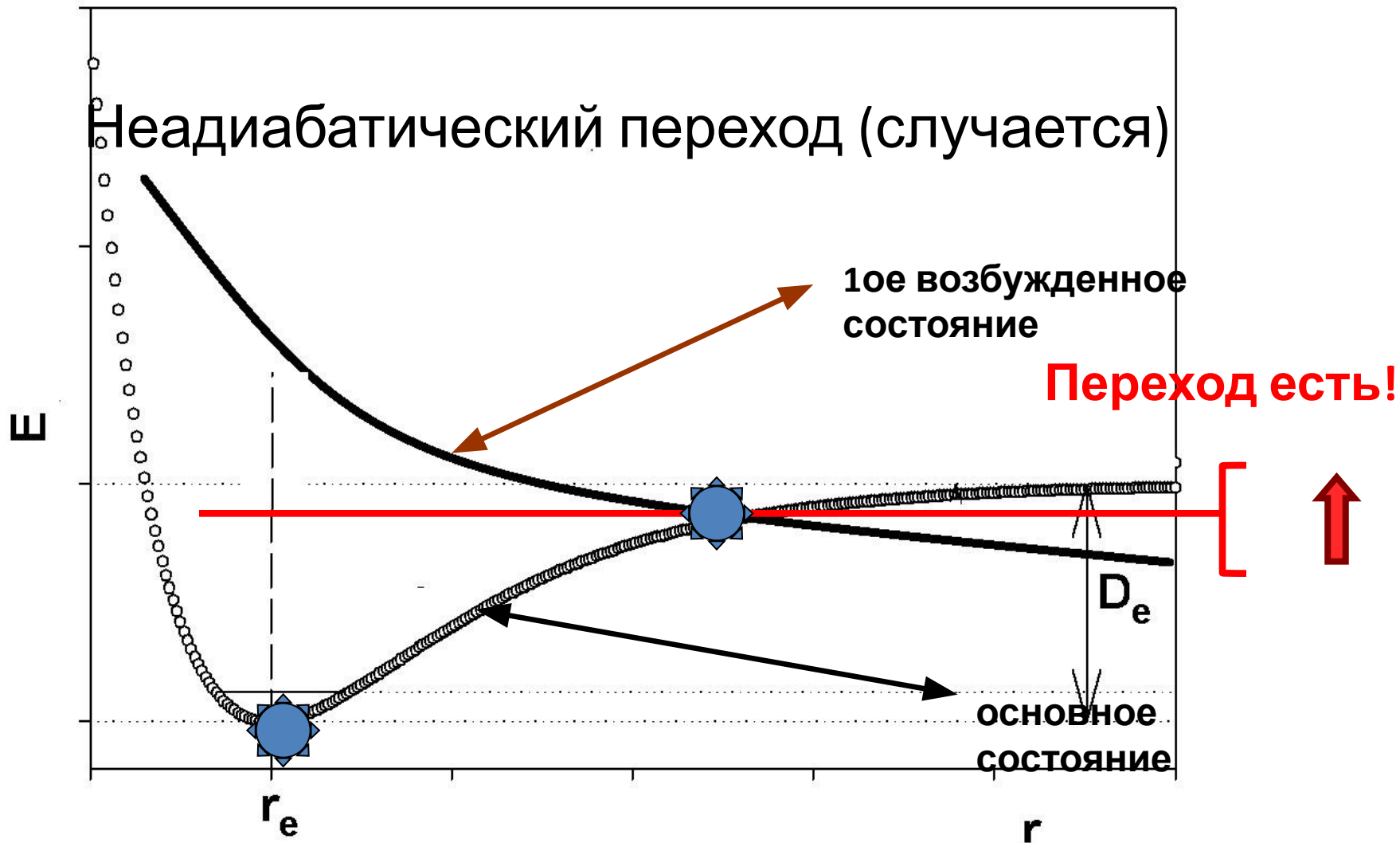


# Расчет kTAK

$$k_{TAK} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)}{\{Q_A \times Q_B\} \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)}$$

$$\varepsilon_0^\ddagger = \varepsilon_0 + E_0 / N_A$$

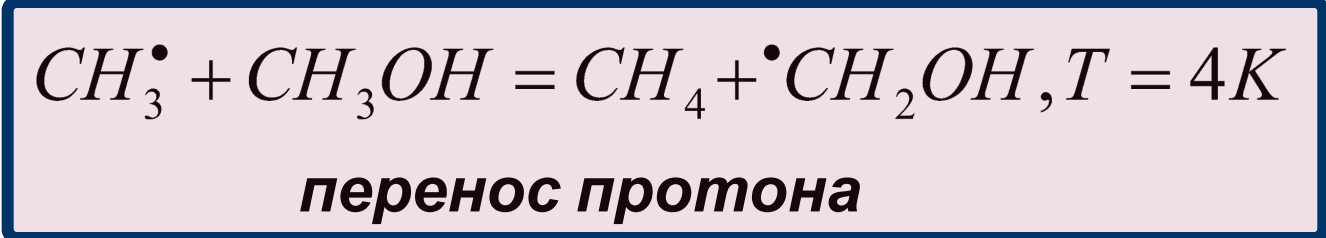
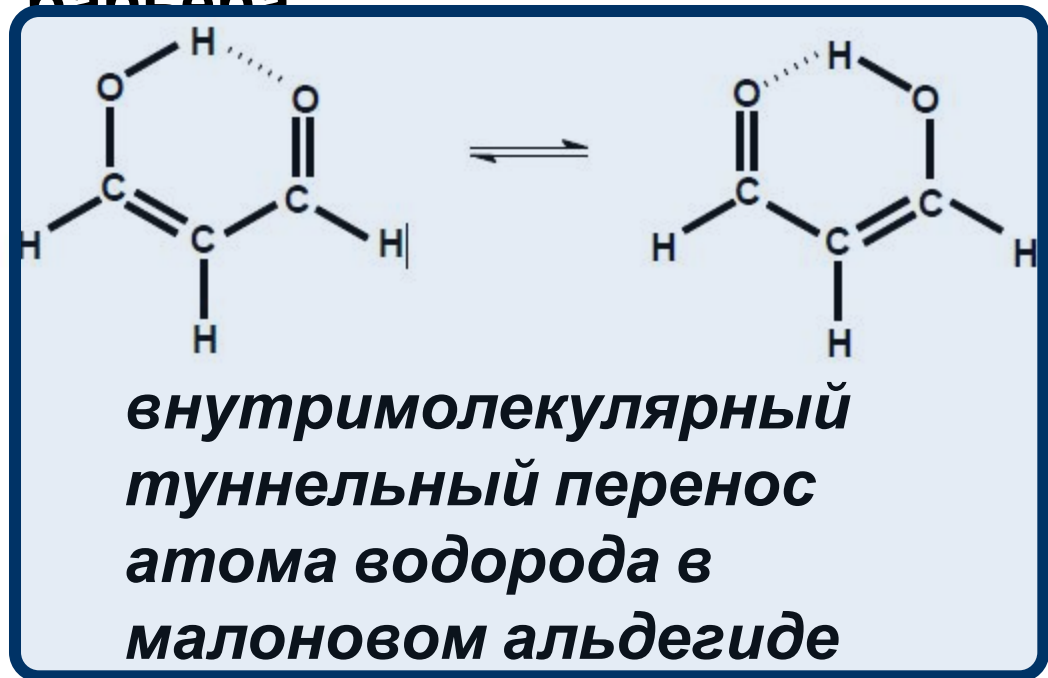
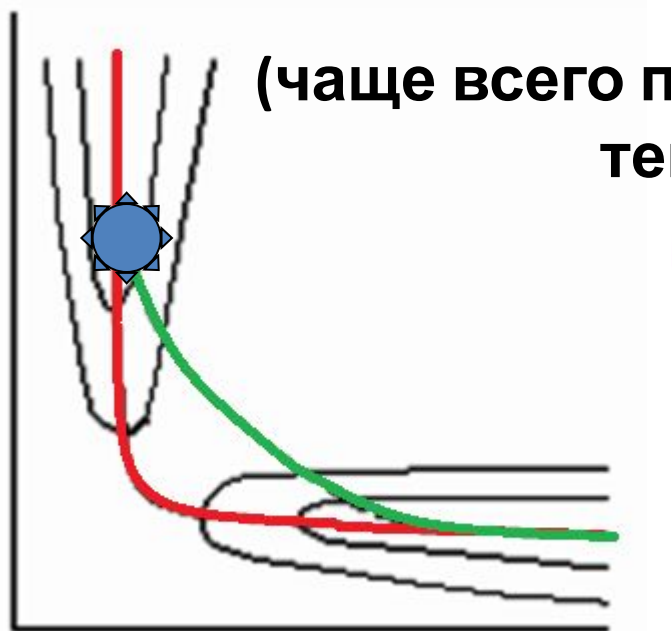
$$k_{TAK} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{\{Q_A \times Q_B\}} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$



Система переходит с одной энергетической кривой (ППЭ) на другую, если кривые (ППЭ) пересекаются.

# Туннелирование в реакциях многоатомных молекул

прохождение системы из одной долины в другую,  
другую,  
“просачиваясь” мимо потенциального барьера



# Учет возможности туннелирования и неадиабатических переходов

$$k_{ТАК} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}}{Q_A \times Q_B} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$\chi$

трансмиссионный коэффициент

$\chi > 1$

если случается туннелирование

$\chi < 1$

если случаются неадиабатические переходы

# Расчет kTAK

## Нелинейный

$$k_{TAK} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}}{Q_A \times Q_B} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad \text{КОМПЛЕКС} \quad Q \equiv Q_t \cdot Q_v \cdot Q_{rot}$$

$$Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

Все массы известны. Особенность – объем V не входит в выражение поступательной суммы по состояниям, т.к. выражение получено из константы равновесия

$$Q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_X I_Y I_Z)^{3/2}}{\sigma h^3} \quad \text{K} \neq \text{(статистический вариант)} \quad \text{Все моменты инерции известны}$$

$$Q_v = \left\{ \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_X}{T}\right)} \right\}^{3N-7}, \quad \Theta_X = \frac{h\nu}{k}$$

Все частоты колебаний известны

# Расчет kТАК

# Линейный комплекс

$$k_{ТАК} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}}{Q_A \times Q_B} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad Q = Q_t \cdot Q_v \cdot Q_{rot}$$

$$Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

**Все массы известны. Объем V не  
водит в выражение**

$$Q_r = \frac{(8\pi^2 IkT)}{\sigma h^3}$$

**Все  
моменты инерции  
известны**

$$Q_v = \left\{ \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_X}{T}\right)} \right\}^{3N-6}$$

$$\Theta_X = \frac{h\nu}{k}$$

**Все  
частоты  
колебаний  
известны**

# Расчет kTAK

$$k_{TAK} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Q_A \times Q_B} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

После расчета ППЭ известны

- - координаты минимумов и (седловой) точки  $I_{полная} = (I_1, I_2, I_3, \dots, I_{3N-6})$
- - высота барьера для перехода от реагентов к продуктам
- - вторые частные производные  $E''$

Геометрия реагентов и  $AB^\ddagger$  дает возможность рассчитать моменты инерции, а вторые частные производные — частоты колебаний

AFw

Определите энергию активации мономолекулярной реакции, если частота колебаний по разрываемой связи  $2,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , экспериментальное значение константы скорости при 1000 К  $k=510 \text{ мин}^{-1}$ , трансмиссионный коэффициент 0,8