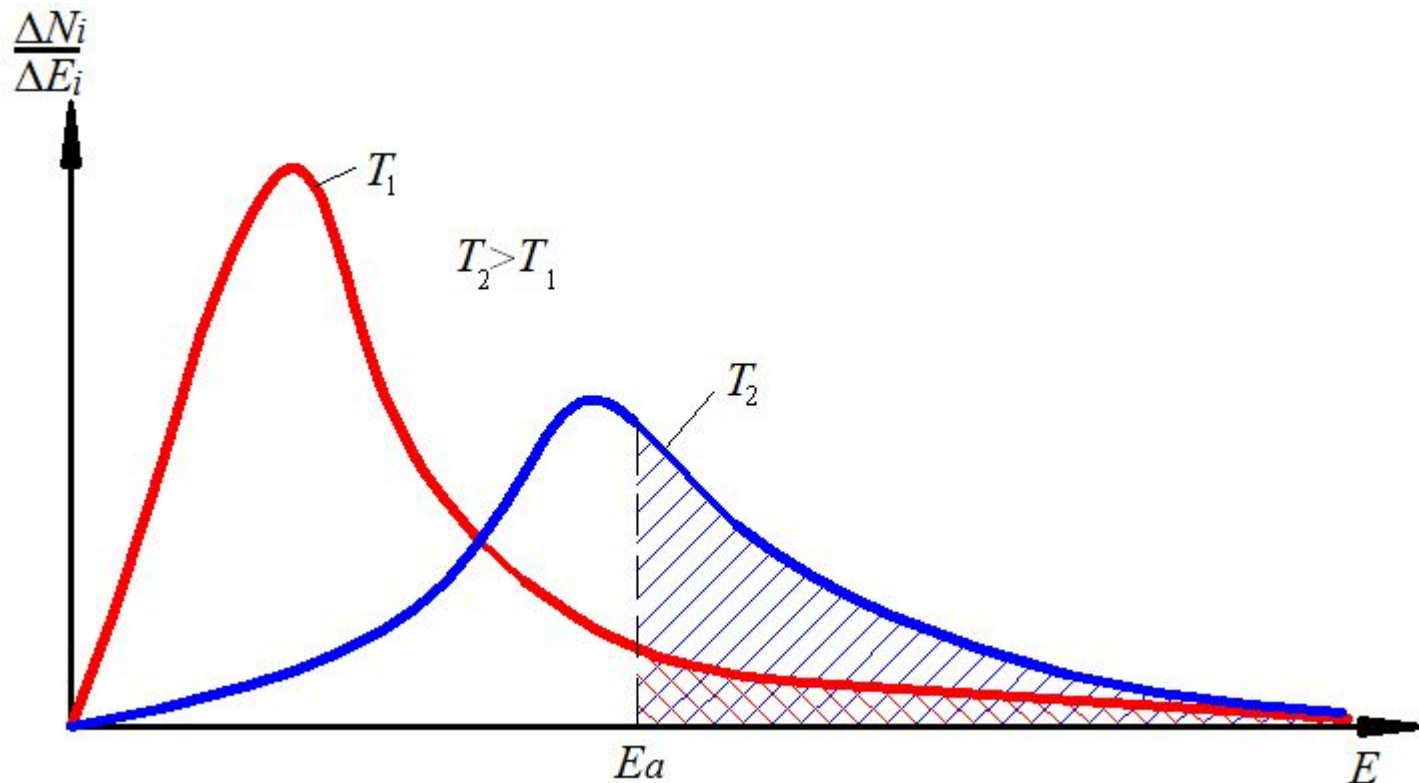


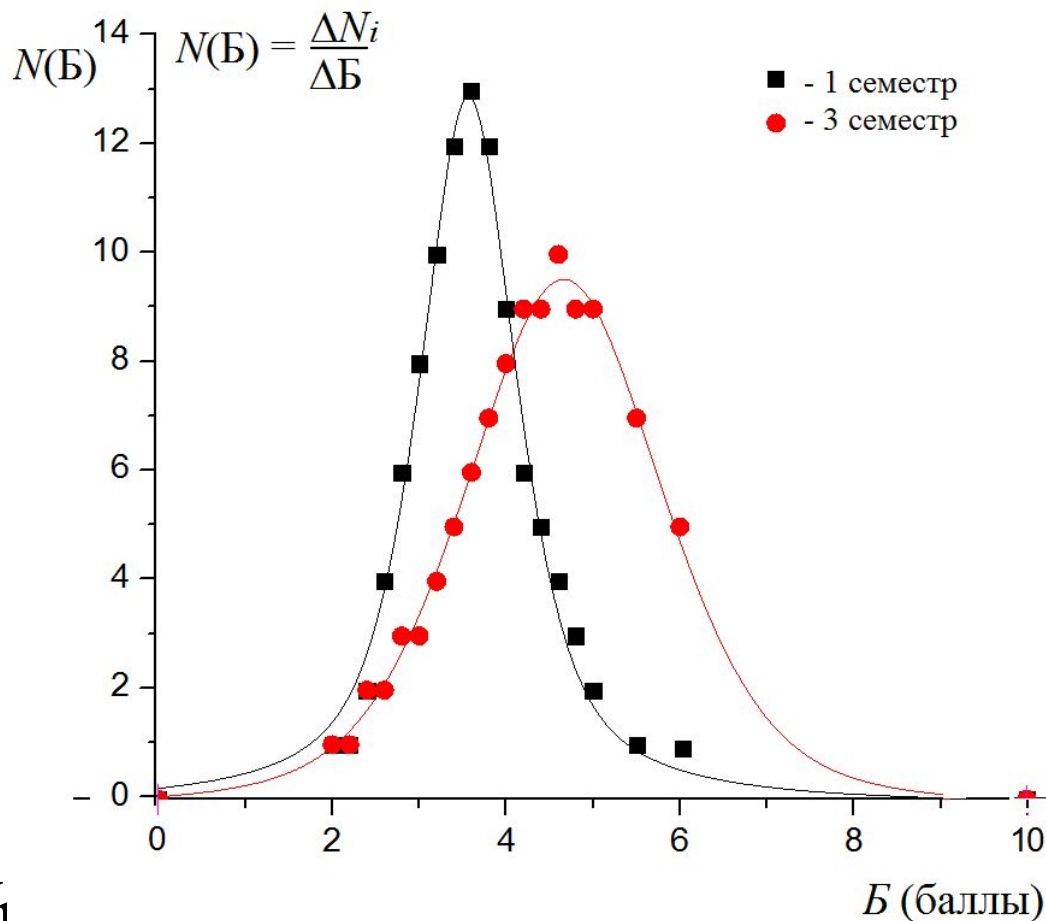
Температурная зависимость скорости химической реакции

1. Правило Вант-Гоффа (эмпирическое, неточное)
2. Уравнение Аррениуса (рассматривалось как следствие из уравнения Максвелла – Больцмана)



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

# Некоторая аналогия с распределением Больцмана – итоги сессии за разные семестры



$N_i$  - число студентов, получивших данную оценку

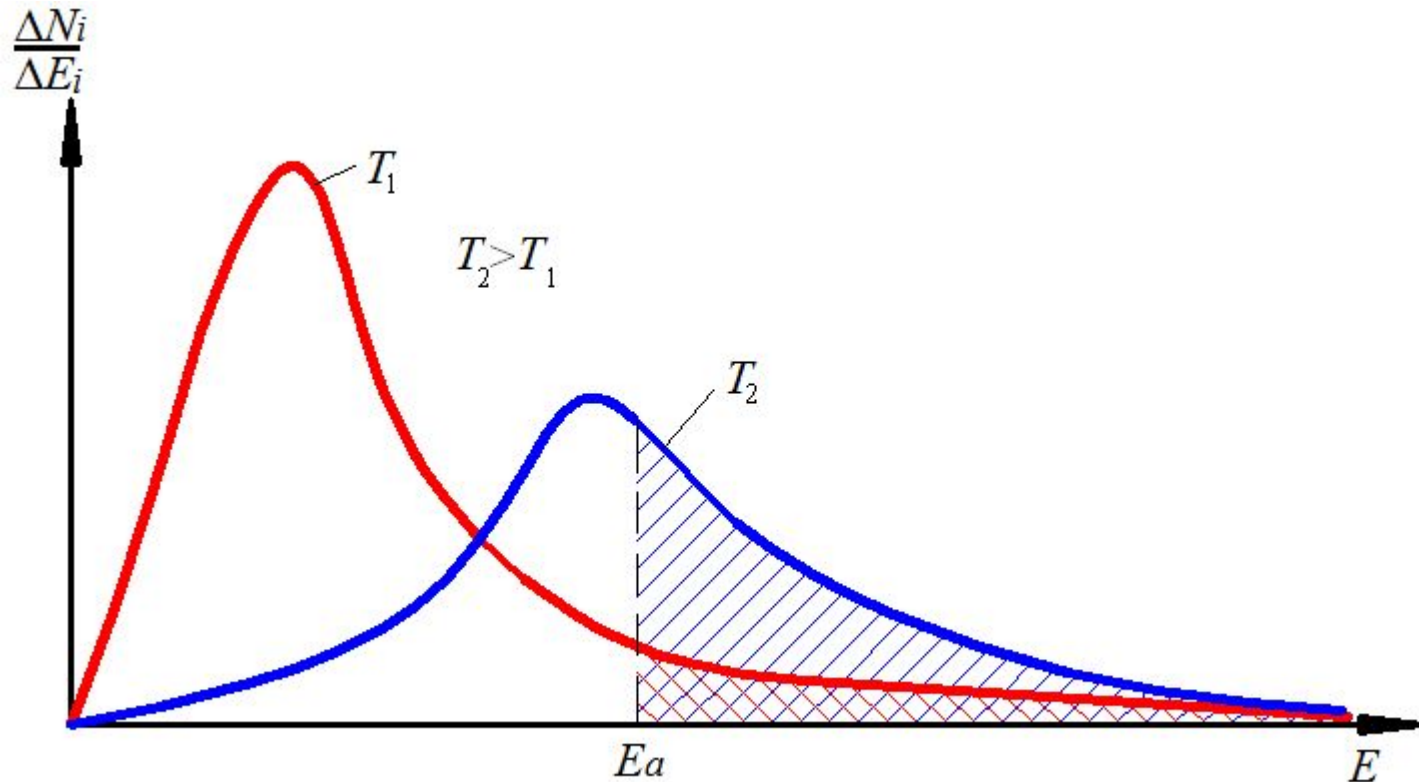
Б	$N_i$ (1 сем)	$N_i$ (3 сем)
0,0	0	0
2,0	1	1
2,2	1	1
2,4	2	2
2,6	4	2
2,8	6	3
3,0	8	3
3,2	10	4
3,4	12	5
3,6	13	6
3,8	12	7
4,0	9	8
4,2	6	9
4,4	5	9
4,6	4	10
4,8	3	9
5,0	2	9
5,5	1	7
6,0	1	5
10,0	0	0
	100	100

Всего студентов - 100 чел.

У<sub>1</sub>

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.

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

## 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.



ПЕР СЕДЛО ПУШНОВАТ Ю.

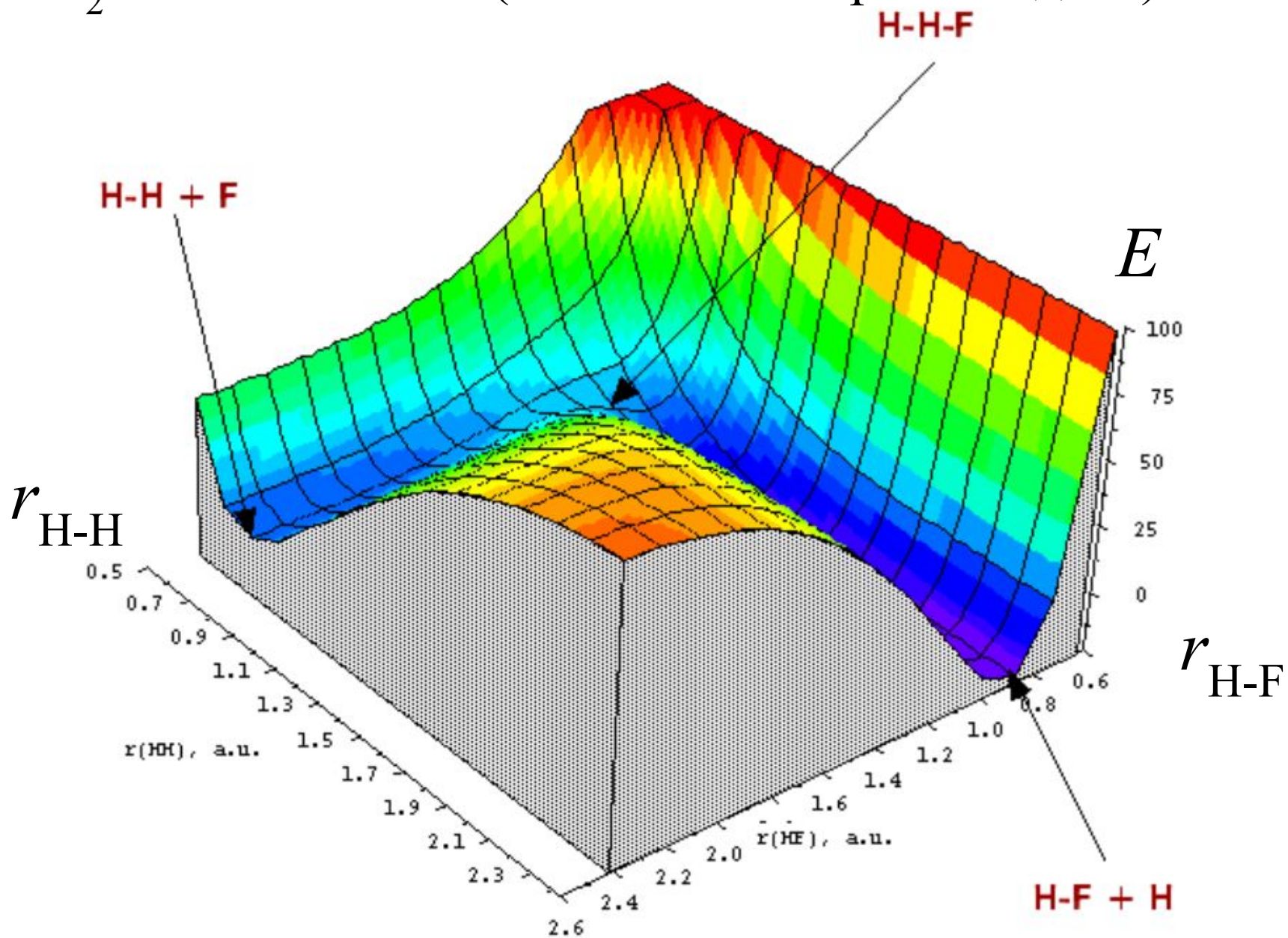
Н6

ДЕНЬ 5

Схема 3.1

© 2012 Google

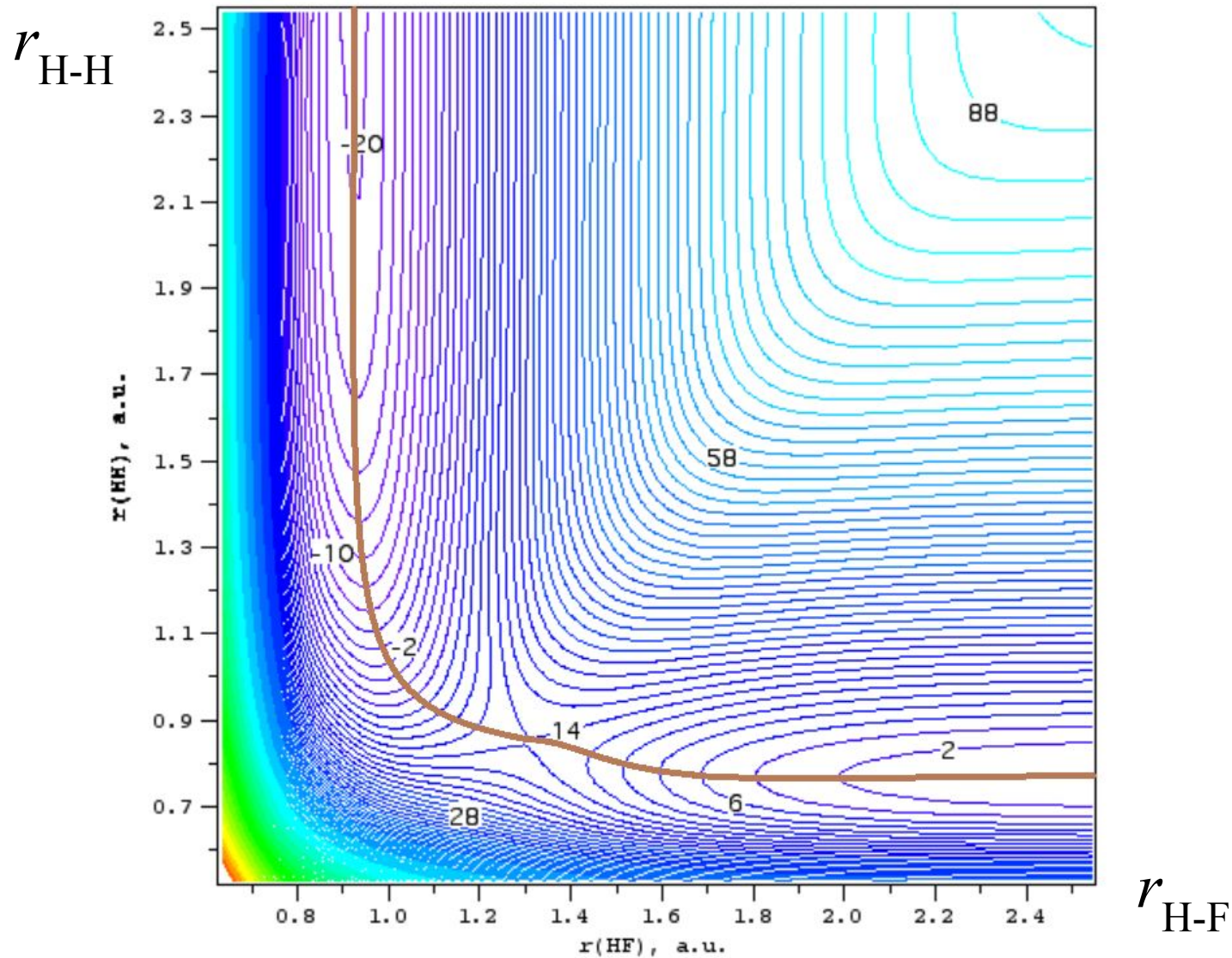
Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия  
 $\text{H}_2 + \text{F} = \text{HF} + \text{H}$  (3D – коллинеарная модель)



# Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия



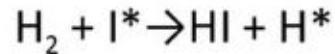
H-F + H



H-H + F



## Теория переходного состояния

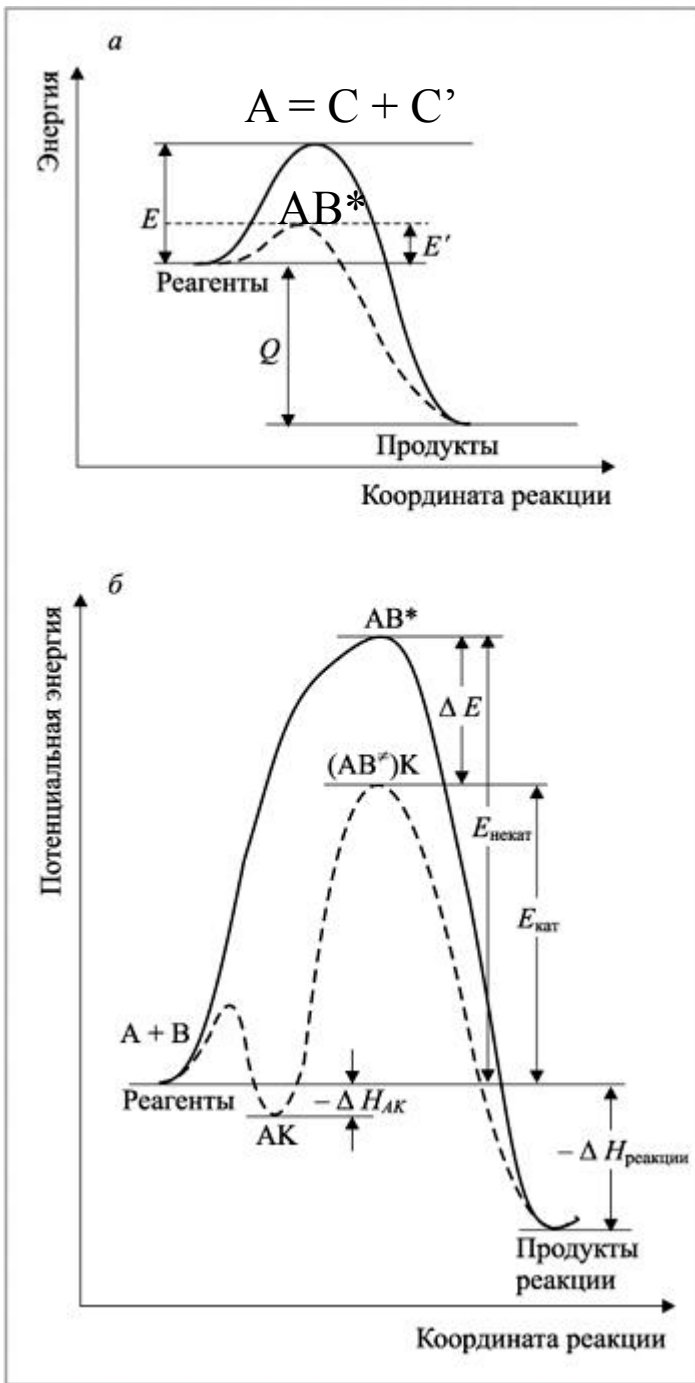


Активированный комплекс – переходное состояние на пути от исходных к продуктам. В ходе реакции одни связи растягиваются, а затем разрываются, другие – образуются. Состояние с максимальной энергией, (все связи натянуты)

Для простейших случаев (для мономолекулярной реакции)

$$k = Q \cdot T \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Смысл константы  $Q$  раскрывается далее. Несмотря на несколько разные температурные зависимости уравнений (1) и (3), они очень близки, поскольку принципиальным является член  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ .



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  $AK$ .

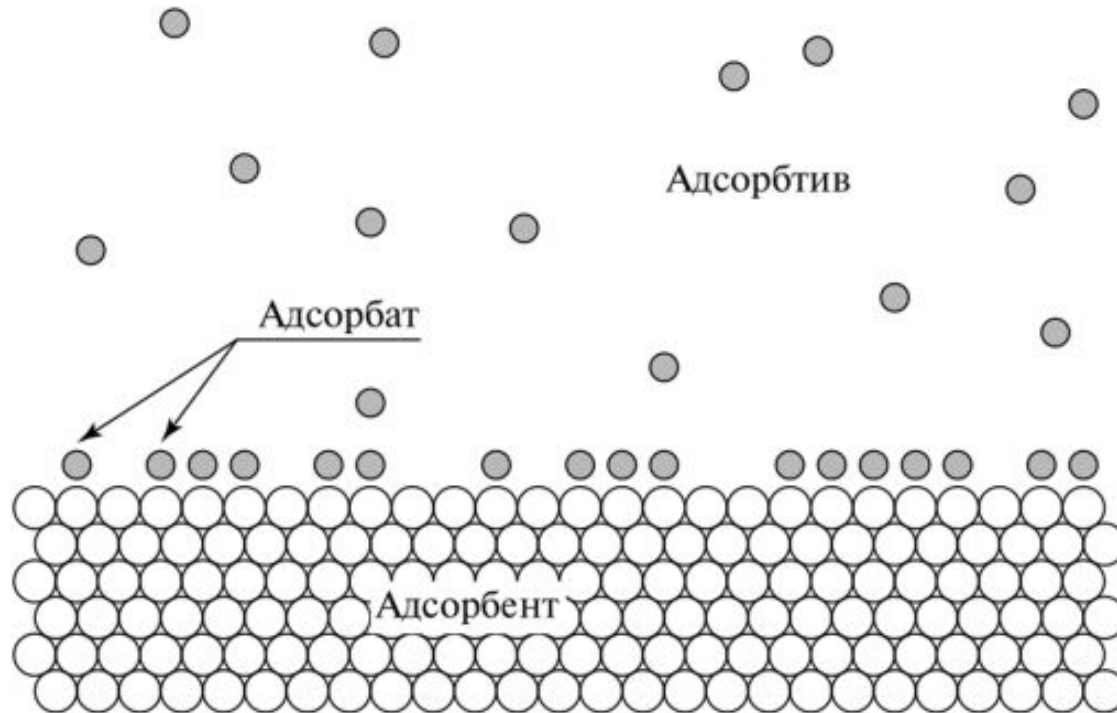
Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными

$$v_{\text{гет.}} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{|\Delta n_i|}{S \cdot \Delta\tau}$$

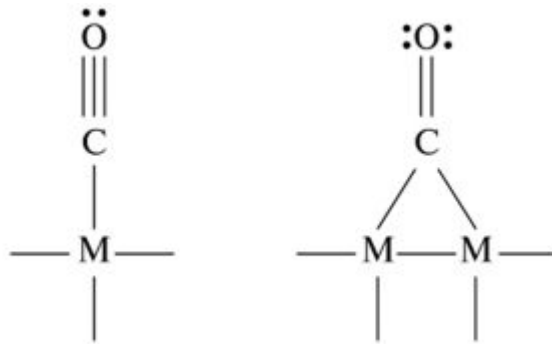
**В гетерогенной реакции** всегда есть следующие стадии:

- доставка вещества к границе раздела фаз (диффузия);
- адсорбция (хемосорбция);
- реакция;
- десорбция;
- удаление продуктов от границы реакции (диффузия продуктов).

В общем случае адсорбцией называется повышение концентрации одного из компонентов фазы у или на поверхности раздела фаз по сравнению с концентрацией этого компонента в объеме. В случае адсорбции газа на твердой поверхности адсорбцию можно понимать просто как «прилипание» молекул газа к поверхности. Твердое тело, на котором происходит адсорбция, называют *адсорбентом*; газ, который адсорбируется, называют *адсорбтивом*, а адсорбированные молекулы — *адсорбатом*.



Адсорбция может быть физической или химической. Химическую адсорбцию называют также хемосорбцией. В случае физической адсорбции молекулы адсорбата удерживаются на поверхности слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и остаются неизменными. В случае хемосорбции молекулы адсорбата реагируют с поверхностью и образуют с ней более прочные химические связи.



Два способа ассоциативной адсорбции CO на металле M  
Молекулы адсорбата могут диссоциировать (диссоциативная адсорбция).

P.S.: Давайте различать:

*Абсорбция* (лат. absorptio - поглощение, от absorbeo - поглощаю), поглощение веществ из газовой смеси жидкостями.

*Адсорбция* (от лат. ad - на, при и sorbeo - поглощаю), поглощение вещества из газообразной среды или раствора поверхностным слоем жидкости или твёрдого тела.



аБсорбция



аДсорбция

## **Некоторые отличия цепных и каталитических реакций:**

1. Измененная компонентность системы, в продукты компонент «К» не входит (кроме автокатализа).
2. Нет стадии зарождения цепи.
3. В катализе обрыв цепи обычно не происходит.
4. В катализе реакционный путь не требует полного разрыва связей.
4. Скорость реакции цепной реакции всегда меньше скорости образования радикалов.
5. Катализ – это разбиение реакции на последовательность реакций, каждая из которых имеет меньший тепловой эффект, чем суммарная реакция (Н.И.Кобозев).

**Некоторые аналогии:** - циклический характер, наличие активных частиц.