

Теории химической КИНЕТИКИ

Лекция 4

Теория активных

СТОЛКНОВЕНИЙ

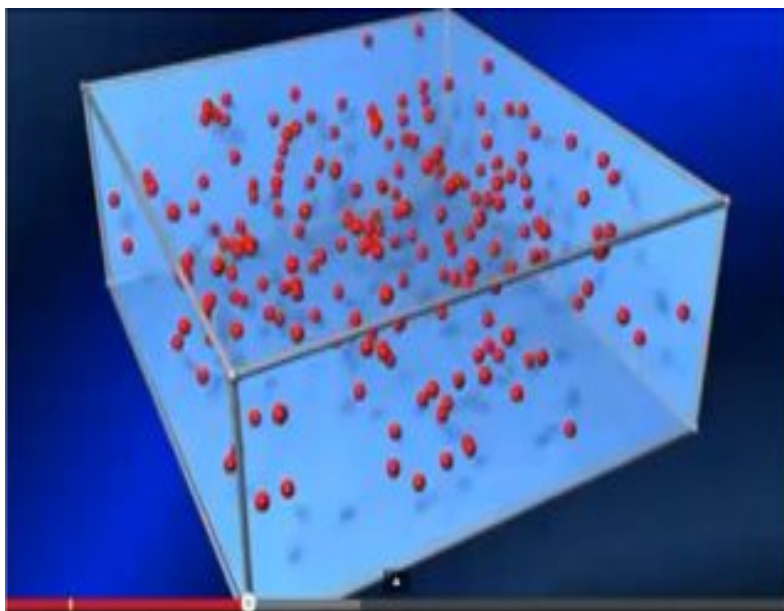
Основой теории активных столкновений (соуда-рений) [ТАС] является **кинетической теории газов**:

- **Газ состоит из множества частиц** (молекул) с массой m , находящихся в непрерывном **беспорядочном движении**. Частицы (молекулы) имеют малые размеры (диаметры) по сравнению со средним расстоянием между ними.
- Молекулы являются **бесструктурными частицами**.
- Траектории между двумя столкновениями представляют прямые линии

Кинетическая теория газов

- Соударения между частицами ***абсолютно упругие***, т. е. общая поступательная **кинетическая энергия** сталкивающейся пары **одинакова** до и после столкновения: энергия ни одной из сталкивающихся частиц (молекул) не переходит во вращательную, колебательную или другие виды энергии.

Кинетическая теория газов



Уравнения, где константа скорости рассчитана через число двойных соударений, называют *уравнением Траутца-Льюиса*. Оно применимо к бимолекулярным реакциям, как в растворе, так и в газовой фазе

Основные положения ТАС

Теория ТАС применима к **бимолекулярным реакциям второго порядка.**

- Частицы (молекулы) имеют сферическую форму.
- Акт превращения реагентов в продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно.

В действительности химические реакции происходят путем постепенной перестройки молекул и перераспределения энергии между химическими связями

Основные факторы протекания реакции

1. **Молекулы должны столкнуться.** Это важное условие, однако его не достаточно, так как при столкновении не обязательно произойдёт реакция ($Z^0_{дв}$).
2. Молекула в ходе соударения с другой молекулой должна быть значительно **деформирована**, чтобы соответствующие атомы могли образуя **новые связи, дать продукты.** Для такой деформации необходима затрата значительной энергии – **энергии активации** (E_a), которую ТАС можно определить как минимально необходимую энергию, которой должна обладать молекула в момент столкновения ($Z^*_{дв}$), чтобы прореагировать. Иными словами в реакции участвуют активные частицы, доля которых составляет примерно от 10^{-20} до 10^{-10} . Если меньше, то реакция не происходит.

Сравнение скоростей реакций, рассчитанных по опытным данным, показывает, что в большинстве случаев скорость реакции $W_{\text{он}} < Z_{\text{дв}}^*$.

Для согласования опытных и расчетных данных Дж. Христиансен (1924 г.) ввел поправочный множитель, названный стерическим фактором P .

Первоначально предполагали, что **стерический фактор связан с не обходимой ориентацией сталкивающихся молекул** и характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении. В дальнейшем было установлено, что существует еще ряд причин, по которым $W_{\text{он}} < Z_{\text{дв}}^*$.

Основные факторы протекания реакции

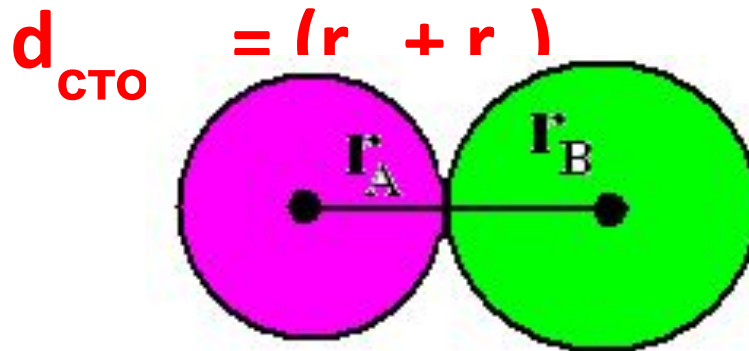
3. Молекулы должны быть **правильно ориентированы** относительно друг друга. В связи с этим в уравнение скорости вводится стерический множитель (**P**), учитывающий отклонение теоретических расчетов от опытных данных.

Окончательно

$$W \sim pZ_{дв}^* \sim pZ_{дв}^0 e^{-E_a/RT}$$

Понятие о столкновении частиц

- Под столкновением мы понимаем сближение на расстоянии равное сумме радиусов сталкивающихся частиц:



Вывод уравнения

- Для вывода уравнения необходима модель – **цилиндр столкновения**:

Средняя **арифметическая** скорость частицы:

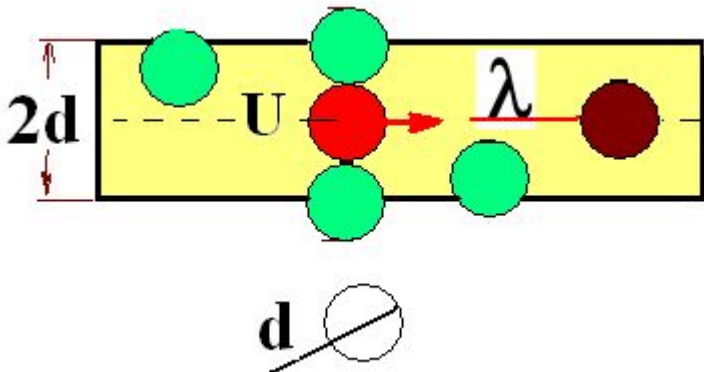
$$U = \sqrt{\frac{8k_{\text{б}}T}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [\text{м/с}], \text{ где } k_{\text{б}} N_{\text{А}} = R$$

$k_{\text{б}}$ – константа Больцмана;

μ – приведенная масса [г]

M – молярная масса [г/моль];

λ – длина свободного пробега

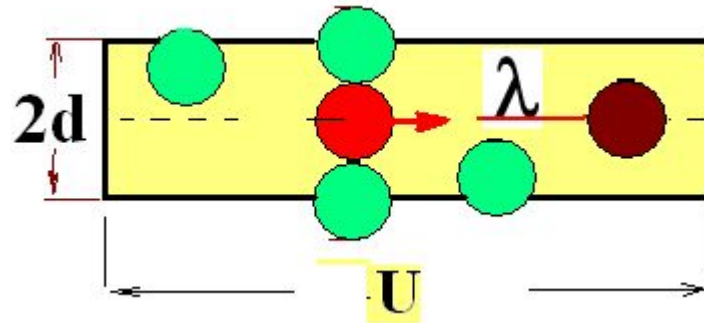


Параметры столкновения

- Площадь сечения цилиндра (эффективное сечение столкновения):

$$S_{\text{эфф}} = \pi d_{\text{эфф}}^2 / 4 = \pi (2d)^2 / 4 = \pi d^2$$

- Объем цилиндра: $V = S_{\text{эфф}} U = \pi d^2 U$
[м³/с]



Предельный случай столкновения $\uparrow\uparrow$ с двумя молекулами

Параметры столкновения

- Предположим, что в 1 м^3 цилиндра содержится n_B молекул **B** [частиц/ м^3].
- Общее количество молекул n_B в объеме V :

$V \cdot n_B = \pi d^2 U n_B = Z_{1B}$, что равно числу **двойных столкновений одной молекулы A со всеми молекулами B**

- Общее число столкновений между молекулами $A(n_A)$ и $B(n_B)$ равно :

$$Z_{AB} = n_A n_B \pi d^2 U \text{ [м}^3/\text{с]}$$

Расчет приведенной массы

$$\bullet \quad Z_{AB} = n_A n_B \pi d^2 U = n_A n_B \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} = n_A n_B \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}}$$

Для разноименных частиц

$$\frac{1}{\mu_{AB}} = \frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B}; \quad \frac{1}{M_{AB}} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

Для одноименных частиц $Z_{AA} = n_A^2 \pi d^2 U$

$$\frac{1}{\mu_{AA}} = \frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_A} = \frac{2}{\mu_A}; \quad \frac{1}{M_{AA}} = \frac{2}{M_A}$$

Выражение для скорости

- $Z^*_{AB} = n_A n_B \pi d^2 U = n_A^* n_B \pi d^2 U$
- Для столкновения необходимо, чтобы хотя бы одна частица была активной (n_A^*).
- Закон распределения частиц по энергии Максвелла – Больцмана:

$$n_A^* = n_A e^{-Ea/RT} \quad \text{и окончательно:}$$

$$Z^*_{AB} = n_A n_B \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} e^{-Ea/RT} = Z_{AB} e^{-Ea/RT}$$

$$W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = p Z^*_{AB} = p Z_{AB} e^{-Ea/RT} n_A n_B$$

Для одноименных частиц

Окончательно для разноименных молекул

$$A + B \rightarrow \text{Пр}; \quad W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = k n_A n_B$$

$$W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = p Z_{AB}^* = p Z_{AB} e^{-Ea/RT} n_A n_B$$

• Для одноименных частиц

$$A + A \rightarrow \text{Пр}; \quad W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = k n_A^2$$

$$Z_{AA}^* = n_A^* n_A \pi d^2 U =$$

$$= n_A^2 \pi d^2 U e^{-Ea/RT} = Z_{AA} e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

$$W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = p Z_{AA}^* = p Z_{AA} / 2 * e^{-Ea/RT} n_A^2$$

Множитель $\frac{1}{2}$ введен для того, чтобы не учитывать соударений одинаковых молекул 2 раза

Эффективный диаметр

СТОЛКНОВЕНИЯ

- При подсчете числа столкновений нужно учитывать эффективный диаметр молекул

$\sigma \sim d$, которые

определяются по экспериментальным данным **по вязкости или диффузии**

$$Z^*_{AB} = n_A n_B \pi \sigma_A \sigma_B \sqrt{\frac{8k_6 T}{\pi \mu_{AB}}} e^{-Ea/RT}$$

$$Z^*_{AA} = n_A^2 \pi \sigma_A^2 \sqrt{\frac{8k_6 T}{\pi \mu_{AA}}} e^{-Ea/RT}$$

Анализ уравнения для скорости

$A + B \rightarrow \text{Пр}$ - Бимолекулярная реакция

$$W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = k n_A n_B; \quad k = A e^{-Ea/RT}$$

$$W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = pZ_{AB}^* = pZ_{AB} e^{-Ea/RT} n_A n_B$$

1. Для **бимолекулярной** реакции получили **уравнение скорости 2- порядка**. Таким образом, порядок реакции (**n**) это **количество молекул** одновременно участвующих в **элементарном акте реакции**

Анализ

2. $k_{\text{эксп}} = A_{\text{эксп}} e^{-Ea/RT}$

по теории ТАС $k_{\text{эксп}} = p Z_{\text{AB}} e^{-Ea/RT}$

$k_{\text{эксп}} = p k_{\text{теор}} ; k_{\text{теор}} = Z_{\text{AB}} e^{-Ea/RT}$, отсюда

Физический смысл предэкспоненциального множителя - это **общее количество соударений** между всеми молекулами при концентрации реагентов равной единице

Анализ

3. $k_{\text{эксп}} = A_{\text{эксп}} e^{-Ea/RT}$

$$n_A^* = n_A e^{-Ea/RT} \quad ; \quad e^{-Ea/RT} = n_A^* / n_A$$

Влияние температуры на константу скорости определяется влиянием температуры на распределение частиц по энергии по закону Максвелла - Больцмана

Классификация реакций

$$A_{\text{теор}} = Z_{\text{AB}} \quad \text{и} \quad p = A_{\text{эксп}} / A_{\text{теор}}$$

Для мономолекулярных реакций $p \approx 10^5$; для бимолекулярных - $p \approx 10^{-3} - 10^{-6}$.

- По величине стерического фактора реакции можно разделить на три типа:

- Нормальные $p = A_{\text{эксп}} / A_{\text{теор}} \sim 1$
- Медленные $p = A_{\text{эксп}} / A_{\text{теор}} \ll 1$
- Быстрые $p \gg 1$

- $W_A = \frac{dn_A}{d\tau} = k_{\text{теор}} n_A n_B$; Размерность $n \left[\frac{\text{Частиц}}{\text{М}^3} \right]$

- $k_{\text{теор}} = \pi \sigma_A \sigma_B U * e^{-Ea/RT}$;

- $A_{\text{теор}} = \pi \sigma_A \sigma_B U$

В размерности $C \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right] = n \left[\frac{\text{Частиц}}{\text{М}^3} \right] / N_A 10^3$

$$W_A = \frac{dC_A}{d\tau} = k_{\text{теор}} C_A C_B ;$$

Для практических расчетов :

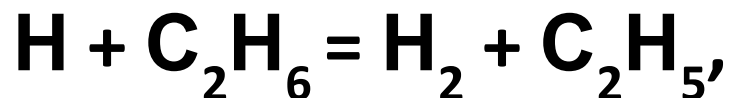
- $k_{\text{теор}} = \pi \sigma_A \sigma_B U N_A 10^3 * e^{-Ea/RT}$;

- $A_{\text{теор}} = \pi \sigma_A \sigma_B U N_A 10^3$

- $A \left[\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} * \text{С}} \right] (n=2)$; $A \left[\frac{1}{\text{С}} \right] (n=1)$

Пример экзаменационной задачи

- Рассчитать теоретическое значение предэкспонента уравнения Аррениуса и константы скорости при 500 К для реакции



- если принять, что средний газокинетический диаметр молекул реагентов равен $\sigma = 3,5 \text{ \AA}$. Сравнить теоретическое значение предэкспонента с его экспериментальной величиной $A = 2,3 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ и вычислить значение стерического множителя.

- Решаем задачу в системе СИ

$$\sigma = 3,5 \text{ \AA} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см} = \underline{3,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}}$$

- Приведенная молярная масса реагентов

$$1/M_{AB} = 1/M_H + 1/M_{C_2H_6}; \quad M_{AB} = M_H M_{C_2H_6} / (M_H + M_{C_2H_6})$$

$$M_{AB} = 1 \cdot 30 / (1 + 30) = 0,968 \text{ г/моль} =$$

$$= 0,968 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

Среднеарифметическая скорость частиц

$$U = \sqrt{8RT / \pi M_{AB}}$$

$$U = \sqrt{8 \cdot 8,314 \cdot 500 \text{ Ё} / (3,14 \cdot 0,968 \cdot 10^{-3})} = 3307 \text{ м/с}$$

$$\begin{aligned} A_{\text{ТЕОР}} &= \pi \sigma_{AB}^2 u_{AB} N_A 10^3 \\ &= 3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-10})^2 \text{ м}^2 \cdot 3307 \text{ м/с} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} 10^3 = \\ &= 7,66 \cdot 10^{11} \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с}) = 7,66 \cdot 10^{11} \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

Пример

- $A_{\text{ТЕОР}} = \pi \sigma_{\text{AB}}^2 u_{\text{AB}} N_A 10^3$
- $= 3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-10})^2 \text{ м}^2 \cdot 3307 \text{ м/с} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$
 $\cdot 10^3 \text{ кмоль}^{-1} =$
 $= 7,66 \cdot 10^{11} \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с}) = 7,66 \cdot 10^{11}$
 $\text{л} / (\text{моль} \cdot \text{с}).$
- $A_{\text{эксп}} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$
- $A_{\text{теор}} = 7,66 \cdot 10^{11} \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$
- $p = A_{\text{эксп}} / A_{\text{ТЕОР}} = 2,29 \cdot 10^9 / 7,66 \cdot 10^{11} = 3,0$
 $\cdot 10^{-3}$
- $p \ll 1$

Недостатки и достоинство ТАС

- Метод активных столкновений не объясняет влияния на скорость реакции растворителя, давления, добавок инертных газов и других факторов.
- ТАС даёт разумное обоснование E_a и $k = f(T)$, позволяет рассчитать предэкспоненциальные множители, но не даёт возможности теоретического расчёта энергии активации E_a и стерического множителя p (не учитывает энтропийный фактор реакции).

Предсказательная сила ТАС

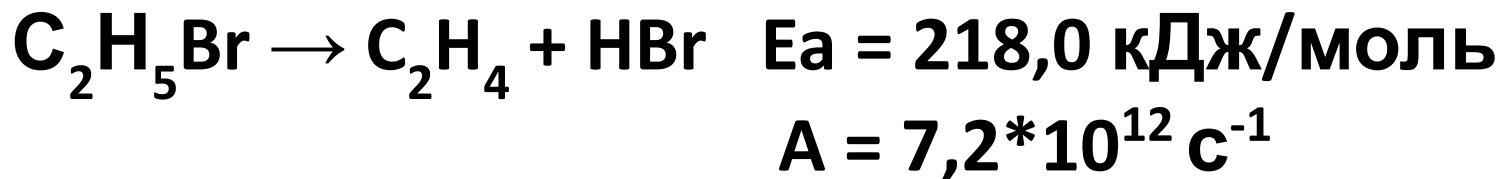
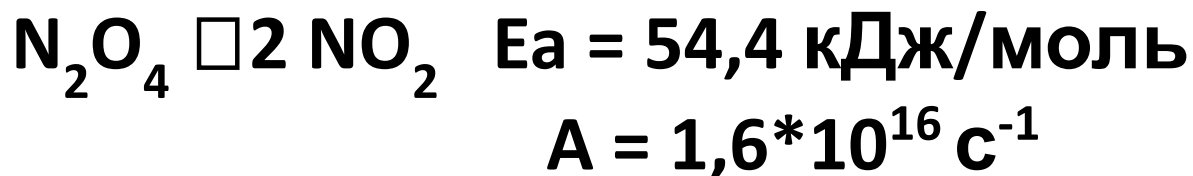
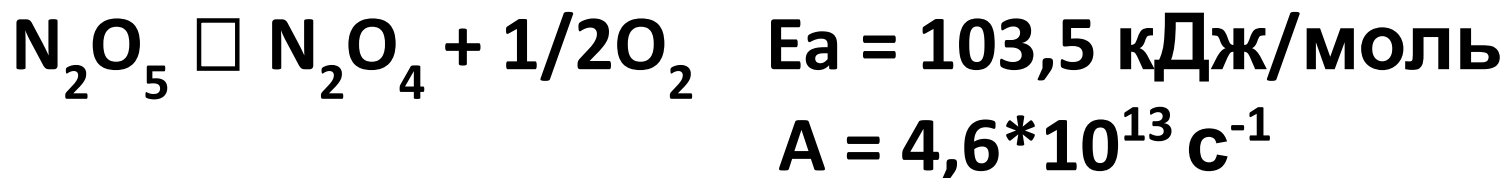
- Мономолекулярные реакции

Реагирующая частица А не может претерпевать **мономолекулярное превращение** до тех пор, пока она не приобретет путем столкновения **избыток энергии**, достаточный для ее возбуждения :

$A \neq Pr$

надо $A^* \square Pr$

Примеры мономолекулярной реакции



Кинетические особенности мономолекулярной реакции

1. Каков механизм активации молекул при **мономолекулярном превращении**?
2. Переход кинетики **первого порядка** в кинетику **второго порядка** при низких давлениях?
3. Чрезвычайно большие для некоторых реакций (вплоть до 10^{21}) значения **предэкспоненциальных множителей**?

Теория Линдемана 1922 г.



Схема эквивалентна:



Применим метод МКСК $W_{A^*} = 0 = r_1 - r_{-1} - r_2$

Проверка

- $k_1 C_A^2 - k_{-1} C_A C_{A^*} - k_2 C_{A^*} = 0 ;$

$$C_{A^*} = k_1 C_A^2 / (k_{-1} C_A + k_2)$$

Подставим выражение для C_{A^*} в выражение

$$W_B = r_2 = k_2 C_{A^*}$$

Получим:

$$W_B = r_2 = k_2 C_{A^*} = k_1 k_2 C_A^2 / (k_{-1} C_A + k_2)$$

Анализ уравнения

- $W_B = r_2 = k_2 C_{A^*} = k_1 k_2 C_A^2 / (k_{-1} C_A + k_2)$

1 случай - высокое давление $k_{-1} C_A \gg k_2$

Слагаемым k_2 можно пренебречь

$$W_B = k_1 k_2 C_A^2 / k_{-1} C_A = k_1 k_2 C_A / k_{-1} = k_2 K_1 C_A$$

Порядок по C_A равен единице: $n_A = 1$,
лимитирующая стадия вторая (k_2)

2 случай - низкое давление $k_{-1} C_A \ll k_2$

Слагаемым $k_{-1} C_A$ можно пренебречь

$W_B = k_1 k_2 C_A^2 / k_2 = k_1 C_A^2$; Порядок по C_A равен
двум: $n_A = 2$, лимитирующая стадия первая
(k_1)

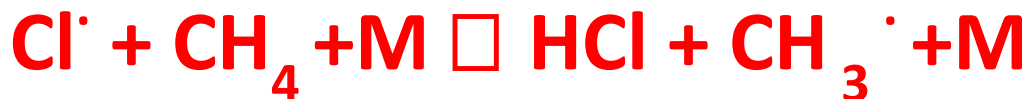
Тримолекулярные реакции



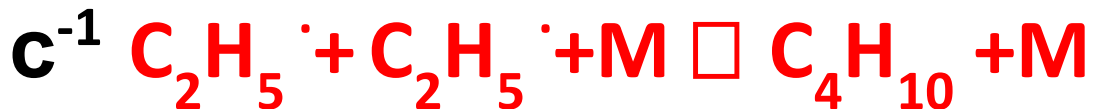
$$A = 2,7 \cdot 10^{13} \text{ л/моль с}^{-1}$$



$$A = 4,6 \cdot 10^{12} \text{ л/моль с}^{-1}$$



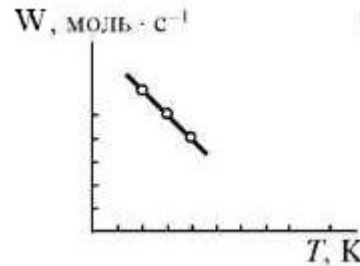
$$E_a = 16,3 \text{ кДж/моль}; \quad A = 4,6 \cdot 10^{16} \text{ л/моль}$$



$$E_a = 8,4 \text{ кДж/моль}; \quad A = 1,12 \cdot 10^7 \text{ л/моль с}^{-1}$$

Кинетические особенности тримолекулярной реакции

- В значительной части реакций это экзотермические реакции $\Delta_r H_0 < 0$
- Наблюдается **обратная температурная зависимость для константы скорости.**
- k (W) **уменьшается с ростом температурь**



Кинетическое уравнение

• $A + B + C \rightarrow Pr$; $W = k C_A C_B C_C$ - то что хочется

• Предложен механизм Траутца:

Применим метод МКРК
 $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AB$; $K_1 = C_{AB} / C_A C_B$; $C_{AB} = K_1 C_A C_B$

$AB + C \xrightarrow{k_2} Pr$ $r_2 = k_2 C_{AB} C_C$; $W_{Pr} = r_2 = ?$

$W_{Pr} = r_2 = k_2 C_{AB} C_C = k_2 K_1 C_A C_B C_C = k_{набл} C_A C_B C_C$

$W_{Pr} = k_{набл} C_A C_B C_C$, $k_{набл} = k_2 K_1$

Выводы

• $k_{\text{набл}} = k_2 K_1 \rightarrow \ln k_{\text{набл}} = \ln k_2 + \ln K_1;$

В дифференциальной форме :

$$d \ln k / dT = E_{a_{\Sigma}} / RT^2$$

$$d \ln k_{\text{набл}} / dT = d \ln k_2 / dT + d \ln K_1 / dT$$

Уравнение Аррениуса

1. $k_2 = A e^{-E_{a,2}/RT}$; $d \ln k_2 / dT = E_{a,2} / RT^2$

Уравнение Вант – Гоффа

2. $d \ln K_1 / dT = \Delta_r H^0_1 / RT^2$

$$E_{a_{\Sigma}} / RT^2 = E_{a,2} / RT^2 + \Delta_r H^0_1 / RT^2$$

Выводы

$$E_{a_{\Sigma}}/RT^2 = E_{a,2}/RT^2 + \Delta_r H^0_1 / RT^2$$

$$E_{a_{\Sigma}} = E_{a,2} + \Delta_r H^0_1$$

Тримолекулярные реакций чаще всего это экзотермические реакции $\Delta_r H^0 < 0$

Следовательно : обратная температурная зависимость определяется **уменьшением константы равновесия K_1** с ростом **температуры**.

Задание

- Для реакции $v_A A \rightarrow D$ получено следующее выражение для скорости реакции:

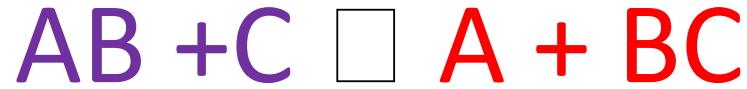
$$k = 10^5 \cdot \exp(-200437/RT) \text{ с}^{-1}, \text{ где}$$

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Определите порядок реакции, энергию активации E_a , предэкспоненциальный множитель A и укажите к какому типу относится исследуемая реакция (**быстрая или медленная**)

Теория активированного комплекса (ТАК)

- ТАК или теория абсолютных скоростей реакций предложена в 1935 г. независимо **Г. Эйрингом, а также М. Поляни и М. Эвансом и**
- оперирует основными понятиями
 - Потенциальная кривая
 - Поверхность потенциальной энергии
 - Координата реакции



Идея теории ТАК состоит в том, что в химической реакции образование конечного состояния **A + BC** происходит при непрерывном изменении меж-атомных расстояний между атомами исходного состояния **AB + C**.

Для каждой реакции существует критическая конфигурация **A--B--C** при достижении, которой существенно возрастает вероятность завершения реакции. Эта критическая конфигурация, соответствует **высшей точки наиболее выгодного пути на ППЭ**, называется активированным комплексом (**АК**) или **переходным состоянием**

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ)

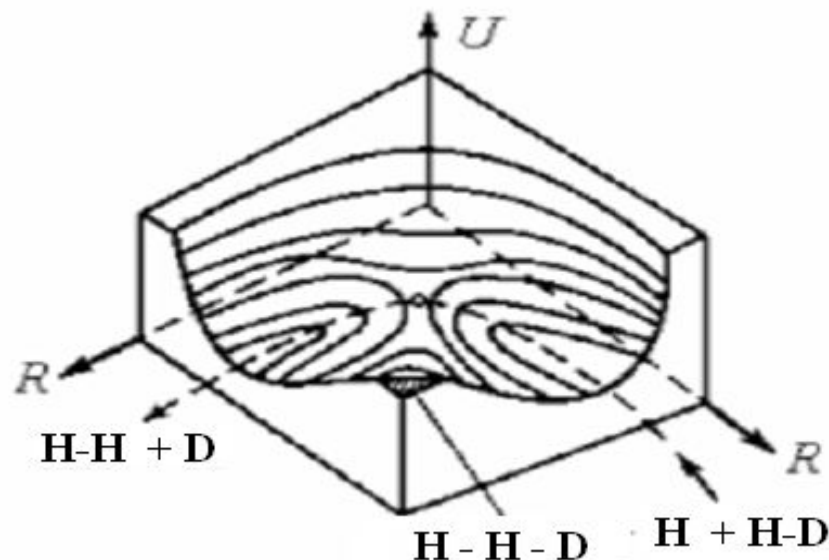
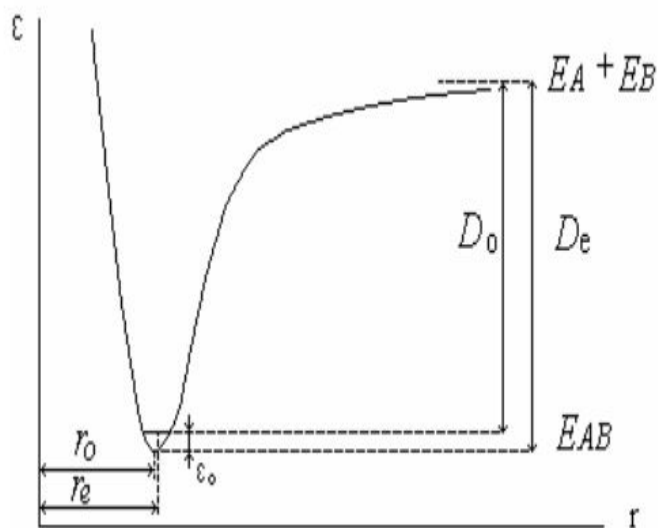
- **Поверхность потенциальной энергии** системы представляет собой функцию ее **полной энергии** (за вычетом кинетической энергии ядер) **от координат q всех включенных в нее ядер**. Если система состоит из N атомных ядер, число независимых координат (степеней свободы), полностью определяющих ППЭ, равно $3N-6$ (для линейной системы $3N-5$):
- $E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6})$

Кривая потенциальной энергии и ППЭ

Кривая зависимости электронной энергии от межъядерного расстояния называется потенциальной кривой

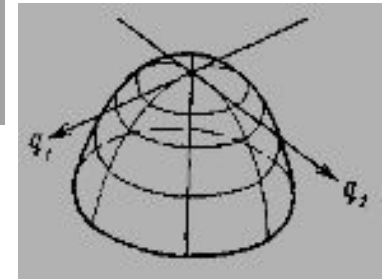
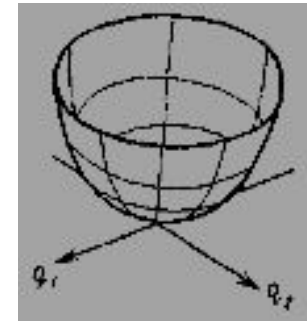
Система А - В

Система А - В - С

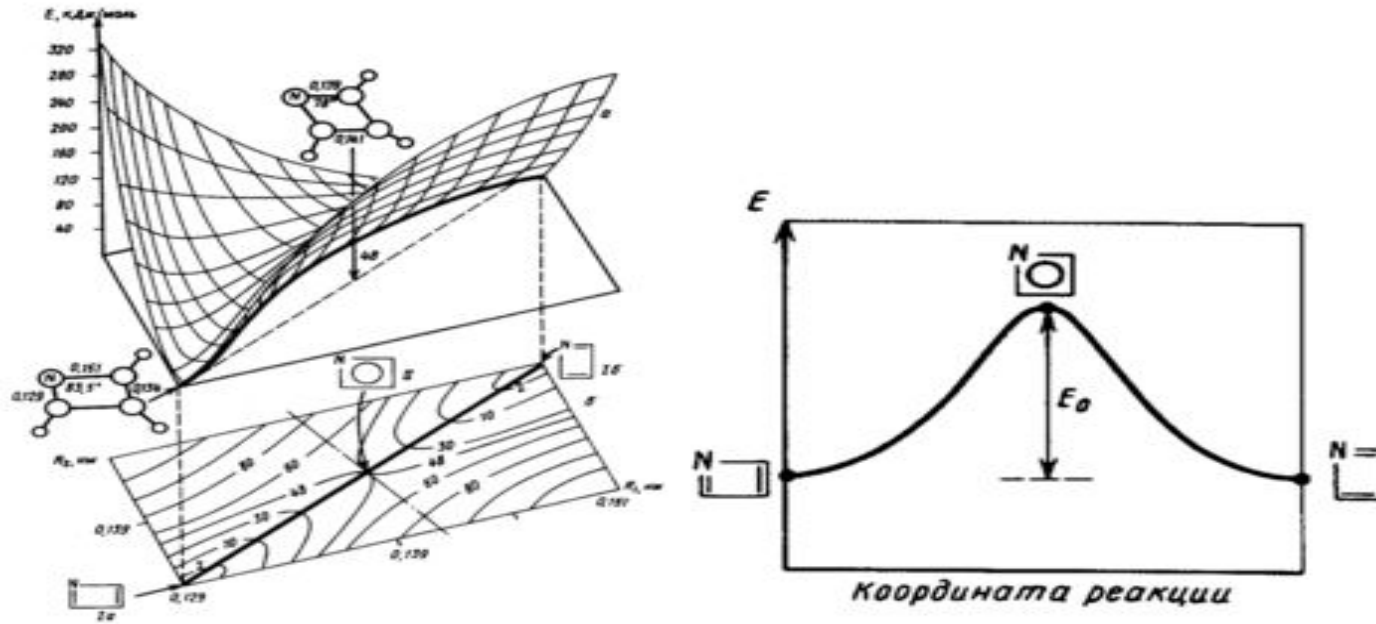


Классификация критических точек

- точка минимума
 $d^2E/dq_1^2 > 0, d^2E/dq_2^2 > 0;$
- точка максимума
 $d^2E/dq_1^2 < 0, d^2E/dq_2^2 < 0;$
- седловая точка
 $d^2E/dq_1^2 < 0, d^2E/dq_2^2 > 0;$



ППЭ для реакции изомеризации молекулы азациклобутадиена



Расчет особых точек ППЭ осуществляется в предположении о том, что реагентам, продуктам, пред- и послереакционным комплексам соответствуют локальные минимумы, а переходному состоянию - седловая точка ППЭ

Путь химической реакции

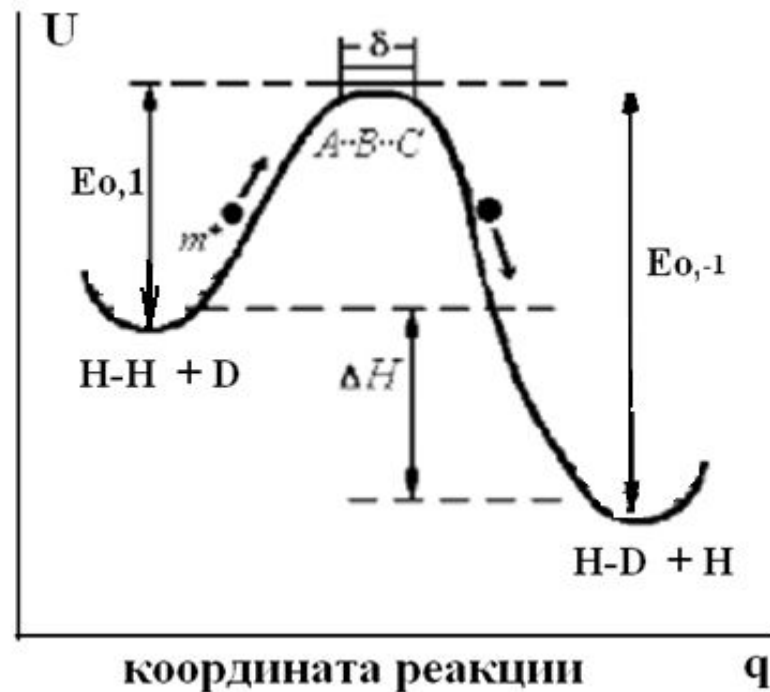
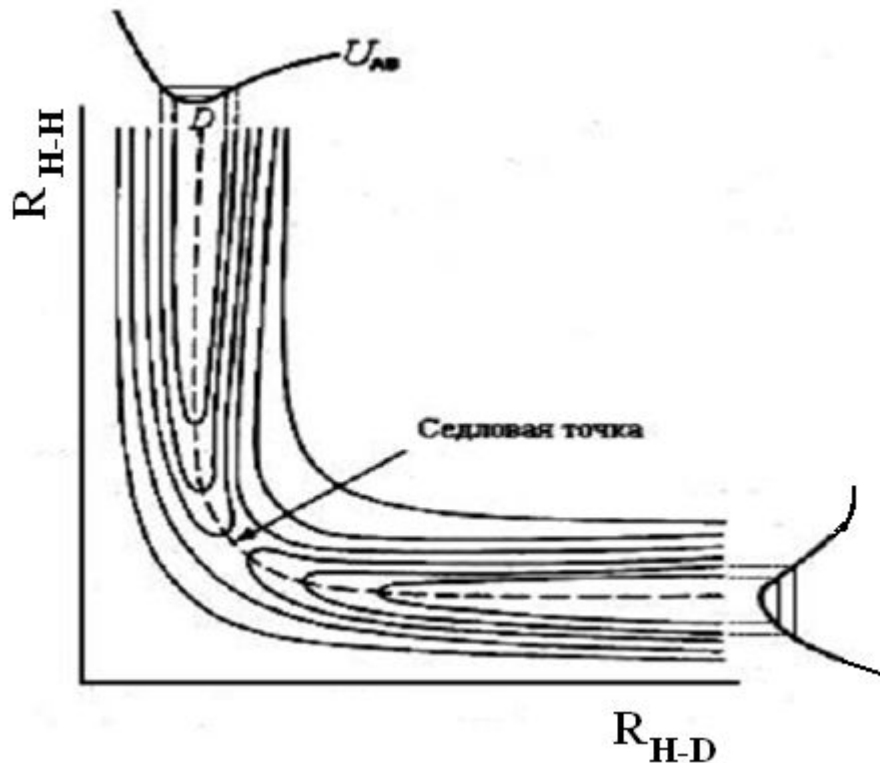
Неоднократные попытки разработать общий алгоритм для локализации **переходного состояния** привели к концепции **пути химической реакции**.

Согласно классическому определению Эйринга и Поляни (1931 г.), путь химической реакции - это **путь минимальной энергии реакции**, соединяющий соседние минимумы ППЭ через седловую точку переходного состояния.

Основные положения ТАК

- АК следует рассматривать как обычную молекулу с обычными термодинамическими свойствами при одном допущении: **движение вдоль координаты реакции приводит к его распаду** с определенной скоростью. ($q_{\text{пост}}$ переходит в $q_{\text{кол}}$)
- Координата реакции – это энергетически самый выгодный путь реакции **с E_{min} в критической точке.**

Поверхность потенциальной кривой



$\Delta H^0 = E_{0,1} - E_{0,-1}$
реакции

Путь по координате

Выражение для скорости реакции

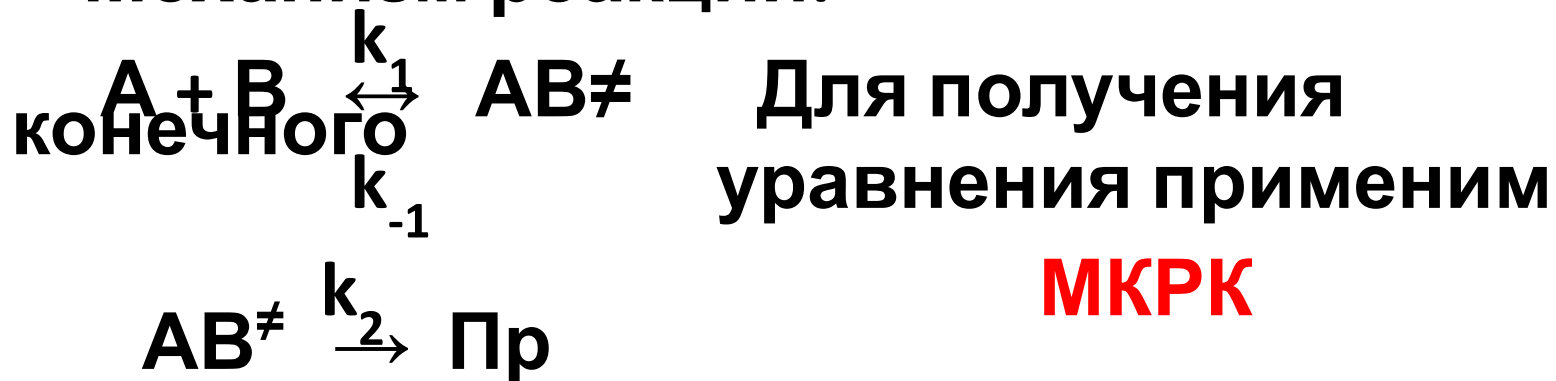
- Для реакции: $A + B \rightarrow Pr$

$$W = \chi \cdot v^\ddagger \cdot C^\ddagger, \text{ где}$$

$v^\ddagger = k_B T/h$ [с⁻¹] - частота распада АК,
эффектив-ная скорость перехода АК через энергетический барьер;

$\chi \geq 1$ - трансэмиссионный коэффициент,
показывает долю АК, переходящих в продукты

Механизм реакции:



Основные факторы протекания реакции в ТАК

- Элементарный акт реакции происходит **адиабатически**, т.е. ядра движутся независимо от движения электронов. **Потенциальная энергия U** при движении ядер **изменяется непрерывно** и является функцией межъядерных расстояний
- Исходные вещества и активированный комплекс находится в **состоянии равновесия**
- Протекание **реакции распада** активированного комплекса **не смещает** равновесие в первой стадии

Термодинамический подход

- $W = r_2 = k_2 C_{AB}^\ddagger$
- $K_1^\ddagger = C_{AB}^\ddagger / C_A C_B \rightarrow C_{AB}^\ddagger = K_1^\ddagger C_A C_B$
- $W = k_2 C_{AB}^\ddagger = k_2 K_1^\ddagger C_A C_B$
- Из термодинамики
- $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_1 \rightarrow$

$$K_1 = e^{(-\Delta H^0 + T\Delta S^0)/RT} = e^{-\Delta H^0/RT} e^{\Delta S^0/R}$$

В теории ТАК

$$K_1^\ddagger = e^{(-\Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger)/RT} = e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

Термодинамический подход

- $K^{\ddagger}_1 = e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$
- $W = k_2 C^{\ddagger}_{AB} = k_2 K^{\ddagger}_1 C_A C_B = k_2 e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} C_A C_B$
- Сравним с $W = \chi * v^{\ddagger} C^{\ddagger}$, отсюда
 $k_2 = \chi * v^{\ddagger} = \chi k_6 T/h$ и окончательно:
 $W = \chi (k_6 T/h) e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} C_A C_B$

Для простой реакции



Учи кинетику , учи

