

Физическая химическая кинетика

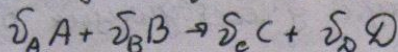
Скорость хим. р-ии изменение конц-и во времени $\bar{w}_i = -\frac{1}{V} \frac{\Delta N_i}{\Delta t}$

Если число молекул в-ва в некоторый момент времени равно N_i , а V - объем реактора.

$\bar{w}_i = -\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}$ истинная скорость при $\Delta t \rightarrow 0$.

можно брать конц-ю любого из исходных и любого из продуктов. поэтому $\bar{w}_i = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$; $w_i = \pm \frac{dc}{dt}$.

поскольку $c = \frac{N}{V}$. Размерность скорости [моль/(л.с)].



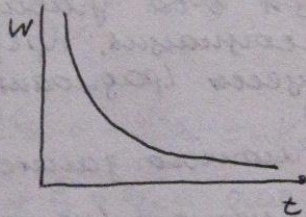
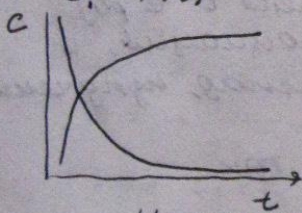
$-\frac{1}{\nu_A} dC_A = -\frac{1}{\nu_B} dC_B = +\frac{1}{\nu_C} dC_C = +\frac{1}{\nu_D} dC_D$

Скорость р-ии в целом:

$w = \frac{1}{\nu_A} w_A = \frac{1}{\nu_B} w_B = \frac{1}{\nu_C} w_C = \frac{1}{\nu_D} w_D$.

Кинетические кривые и зависимости скорости р-ии от времени.

$c_i = f(t)$



Измерение

- 1) Термометр
- 2) Вывертка опред. промежутка Δt
- 3) химический / физический анализ

Основной постулат хим. кинетики

Скорость хим. р-ии определяется массой взаимодействующих частиц, их св-вами и условиями протекания.

Действующая масса - пропорц. молярной массе.

$w = k c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}$ - закон действующих масс (основной закон хим. кинетики)

k - коэф. пропорц.

В общем виде $w = k \prod c_i^{\nu_i}$

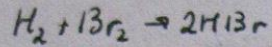
k - константа скорости (удельная скорость р-ии)

ν_i - порядок р-ии по в-ву i

c_i - конц-я в-ва i . (молярная)

Число одновременно участвующих в р-ии молекул ν

определяет ее стехиометр. порядок.
 $\Sigma = 1$ р-ия 1-го порядка и пр.
 Если р-ия идет по элементарному механизму, то порядок совпадает со стехиометрией. В реальном р-ии не совпадает



$W = k [H_2]^a [Br_2]^b$

где а и б - показатели степеней, которые приводит в соответствие скорость и зависимость от концентрации от времени

Реагирует 1 молекула - мономолекулярные р-ии
 2 молекулы - бимолекулярные и пр.
 Молекулярность число молекул, участвующих в данной превращении.

Кинетические типы простых р-ий
 простая р-ия - превращение в 1 кин. стадии
 скорость р-ии 1 порядка $W = kC$ или $W = -\frac{dC}{dt} = kC$

при кон-ции в нач. момент времени C_0
 $C = C_0 \exp(-k, t) = C_0 \exp(-t/\tau)$

$\tau = 1/k$ характеристическое время
 за это время кон-ция в-ва уменьшается в 2 раз
 ур-я 1-го порядка диссоциация, преддиссоциация, и некоторые гомо процессы (радиоакт. распад, цинчение и пр.). И изомеризация.

$\ln \frac{C}{C_0} = -k, t$ можно записать так.

k , имеет другую размерность (не зависит от единицы кон-ции)
 C^{-1} ; мин⁻¹ и др.

при $C = C_0/2$ получим время полупревращения

$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ не зависит от исходной кон-ции в-ва в данном случае.

время, за которое кон-ция в-ва уменьшается в 2 раза
 - скорость р-ии 2 порядка

$W = -\frac{dC_1}{dt} = -\frac{dC_2}{dt} = -k_2 C_1 C_2$

при начальных концентрациях $C_1 = C_1^0$ и $C_2 = C_2^0$ при $t=0$ имеем:

$k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{C_2^0 - C_1^0} \ln \frac{C_2 C_1^0}{C_2^0 C_1}$

размерность константы в данном случае $[л/моль \cdot с]$

Размерность константы скорости для каждого порядка разные. Числ. значения констант характеризуют скорость р-ии, но сравнивать их можно только для одного того же

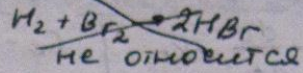
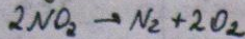
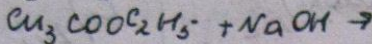
порядка.

при $c_1 = c_2 = c$ $k_2 t = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$

Время полупревращения для р-ми 2-го порядка. Зависит от начальной конц-ии.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0}$$

Р-ми 2-го порядка:



Очень много р-ми в газовой и жидкой фазе (гомогенный) и большинство р-ми с участием радикалов и атомов.

Нулевой порядок р-ми

Скорость от конц-ии не зависит

$$W = k_0 \quad \text{или} \quad W = -\frac{dc}{dt} = k_0$$

$c_0 - c = k_0 t$. k_0 совпадает размерность с размерностью скорости

Время полупревращения.

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k_0}$$

Реализация в гетерогенных р-мих

убывание в-ва врезте р-ми комисируется прикоса еиоц другой фазы.

Р-ми 3 порядка

$$W = -\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = -\frac{dc_3}{dt} = -k_3 c_1 c_2 c_3$$

при $c_3 = c_2 = c$ и $c_1 = c/2$ для $A + 2A_2 \rightarrow$ имеем:

$$W = -\frac{dc}{dt} = -k_3 c^3; \quad k_3 = \frac{1}{2c_0^2 t} \left(\frac{c_0^2}{c^2} - 1 \right)$$

Р-ми n-ого порядка

Если все реагенты присутствуют в равных количествах и реагируют в эквивалентных соотношениях:

$$W = -\frac{dc}{dt} = -k_n c^n$$

интегр. в пределах от c_0 до c и от 0 до t :

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right] = k_n t, \quad \text{или} \quad [L^{n-1} / (\text{моль}^{n-1} \cdot c)]$$

$$\frac{1}{t} \frac{1}{(n-1)} \frac{c_0^{n-1} - c^{n-1}}{c^{n-1} c_0^{n-1}} = k_n \quad [L^{1-n} \text{ время}^{-1}]$$

размерность константы

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_n} \frac{1}{(n-1)} \frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}} \quad \text{время полупреобр.}$$

чтобы получить зависимость $c = F(t)$ для любого порядка.

при $c_1 = c_2 = \dots = c_n$

интегрируем $-\frac{dc}{dt} = -k_n c^n$ при $c = c_0$ при $t = 0$.

порядок диф. ур.	интегр. ур.	размерность константы	$\tau_{1/2}$
0 $-\frac{dc}{dt} = k_0$	$c_0 - c = k_0 t$	моль/л·с	$c_0 / 2k_0$
1 $-\frac{dc}{dt} = k_1 c$	$\ln(c_0/c) = k_1 t$	c^{-1}	$\frac{\ln 2}{k_1}$
2 $-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t$	л/моль·с	$\frac{1}{c_0 k_2}$
3 $-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$	$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k_3 t$	л ² /моль ² ·с	$\frac{3}{2c_0 k_3}$
n $-\frac{dc}{dt} = k_n c^n$	$\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)k_n t$	л ⁿ⁻¹ /моль ⁿ⁻¹ ·с	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)c_0^{n-1}k_n}$

Фармакокинетика

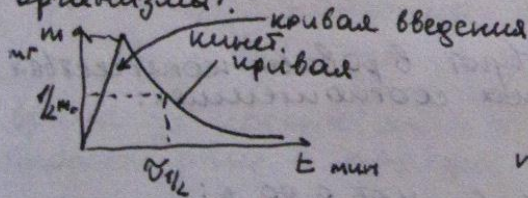
Кинетич. закономерности распределения лекарств в организме.

Нахождение связи между концент. в-ва и величиной эффекта

Сосуд с ртвром лекарства.

$V \approx 7,5$ л (тигкая среда человека).

Одна из стенок полупроницаемая, пропускает только в-во, но не р-ль (выведение лекарства из организма).



скорость выведения препарата пропорц. его массе

$$\frac{dm}{dt} = -k_e m$$

Идентична скорости р-ш. 1-го порядка

k_e - константа элиминации (выведения)

тогда $m = m_0 \exp(-k_e t)$; m_0 - начальная доза.

$\tau_{1/2} = 0,693/k_e$ время полувыведения.

$10^2 - 10^5$ сек
при $k_e = 10^3 \dots 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Методом определили порядок р-ии.
Эксперимент проводит:

- при равных исх. конц-ях в-в • избыток всех реагентов, кроме одного
- изменяется конц-я только этого одного, изм-е конц-и остальных незаметно.

Затем - эксперимент, где другая компонента малой конц-е.

Строятся ишег. кривые, определяется порядок р-ии.

Способ подстановки:

- подставляем рез-тов в ур-я скорости для разных порядков. Там, где $k = \text{const}$ - подходящий порядок. Если $k \neq \text{const}$ - порядок не тот.

При этом $T = \text{const}$, т.к. константа зависит от T .

Если подобрать порядок не удается, то р-ия идет по сложному механизму и имеет более сложное кинетическое ур-е.

• ~~Кин~~ Определение порядка по $\tau_{1/2}$.

Задается конц-я и находится время ее уменьш. в 2 раза.

Задается другая конц-я и др.

Затем по кинет. ур-ю находим константу.

Если $\tau_{1/2}$ не зависит от c_0 - р-ия 1-го порядка.

• способ Вант-Гоффера

построение зависимости $\ln w$ от c в логарифм. координатах ($\lg w$ от $\lg c$). $\text{tg } \alpha = \text{порядок р-ии}$.

Т.к. $\lg w = \lg k + n \lg c$.

• способ Освальда-Нойесса

определяется время, за которое c изменится в определенное число раз. Затем подставл. в кинет. ур-е n -ого порядка

$c = c_0/v$, v - число раз, в которое изм. c .

$$\tau_{1/v} = \frac{1}{k_n} \frac{1}{n-1} \frac{v^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}}$$

логарифмируем: $\lg \tau_{1/v} = \lg \frac{v^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} - (n-1) \lg c_0$

$\text{tg } \alpha = 1-n$

При этом мы знаем конц-ю c_0 (начальную) и находим время $\tau_{1/v}$.

Кинетика сложных р-ий

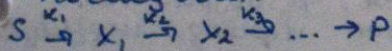
сложной или изменяющейся во времени порядок

механизм, вначале. Более 1 стадии

состоит из нескольких простых р-ий, протекающих с разной скоростью, и каждая стадия протекает независимо от других (принцип независимости кин. р-ий)

р-ии:

- последоват.



- паралл. (конкурирующ.)

сложные р-ии, где продукт 1-ой стадии вступает во 2-ю, 2-ой - во 3-ю и пр.

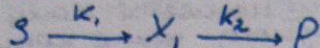
Большинство р-ий.

в т.ч. и р-ии метаболизма.

S - субстрат; P - продукт сложной р-ии.

Может быть, что в одной р-ии часть стадий последовательной, часть - параллельны.

X_1, X_2, \dots - промежуточные продукты (интермедаты).
Интермедаты являются субстратами последующих стадий.



Кинетика этой р-ии описывается системой из трех диф. ур-ий, составляющихся для скорости простых р-ий на основе закона действующих масс и принципа независимости:

$$\frac{dc_s}{dt} = -k_1 c_s \quad ; \quad \frac{dc_{X_1}}{dt} = k_1 c_s - k_2 c_{X_1} \quad ; \quad \frac{dc_p}{dt} = k_2 c_{X_1}$$

уменьшение субстрата во времени

уменьшение и увеличение (баланс) интермедата

увеличение продукта во времени.

$$c_s = c_s(0) \text{ при } t=0; \quad c_{X_1} = 0; \quad c_p = 0.$$

Сложная система ур-ий
Качественный анализ вида кинетич. кривых послед. процесса:

1) 1-е ур-е - обычное ур-е 1-го порядка
кривая для S монотонно убывает

по ходу р-ии уменьш. конц-я S ,
и уменьшается скорость р-ии.
Поэтому кривая обращена
выпуклостью вниз (1)

(уменьш. $\frac{dc}{dt}$ угла наклона
касат. к кривой 1-го порядка).

2) кривая 2 - с максимумом.

Соответствует ур-ю 2 и концу-и промежут. в-ва.

3) кривая 3 - соотв. ур-ю 3 и концу-и продукта. Имеет S-образную форму.

Кривая 2 - скорость накопления X_1 . В нач. момент времени $X_1 = 0$, $c_s = c_s^0$, т.е. $c_s > 0$, поэтому $\frac{dc_{X_1}}{dt} > 0$ и идет возрастание $c(X_1)$. Но $\frac{dc_{X_1}}{dt}$ уменьшается, т.к. уменьшается c_s , и увеличивается c_{X_1} , и наступает момент $\frac{dc_{X_1}}{dt} = 0$ (максимум), накоп-е X_1 остановится. Но S продолжает расходоваться, т.е. $\frac{dc_{X_1}}{dt}$ будет меньше 0, и кривая будет убывать, конц-я X_1 убывает.

Кривая 3:

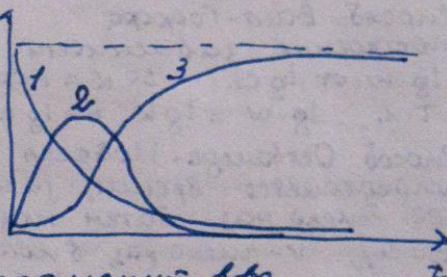
Скорость накопления P сначала равна 0, т.к. отсутствует X_1 , а потом X_1 возрастает, и конц-я c_p возрастает.
(кривая с начальным ускорением - период индукции).

Фармакокинетика: метаболизм лекарств.

1) всасыв. в кровь: K_v - константа всасыв.

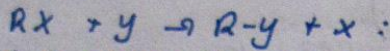
2) выведение из организма: K_e - константа элиминации.

M_m (желудок) $\xrightarrow{K_v}$ M_k (кровь) $\xrightarrow{K_e}$ M_m (моча)



Аналогичной кинетика, только вместо конц-и масса.
 Расчет максимума: макс. содерж. лекарства в крови
 должно быть больше min значения (действ.), но не больше
 некоторого макс. значения (токсичн.).

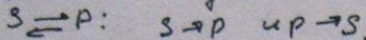
Или:



1-я стадия - диссоциация $R_x \rightleftharpoons R^+ + x^-$

2-я стадия - присоед. $R^+ + y \rightarrow R-y$

Обратимые р-ии - пример парам. р-ий.
 Частной случай посереб. р-ий.



продукт прямой р-ии - субстрат для обратной. Р-ия идет не до конца,
 пусть $t=0$. В смеси присутствуют оба компонента: а до равн-я.

$[S]=a$; $[P]=b$. в любой момент времени $(a-x)$ и $(b+x)$ конц-и
 S и P. x - текущая конц-я.

Тогда скорости прямой р-ии $w_1 = k_1(a-x)$
 обратной р-ии $w_2 = k_2(b+x)$

Общая $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x)$ общая сумма.

при равновесии общая скорость равна 0.

при $t \rightarrow \infty$ (равновесие) равновесная конц-я $x = x_{\infty}$.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x_{\infty}) - k_2(b+x_{\infty}) = 0$$

Определение равновесия как подвижного, динамического,
 определяемого равенством скоростей прям. и обр. р-ий
 равновесия.

$$\frac{k_1}{k_2} = k = \frac{b+x_{\infty}}{a-x_{\infty}}$$

k - константа равновесия,
 отношение скоростей прям. и обр.
 р-ий. Выраженная $\pi/3$ конц-и.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_1 x - k_2 b - k_2 x = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right]$$

но $\frac{dx}{dt} = 0$, т.е. $\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = x_{\infty}$.

т.е. $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) [x_{\infty} - x]$.

Принтегрировав при $x=0$ и $t=0$, имеем:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_2) t$$

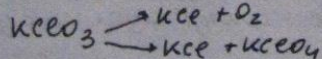
похожа на р-ии 1-го
 порядка.

вместо $c_0 = x_{\infty}$
 вместо k , $(k_1 + k_2)$.

Цепные р-ии - частной случай посереб. р-ий.

Параллельные р-ии (конкурирующие)

Вза реализуют в двух или более направлениях



А $\xrightarrow[k_2 \rightarrow c]{k_1} B$ k_1 и k_2 конкурируют
 за А.

$$w_1 = -\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x)$$

x_1 и x_2 - молярные конц-и в в В и С

$$w_2 = -\frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x)$$

$x = x_1 + x_2$; $a = c_0(A)$

k - общее число молей А, израсходован
 ное на обе р-ии, и моменту времени t .

Общее ур-е - по принципу независимости

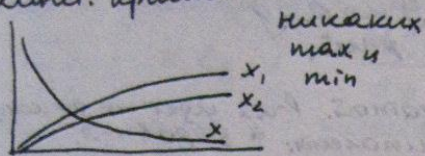
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x);$$

$$(k_1+k_2)t = \ln \frac{a}{a-x}; \quad \text{похоже на р-ию 1-го пор.}$$

$$[A] = (a-x) = a \exp(-k_1+k_2)t$$

Для любого момента времени $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$.

Кинет. кривые:



Для двух парам. р-ий 2 порядка:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1+k_2)(a-x)(b-x); \quad \text{проинтегрировав, получим:}$$

$$k_1+k_2 = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Квазистационарное и квазиравновесное приближение X_i - интермедиаты. Их конц-я проходит макс.

Если конц-ю иск. в-ва $S=S_0$ поддерживать постоянной, то

$$\text{для } S \xrightarrow{k_1} X_i \xrightarrow{k_2} P \text{ имеем: } \frac{d[X_i]}{dt} = [k_1[S_0] - k_2[X_i]]$$

$$\text{или } \frac{d[X_i]}{[k_1[S_0] - k_2[X_i]]} = dt. \quad \text{Интегрируя от 0 до } t, \text{ имеем:}$$

$$\text{при } t=0 [X_i]=0$$

$$[X_i] = \frac{k_1[S_0]}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

Такой режим протекания р-ий - стационарный при k_2 большой макс X_i достигается при малом относительном изм-и в-ва исходного (квазистационарное в-во).
Чтобы он выполнялся:

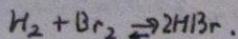
$$k_1[S] = k_2[X_i]$$

$$[X_i] = \frac{k_1[S]}{k_2}$$

$$\text{и } \frac{d[P]}{dt} = k_2[X_i] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [S] = k_1[S]. \quad (\text{для большой } k_2!)$$

k_1 - константа скорости лимитирующей р-ии.

Примерна принципа стационарности.



$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{[HBr]}{K[Br_2]}}$$

Р-ия многостадийна, причем одностадийна только 1-я стадия, остальные могут идти как угодно.

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br] [H_2] + k_3[H][Br] - k_4[H][HBr]$$

константы тех прощел. стадий, где участвует HBr .
используем стационарное и квазистационарное соот-е.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_2 [Br] [H_2] - k_3 [M] [Br_2] - k_4 [M] [HBr] = 0.$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1 [Br_2] [M] + k_4 [M] [HBr] - k_2 [Br] [H_2] + k_3 [M] [Br_2] - 2k_5 [M] [Br] = 0.$$

присутствуют константы, где есть атомарные компоненты, установив стационар. режим и приравняем к 0 ($\frac{d[M]}{dt} = 0$). сложим эти два ур-я и получим константу k_5 :

$$[Br] = \left\{ \frac{k_1}{k_5} [Br_2] \right\}^{1/2}$$

Подставив это в первое ур-е. и выразим $[M]$. Тогда

$$[M] = \frac{k_2 [H_2] \left\{ \frac{k_1}{k_5} [Br_2] \right\}^{1/2}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]}$$

Теперь мы можем в общее ур-е подставить $[Br]$ и $[M]$.

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 k_3 [H_2] [Br_2] \left\{ \frac{k_1}{k_5} [Br_2] \right\}^{1/2}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} = \frac{2k_2 k_3 [H_2] [Br_2]^{3/2}}{1 + k_4' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Константы можно переопределить.

Зависимость скорости р-и от температуры $v = k \cdot c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} = k \cdot T^{\gamma}$
 закон действ. масс: $v = k \cdot c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2}$
 Температура влияет на константу скорости, γ - температурный коэф. $\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$

$\gamma = 2 \dots 4$ при повыш. температуры на 10° р-я ускоряется в 2-4 раза.
 k_2 - константа при некой температуре
 k_{10} - константа при повыш. ее на 10° .

Отношение при любых двух температурах:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma^n \quad \text{или} \quad \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Ур-е Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}; \quad \ln k = B - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$$

E_a - энергия активации
 Чтобы молекулы прореагировали, они должны столкнуться. Если бы каждое столкновение приводило к р-ю, то они бы происходили мгновенно. Т.е. не все соударения эффективны.

Энергия активации - та энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы произошла р-я.

по ур-ю Аррениуса можно найти диапазон применения правила Вант-Гоффа.

$$E_a = \frac{2.3 \cdot RT \cdot (T+10)}{10} \quad \lg \gamma = \frac{RT \cdot (T+10)}{10} \ln \gamma$$

при $T \sim 300 K$ и $\gamma = 2$ $E_a \approx 50 \text{ кВэ/моль}$
 и $\gamma = 4$ $E_a \approx 100 \text{ кВэ/моль}$

E_a не зависит от T . Зависит k .
Правило Вант-Гоффа работает в области обычных температур.

По модели Вант-Гоффа что повышении от 0° до 10° , что от 10° до 20° дает одинаковое изм-е скорости р-ии.
По модели Аррениуса это изм-е неодинаково.

Дифф. формула Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

это соотношение позволяет установить связь между E_a пр-и и обр р-ии и изм-ем внутр. энергии или энтальпией р-ии

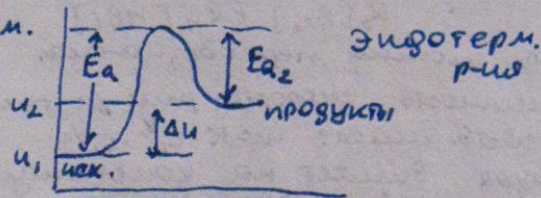
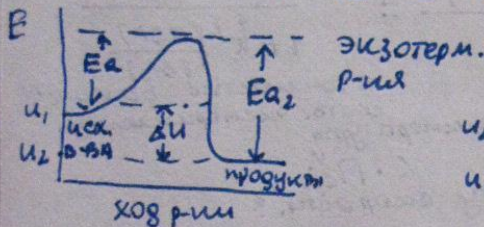
уре изохоры

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}; \text{ но } k_c = \frac{k_1}{k_2} \quad \begin{matrix} k_1 - \text{пр-и р-ии} \\ k_2 - \text{обр. р-ии} \\ k_c - \text{конст. равня.} \end{matrix}$$

Тогда $\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

т.е. $E_{A1} - E_{A2} = \Delta U$

соотношение между E_a пр-и и обр. р-ии и изм-ем внутр. энергии.

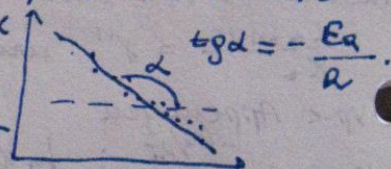


$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Графический способ определения E_a :

$f(T) = k$ представляют в виде графика в координатах

$\ln k - 1/T$. Где $\text{tg } \alpha = -E_a/R$.



E_a р-ии зависит от энергии молекул выше, чем E_a радикальных, т.к. E_a зависит от энергии р-ии требует разрыва связей и соизмерима с их энергией.

3-х параметр. у-е: $k(T) = AT^m e^{-E_a/RT}$

параметр m не получили физико-химич. обоснов.

Описывает более точно вз-е k и v .

Предполагает. мном. A - частотный множитель

(число столкновений в единице объема в единицу времени). Но между A и скоростью р-ии не наблюдается пропорциональной зависимости.

Там, где A почти не зависит от T , $E_a(\text{опыт}) = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$.

$$E_a(\text{опыт}) = E_a + mRT$$

температурная поправка для малых T ею можно пренебречь.

Поэтому если $A \neq f(T)$, то $E(\text{опыт}) = E_A$

E_A - теор. энергия активации.

Т.к. поправочным членом можно пренебречь.

Теория кинетической теории

1. Теория активных столкновений
две взаимодействующие частицы обязаны столкнуться для вз-я.

Основное положение молекулярно-кинетической теории газов. В основе теории - модель идеальных газов.

1. Размеры молекул ничтожно малы по сравнению с расстояниями между ними, и их собствен. объемом можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда.

Т.е. ~~собств~~ все частицы могут свободно перемещаться в объеме.

2. Молекулы не вз-ют м-у собой (нет ни сил притяж., ни оттал. итд.)

Находятся в хаотич. движении, молекулы между столкновениями движутся прямолинейно.

3. Молекулы при столкнов. ведут себя как упругие твердые шары.

Этим обеспечивается сохранение их энергии и кол-ва движения при столк.

4. Средн. кинет. энергия поступат. движ. пропорц. абс. T системы.

5. Число молекул, образующих газ, достаточно велико.

Т.е. можно осуществлять статистические усреднения.

Из этих положений следует:

- при небольших P и не очень низких T реальные газы наиболее близки к идеальным;

- при высоких P молекулы настолько сближаются, что пренебречь их размерами уже нельзя, и между ними возникают заметные силы притяж.

- при низких T кинет. энергия уменьшается и становится сравнимой с потенц. энергией, которой пренебречь уже нельзя.

Основное ур-е молекулярно-кинет. теории

связывает параметры сост-я ир. газа и характеристики

движ-я молекул: $p = \frac{1}{3} n m (\overline{v_{ср.кв.}})^2$

$\overline{v_{ср.кв.}}$ - среднеквадратич. скорость

$$\text{или } pV = \frac{2}{3} N \left[\frac{m (\overline{v_{ср.кв.}})^2}{2} \right] = \frac{2}{3} E, \text{ или } pV = \frac{1}{3} N m (\overline{v_{ср.кв.}})^2 = \frac{1}{3} m_r (\overline{v_{ср.кв.}})^2$$

n - кон-ца молекул

$m_r = N m$ - масса газа

m - масса 1 молекулы

E - суммарная средн. кинет. энергия поступат. движения всех молекул газа.

N - число молекул в объеме V

$$\overline{E_{кин.}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \text{ средн. энергия поступ. движ. 1 молекулы ир. газа}$$

$$E = N_A \overline{E} = \frac{3}{2} RT \text{ для 1 моля ир. газа}$$

k_B - константа Больцмана

N_A - число Авогадро

Наиболее вероятная скорость хаотического движения молекул

$$v_{вер.} = \left[\frac{2k_B T}{m} \right]^{1/2}$$

$$\text{Средн. арифм. } \overline{v} = \left[\frac{8k_B T}{\pi m} \right]^{1/2} = \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{1/2} \text{ } M \text{ - молярная масса}$$

Средняя квадратичная скорость

$$V_{ср.кв.} = \sqrt{\overline{v^2}}^{1/2} = \left[\frac{3k_B T}{m} \right]^{1/2} = \left[\frac{3RT}{M} \right]^{1/2}$$

Закон Максвелла для распределения молекул по скоростям при 1-мерном движении.

$$F(v) \cdot F(v_x) = \frac{dN}{N_A dN_x} = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}}$$

при 3-мерном движении

$$F(v) = \frac{dN}{N_A dN} = 4\pi v^2 \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}}$$

$F(v)$ - доля распределения молекул по скоростям. Характеризует относит. число молекул из общего числа N_A молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$ (или dV_x).

По закону Больцмана доля молекул, лежащих в интервале от E до $E+dE$, составляет:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} dE$$

доля распр. по энергии.

При столкн. 2 молекул учитыв. только относит. движ. вдоль линии, соединяющей их центры. после интегрирования от E до ∞

$$\frac{N_i}{N} = e^{-E_i/k_B T}; \quad \text{доля молекул, энергия которых больше или равна } E_i$$

$$\text{или } N_i = N e^{-E_i/k_B T}; \quad \text{или } N_i = N e^{-E_i/RT}$$

Теория активных соударений

$V_{ср.} = \left[\frac{8k_B T}{\pi m} \right]^{1/2}$ зная формулу распр. молекул по v и E и скорости молекул, можно найти частоту двойных столкновений - число столкн. м/у 2 молекулами в единицу времени в единице объема.

$$Z_0 = \sigma d_{12}^2 \bar{V}_{ср} = \sigma d_{12}^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} = \sigma d_{12}^2 \left[\frac{8RT}{\sigma} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}$$

d_{12} - эквивалентный диаметр столкновения молекул разных видов

μ - приведенная масса

\bar{V} - средняя скорость

$$Z_0: [M^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot c^{-1} \text{ или } M^3 \cdot c^{-1}]; \text{ или } [cm^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot c^{-1} \text{ или } cm^3 \cdot c^{-1}]$$

число столкновений одной молекулы с остальными молекулами одного вида:

$$Z_{11} = \sqrt{2} \cdot n_1 \cdot \sigma \cdot d_{11}^2 \cdot \left[\frac{8kT}{\pi m_1} \right]^{1/2};$$

число столкновений одной молекулы со всеми молекулами второго вида.

$$Z_{12} = n_2 \cdot \sigma \cdot d_{12}^2 \cdot \left[\frac{8kT}{\pi \mu} \right]^{1/2}$$

n_1, n_2 - число молекул, содерж. в единице объема газа.

Билломолекулярные р-ны.

число соударений м/у А и В в единицу времени в единице объема:

$$Z_0 = N_A \cdot N_B \cdot d_{AB}^2 \cdot \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{1/2}$$

n - число молекул в ед. объема
 $d_{AB} = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ - эффективный диаметр сталкивающихся

$M = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ - приведенная масса

Если бы каждое соударение приводило к р-ции, то

$$W = \frac{Z_0}{N_A} = N_A C_A C_B d_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}, \text{ где } C_A = \frac{n_A}{N_A}, C_B = \frac{n_B}{N_A}.$$

Скорость р-ции (изм-е кон-ва в-ва в моль за единицу времени в единице объема).

Но надо вводить долю активных соударений

т.к. для бимолек. р-ции $W = k_2 C_A C_B$, то

$$k_2 = N_A d_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{E + E_{cp}}{RT}\right).$$

т.е. основная температурная зависимость имеет экспоненциальный вид. Следует отметить, что надо учесть энергию активации, т.е. считать не все столкновения, а только ту долю, что приводит к р-ции.

Средняя энергия для 1 моля ир-газа:

$$E_{cp} = \frac{2}{3} RT;$$

$$k_2 = \text{const} \cdot e^{-E/RT}; \quad k_2 = \text{const} \sqrt{T} e^{-E/RT}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2} RT}{RT^2}; \text{ вклад 2-го слагаемого невелик.}$$

Стерический множитель P ; $k_2 = P A' e^{-E/RT}$

Но рассчитать P нельзя по теории активных столкновений. Она не дает объяснения огромному диапазону изменений P .

Для медленных р-ций $P \sim 10^{-8}$
 для быстрых $P \gg 1$.

Расчет k по основной формуле не всегда приводит к совпадению теории и эксперимента.

т.е. не только активное соударение нужно для р-ции. Термодинамич. рассмотрение дает объяснение природе P .

$A'B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C+D$ обратимая бимолекулярная р-ция.

$$k_{равн} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot e^{\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)} = \frac{P_1}{P_2} \cdot e^{-\frac{\Delta U}{RT}}. \quad \text{т.к. } Z_{01} \approx Z_{02}, \text{ т.е. } d_{AB} \approx d_{CD},$$

$$\text{Но } k_c = e^{-\frac{\Delta F^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \cdot e^{+\frac{\Delta S}{R}}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} &\approx \frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_D} \\ \text{равенство масс и} \\ \text{молярных масс.} \end{aligned} \right\}$$

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \cdot e^{+\frac{\Delta S}{R}}$$

т.е. отношение P_1/P_2 связано с изменением энтропии дивр-ии. Мономолекулярные р-ии.

1) Их много

2) переход от метки 1 порядка к метке 2 порядка при низких P .

3) В присутствии инертного газа $W \uparrow$ при низких P .

4) высокие предэкспоненциальные множители (до 10^8)!

Теория Линделмана

1 Реагирующая частица A не может реагировать, пока она путем столкновения не приобретет избыток E
 Из возбужд. сост-я A^* либо распадается, либо возвр. в исх. продукты.

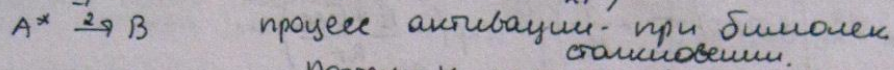
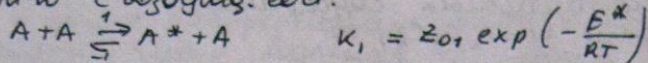
2. Время жизни A^* должно быть достаточно для протекания

любой молекулярной р-ии, т.е. существует временная задержка между процессом активации и мономолекулярным превращением.

Т.к. время жизни τ между двумя столкнов. обратно пропорционально давлению газа, то при опред. давл. столкн. происходит так часто, чтобы поддерживать равновесную кон-цию возбужд. молекул A^* .

При низких P и T возраст. настолько, что большинство возбужд. молекул успеют прореагировать до нового столкн. И кон-ция A^* становится меньше равновесного значения A^*_e и при низких P $k_{1,пор}$ меньше, чем при высоких P .

$P \uparrow$ скорость р-ии \uparrow . за счет изменения доли возбужд. частицы по сравнению с возбужд. осн.



Поэтому k_1 рассчитыв. по теории актив. столкновений.

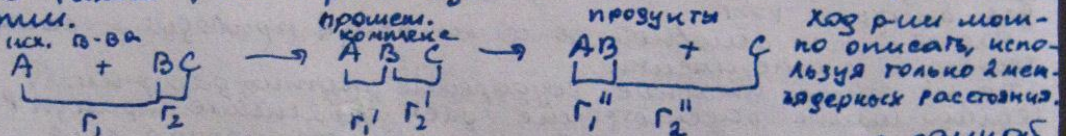
Обратный процесс происходит при каждом столкновении A^* , и k_2 не зависит от E . $k_2 \approx Z_{02}(1)$.

k_2 тоже не зависит от энергии, сосред. в A^* .

Теория активир. комплекса
В ходе любой хим. р-ии начальная конфигурация атомов или молекул переходит в конечную в результате непрерывного изменения межатомных (и/или ядерных) расстояний.

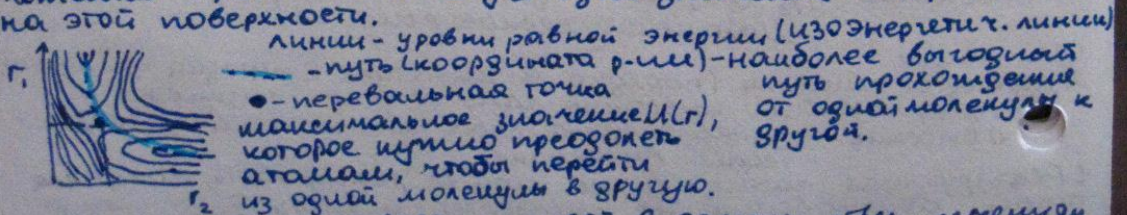


Если атомы находятся на линии, соединяющей их центры, то такая р-ия происходит с наименьшими затратами энергии.



Конфигурация $A \dots B \dots C$ является критической для данной р-ии: продукты р-ии могут появиться только при условии образования этой конфигурации (переходного состояния, или активированного комплекса).

В ходе этой р-ии расст. между A и B у-меньш., и/у B и C увелич. Если построить график завис. $U(r)$ (потенц. энергия) от расстояния r_1 и r_2 , то можно получить некую поверхность (поверхность потенц. энергии), где каждому расположению A, B и C соответствует одно значение $U(r)$ и точка на этой поверхности.



Потенциальная поверхность имеет 2 долины, одна слева и одна справа, разделенные седловинами (перевальными точками). Когда A далеко от BC (верхн. левый угол) - U зависит от

меньше, расст-я $r_2(r,c)$, и эта завис. отнесень кривой в верх. части диаграммы. По мере сближения А и ВС связь В-с ослабевает, завис. связь А-В, $u(r)$ увелич. и в переделах. Голше достигнет максимума.

В переб. Голше АВ еще нет, а ВС уже нет.

Высота переваляной голше - по сути E_a .

● Наиболее вероятный путь р-ии: по одной лондине подход к переб. г, и по другой лондине скор в конечи сост-е (путь р-ии). Можно пойти и по другой пути. Но энергетич. затраты будут больше.

построение потенц. поправки.

Кр-е Лондона:

$$u(r_1; r_2) = A' + B' + c' - \left[\frac{1}{2} [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \right]^{1/2}$$

Это ур-е позволяет заметить вз-с в трехатомной системе на вз-е трех 2-х атомных молекул.

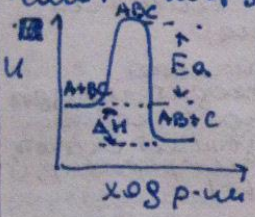
● A' - нулевое вз-е в молекуле АВ

● α - обильное вз-е в той же молекуле

$(A' + \alpha)$ - полная энергия связи в АВ.

$(B' + \beta)$ - ВС; $(C' + \gamma)$ - АС аналогично.

Такой подход требует детального знания заряда частиц. Полный расчет $u(r)$ сложен. Делают "разрез" потенц. поверхности, перпендикуляр. плоскости черчения, и получают "координату р-ии":



Отсюда видно, что прежде, чем перейти в конечное сост-е, надо преодолеть энергетический барьер (энергия активации). $\Delta H = \Delta u(\text{исх.}) - \Delta u(\text{прод.})$

3х параметрическая ф-ия Морзе:

$$u(r) = D_e \cdot [1 - e^{-\alpha \cdot (r - r_e)}]^2$$

D_e - энергия диссоциации 2х атомн. молекулы

● r_e - равновесное межъядерное расст. в 2х атомн. молекуле

$\alpha = 1,22 \cdot \omega_e \cdot (\mu / D_e)^{1/4}$ - некая молекулярная постоянная.

μ - приведенная масса.

Ф-ия Морзе используется вместо место теоретического расчета потенциальной энергии 2х атомной молекулы по формулам $u(r) = (A' + \alpha)$; $u(r) = (B' + \beta)$; $u(r) = (C' + \gamma)$.

● ω_e - частота колебаний молекул

Ф-ия Морзе имеет диссоционный предел (D_e) при $r \rightarrow +\infty$, а в min обращается в 0 ($r = r_e$)

● при $r \rightarrow 0$ ф-ия принимает конечное и очень большое значение.

Она позволяет получить точное реш-е ур-я Шредингера. Конедателюная энергия (энергия колебания ядер) записывается в виде $E_v = hc [\omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2]$,

h - постоянная Планка

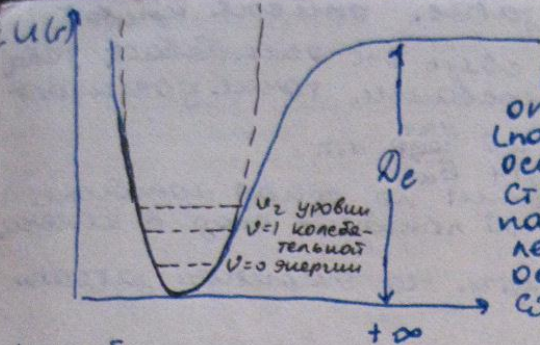
ω_e - частота колебаний

c - скорость света

x_e - ангармонический коэффициент

v - колебат. квант. число

$\omega_e x_e$ - ангармон.



$\omega_e x_e$ - спектроскопический параметр.

На каком-то этапе ф-ия $U(r)$ описывается квадратичной ф-ей (параболой) - гармонический осциллятор. Степень отклонения $U(r)$ от параболы ϕ (реальной молекулы от гармонического осциллятора) - и есть параметр $\omega_e x_e$ - ангармоничность комбинации.

колеб. постоянные определяются энергиями. (спектроскопич.)

$$\omega_e = \alpha \sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c \mu}}$$

$$\omega_e x_e = \alpha^2 \frac{h}{8\pi^2 c \mu}$$

ω_e непосредственным образом связана с энергией диссоциации D_e .

Отсюда $D_e = \frac{\omega_e^2}{4c^2 x_e}$

Все ф-ии Морзе является ангармонической.

$$U(r) = A + d = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_e)}]^2$$

Вывод основ. ур-я теории активиров. комплекса.

- 3 постулата:
1. Распределение молекул по составным в ходе хим. р-ии соответствует распределению Максвелла-Больцмана.
 2. Элементарный акт р-ии происходит адиабатически. Это значит, что движение ядер атомов происходит гораздо медленней, чем движение e^- , поэтому при каждой конфигурации ядер e^- успевают перестроиться. Это позволяет считать, что потенц. энергия при д-ии ядер изменяется непрерывно, и является ф-ей метастабильных расщеплений $U = F(r)$.
 3. Аппарат классической механики применим для описания движения ядер адиабат. приближ. на вершине потенциального барьера, и скорость равна скорости перехода активир. комплекса $\approx 1/3$ барьер-отсюда, если δ -некий интервал вдоль координаты r -ии, выходя. вершину потенц. барьера, то время жизни акт. комплекса

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{c}_x}$$

\bar{c}_x - средняя скорость прохода актив. комплексом вершины потенц. барьера - ср. скорость движения координат. ядер.

$$\bar{c}_x = \left(\frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2}; \quad \text{и } \tau = \delta \left(\frac{2\pi\mu}{kT} \right)^{1/2}$$

Пусть $C_{\text{акт}}^*$ - кон-я акт. компл. на δ (или число возникших актив. компл. за τ (или число актов р-ии).

$$c_0 = \frac{C_{\text{акт}}^*}{\tau} = C_k \left(\frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

число актов р-ии в ед. объема за ед. вр- скорость р-ии

это справедливо если все акт. компл. возникшие на вершине барьера, превр. в продукты. Если нет трансмисс. коэф. χ вво-

дится (когда протон $\approx 1/3$ барьер).

И тогда

$$\omega = \chi C_{ABC}^* \left(\frac{kT}{2\sigma M} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

Для бимолек. р-ии k'
 $A + B \xrightleftharpoons[k^*]{k'} [ABC]^* \rightarrow AB + C$

$$k^* = \frac{C_{[ABC]^*}}{C_A C_B} \quad \text{константа равновесия образ-я комплекса}$$

Поступат n ч. иск. $v_{\text{акт}}$ находится в равновесии с акт. компл., а он необратимо превр. в конечн. продукт.

Тогда скорость образ-я продуктов р-ии

$$\omega = k' C_{ABC}^* = k' k^* C_A C_B$$

Но акт. комплекс имеет период; $\omega = \frac{C_{ABC}^*}{\tau}$, но

$$\tau = \frac{h}{k_B T} \approx 10^{-13} \text{ сек.}$$

$$\text{Тогда } \omega = \chi \frac{k_B T}{h} k^* C_A C_B$$

отсюда непосредственно следует закон действующих масс.

$$k' = \chi \frac{k_B T}{h} k^*$$

$$\omega = k' C_A C_B \quad k' - \text{по сути константа скорости р-ии.}$$

Для определения ω или k' надо знать лишь k^* .
 k^* можно найти $\approx 1/3$ сумми по состоянию Q ; иск. $v_{\text{акт}}$ и акт. комплекс.

$$k^* = \frac{Q_{ABC}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_0^*}{RT}}$$

Для определения стат. сумм надо знать M , моменты инерции и массы колебаний иск. молекул и акт. компл. Q_{ABC}^* трудно найти, т.к. неизвестны конфигурация и молекулярные постоянные акт. комплекса, методов их определения нет.

Приближенные методы - оценивают Q .

E_0 - разность нулевых энергий акт. компл. и иск. молекул.

Соотв. E_0 при $T=0$.

E_0 известна, если известна поверхность потенци. энергии.

Важнейший результат теории акт. комплекса - возможность связать k' $\approx 1/3$ изменением термодинамич. ф-ий при образ-и активир. комплекса.

Термодинамич. аспект теории активир. компл.

Если $v_{\text{акт}}$ в станд. соет., то при $v = c_{\text{акт}} v^*$

$$\Delta F^* = -RT \ln k^* ;$$

$$\Delta F^* = \Delta U^* - T \Delta S^* \quad \} ,$$

или $p = c_{\text{акт}} v^*$

$$\Delta G^* = -RT \ln k^* ;$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad \} .$$

$$\text{Отсюда } k^* = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

$$k^* = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} k^* = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT}$$

ΔH^* и ΔS^* - гелимоги активации при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$;
 ΔS^* - энтропия активации.

Но $k = pA' e^{-E/RT}$ по теории активн. соуд.

отсюда:

1) В зависимости $k = f(T)$ определено число ирано не изм-е вл. энергии при обра-и акт. молекул, а

• E_a глббса и E_a гелигольца.

2) Но ΔG^* и ΔF^* не определены. опытно. путем их вырат. $\approx 1/3$ опытное значение E_a .

последовательное логарифм-е и диф-е ур-и Аррен. и теор. акт. компн.

$$\ln k = \ln \chi + \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln k_p^*$$

дифер. по T с учетом ур-я Аррен.

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln k_p^*}{dT}$$

$$\text{ур-е изобразы } \frac{d \ln k_p^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^*}{RT^2} \quad \text{в итоге. или } \frac{E_a}{RT} - \frac{1}{T} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \quad \text{в зависимости от энтоерм. или эндогерм. ур-я.}$$

отсюда: $E_a = RT + \Delta H^*$
 аналогично $E_a = RT + \Delta U^*$.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-E_a/RT}$$

преджекожем. множитель в ур-и Аррен. и теор. акт. соуд-

$\chi \frac{k_B T}{h}$ - фактор частоты, а энтропийный множитель - это энтроп. множитель p в теор. акт. соуд.

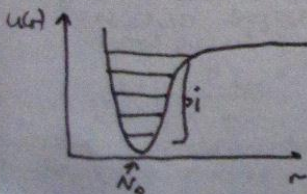
Статистический аспект теор. акт. компн.

$$k^* = \frac{Q_{ABC}^*}{Q_A Q_{BC}} e^{-E_a/RT} \quad Q - \text{стат. сумм. (суммы по состояниям)}$$

Распр. молекулы и атомов по всем возможным энерг. уровням подчин. закону Больцмана:

$$N_i = g_i \left(\frac{N_0}{\sum_j g_j e^{-E_j/k_B T}} \right) \cdot e^{-E_i/k_B T}$$

Здесь $Q = \sum_j g_j e^{-E_j/k_B T}$ - сумма по всем энергетическим состояниям (статистическая сумма)
 1-ый уровень - нулевой ($E = 0$).



g - вырожденность.
 Для расчета Q надо знать E_i , но как ее рассчитать?

E_i - полная энергия по всем энергетич. уровням.

$E_i = E_{\text{пост}} + E_{\text{внутр}}$ $E_{\text{пост}}$ - поступательная энергия

$E_{\text{внутр}} = E_e + E_v + E_r(j)$ E_e - электронная E_v - колебательная $E_r(j)$ - вращательная

Выполниме это соотнош. требует адиабатического приближения: $E_e \gg E_v \gg E_r(j)$.

Тогда $Q_{\text{полн}} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_e \cdot Q_v \cdot Q_r(j)$,

где $Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\sigma M kT}{N_A \cdot h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P}$; $Q_e = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}$.

M - молек. масса; P - давление; g_i - вырожденность;

$E_i = h\nu \cdot T_{ie}$; $T_{ie} = \dots$

Любая стат. сумма - это $Q = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}$

$Q_v = \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{колеб}}}{kT}} \right)^{-1}$ колебательная

ω_e - характеристическая частота колебаний (колеб. постоянная) ν_e - частота симметрии, равнос 2 для гомо-ядерных молекул и 1 для гетероядерных.

ν_e - характеристическое вращение (вращательная постоянная) легкая молекула - большая частота колеб.

ν_e связана с межъядерным расстоянием

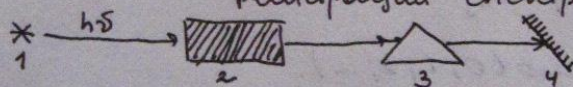
В случае многоатомной молекулы полная сумма по сост. Q_v вычисл. аналогично, но для линейных молекул берется $Q_v = \prod_{i=1}^{3N-5} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{колеб } i}}{kT}} \right)^{-1}$ число колеб.

а для нелинейных Q_v с пределом $3N-6$, и

$Q_r = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{A \cdot B \cdot C}} \cdot \left(\frac{kT}{hc} \right)^3$

A, B, C - моменты инерции.

Спектр - результат вз-я объекта и электромагн. излучения. Регистрация спектров

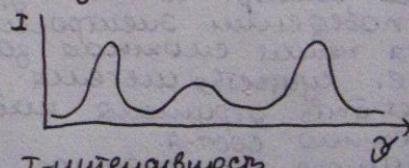


- 1-источник ЭМ излучения
- 2-Щель
- 3-диспергирующий элемент
- 4-детектор

Результат - спектральная линия.

Ее характеристики:

- 1) положение в спектре
 - λ - длина волны
 - ν - частота излучения
 - σ - волновое число
- 2) интенсивность линии
- 3) ширина линии - измеряется на полувысоте.
 - $\Delta \nu$
 - $\Delta \sigma$
 - $\Delta \lambda$



I - интенсивность σ - обидель излучения

ЯМР - возбуждение ядер, и смена спинов σ
 ЭПР - возбуждение электронов и смена их спинов
 микроволновая обл. - возбуждение молекул и вращение их
 вращение. ~~выз~~ позволяет узнать вращат. сост.
 ИК-обл. - колебание атомов в молекуле (колебательные, или ИК-спектры)

увелич. E_i

получение ω_e . Видимая и УФ-область - изменение электронного распределения (переход на более высокие внешние σ Рентгеновская обл. - возбуждение π из внутренних областей распределения, и переход их на более высокие уровни. γ -излучение - изменение состава ядра. Требуется самая большая затрата энергии.

$$E = h\nu; \quad h = 6,63 \cdot 10^{-34} \frac{\text{Дж} \cdot \text{с}}{\text{молекула}}$$

Состояние любой молекулы описывается ур-ем Шредингера; ψ $[\frac{1}{\text{с}}] = [\text{Гу}]$ описывает сост-е частицы как волны.

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi + (E - U) \cdot \psi = 0$$

∇ - оператор действия - суммы вторых частных производных волновой функции ψ по координатам x, y, z .

E и U - полная и потенциальная энергии.

Энергетические сост-я и спектры молекул.

Волновая функция предст. как произв.:

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_r$$

электр. колеб. вращ.

Разделение возможно только при условии адiabатичности приближения.

и тогда ур-е Шредингера разбив. на 3:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e;$$

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v$$

$$H_r \Psi_r = E_r \Psi_r$$

Решение колеб. состава. дает выраз. для уровней колеб. энергии:

$$E_v = hc [\omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2]$$

ω_e - частота колебаний (см^{-1})

$\omega_e x_e$ - ангармоничность колебаний (см^{-1}) } колеб. постоянные

v - колебательное квантовое число (0; 1; 2; ...)

Решение вращ. состава. дает выраз. для уровней вращ. E_r :

$$E_r = hc [B_e J(J+1)] = E_J$$

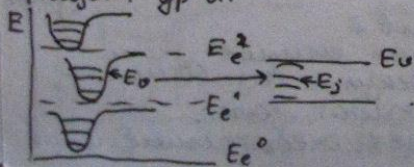
B_e - вращ. постоянная

J - вращ. квантовое число (0; 1; 2; ...)

Для электр. состава. ур-е решается лишь численно. Поэтому в поведении электронных уровней заметна большая хаотичность, хотя некая сложная закономерность есть.

Т.е. сущест-ва имеется всех энергетич. сост. молекулы может быть отражена наборами равенств для каждого возможного сост-я.

Каждое электронное сост-е E_e имеет свой набор колебательных состояний. E_v ; каждое колеб. сост-е - свой набор вращат. ур-й.



поэтому малек. сущест-во по сост-ям можно представить в виде сомножителей $\Omega = \Omega_e \cdot \Omega_v \cdot \Omega_r$ но это работает лишь при адiabатич. приближ.

Поступательное движение
Молекула ид. газа - обладает только массой и перемещ. в
пространстве. Энергия ничем не огранич. поступат. движение
или не изменяется (момент изм. непрерывно).
Поступат. движение. интегрированы.
Поступат. движение, огранич. по протяженности, природ. св-ва
изменяемого, *