

Лекция 13

Термодинамический взгляд на уравнение ТАК.

Е. стр. 199-203

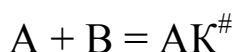
Р. стр. 285-292

Э.-К. стр. 94-96

В ТАК мы получили следующее выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} K_c^\# = \frac{kT}{h} K_p^\# \times RT = \frac{kT}{h} K^\# \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) \quad (1)$$

Константа $K_c^\#$ имеет размерность {концентрация}⁻¹, константа $K_p^\#$ - размерность {давление}⁻¹, $K^\#$ - безразмерная термодинамическая константа. Эти константы соответствуют равновесию между реагентами и активированным комплексом



Константа равновесия в (1) поделена на сумму по состояниям, соответствующую одной степени свободы колебательного (или поступательного вдоль координаты реакции) движения активированного комплекса.

$$\Delta G_T^{\#,0} = -RT \ln K^\# = \Delta H_T^{\#,0} - T \Delta S_T^{\#,0} \quad (2)$$

$$K^\# = e^{-\Delta H_T^{\#,0} + T \Delta S_T^{\#,0}}$$

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0} + T \Delta S_T^{\#,0}}{RT}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) = \quad (3)$$

$$\frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right)$$

В (2) введены понятия *стандартных энергии Гиббса*, $\Delta G_T^{\#,0}$, *энтальпии*, $\Delta H_T^{\#,0}$ и *энтропии*, $\Delta S_T^{\#,0}$, *активации*. Они соответствуют обычному стандартному состоянию

$p = 1$ бар. Множитель $\left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right)$ обеспечивает переход от размерной константы

равновесия $K_c^\#$ к безразмерной термодинамической константе $K^\#$.

Связь между опытной, Аррениусовской энергией активации и энтальпией активации ТАК для бимолекулярной реакции определяется уравнением:

$$E_A = \Delta H_T^{\#,0} + 2RT \quad (4)$$

Предполагается, что $\Delta H_T^{\#,0}$ и $\Delta S_T^{\#,0}$ не зависят от температуры.

Связь между стерическим фактором ТАС и энтропией активации ТАК:

$$k_{TAC} = PN_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_A}{RT}} = k_{TAK} \quad (5)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} e^2 e^{-\frac{E_A}{RT}} \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right)$$

получаем:

$$P = LT^2 e^{\frac{3}{R} \Delta S_T^{\#,0}} \quad (6)$$

В «термодинамических» уравнениях ТАК, наряду со стандартным состоянием $p^0 = 1$ бар, используют стандартное состояние $c = 1$ моль/л. Переход к новому стандартному состоянию можно себе представить, как замену стандартного давления 1 бар на давление

$$p = (c=1 \text{ моль/л}) * RT$$

Стандартный химический потенциал μ_c^0 в новом стандартном состоянии $c = 1$ моль/л будет равен

$$\mu_c^0 = \mu_p^0 + RT \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}} \quad (7)$$

Связь «новой» и «старой» стандартных энергий Гиббса активации для бимолекулярной реакции

$$\Delta G_c^{\#,0} = \mu_c^{\#,0} (AK) - \mu_c^0 (A) - \mu_c^0 (B) = \Delta G_p^{\#,0} - RT \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}} \quad (8)$$

Энтальпия идеального газа не зависит от давления, поэтому

$$\Delta H_c^{\#,0} = \Delta H_p^{\#,0} \quad (9)$$

В результате получаем

$$\Delta G_c^{\#,0} - \Delta G_p^{\#,0} = T (\Delta S_p^{\#} - \Delta S_c^{\#}) = - RT \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}}$$

$$\Delta S_c^{\#} = \Delta S_p^{\#} + R \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}} \quad (10)$$

$$e^{\frac{\Delta S_c^{\#,0}}{R}} \times \left(\frac{p = 1 \text{bar}}{c = \frac{1 \text{mol}}{L} \times RT} \right) = e^{\frac{\Delta S_p^{\#,0}}{R}} \quad (10a)$$

С учетом (9) и (10a), можно преобразовать уравнение (3) :

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_p^{\#}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{bar}} \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#,0}}{R}} \times \left(\frac{p = 1 \text{ bar}}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L} \times RT} \right) \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) = \\
&= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#}}{R}} \times \left(\frac{1}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L}} \right) \quad (11)
\end{aligned}$$

Выпишем соотношения между энтропиями активации $\Delta S_p^{\#}$ и $\Delta S_c^{\#}$ и константой скорости:

$$\begin{aligned}
k_{bi} &= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_p^{\#}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) = \\
&\frac{kT}{h} \times e^{\frac{-E_A}{RT}} e^2 \times e^{\frac{\Delta S_p^{\#}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) \\
k_{bi} &= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#}}{R}} \times \left(\frac{1}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L}} \right) = \\
&= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-E_A}{RT}} \times e^2 \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#}}{R}} \times \left(\frac{1}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L}} \right) \quad (12)
\end{aligned}$$

Термодинамический вариант ТАК используется в тех случаях, когда нет возможности построить ППЭ и применить статистические уравнения, например, для реакций в растворах. Термодинамический вариант ТАК не позволяет определить энтальпию активации. Она должна быть рассчитана из экспериментальной величины энергии активации по уравнению (4). Существуют методы оценки энтропии активации, и, следовательно, возможность оценки

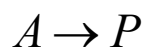
стерического фактора ТАС по уравнению (6). Зная энтальпию и энтропию активации, можно оценить абсолютное значение константы скорости бимолекулярной реакции.

Мономолекулярная реакция с точки зрения ТАС.

Р. стр. 251-261

Е. стр. 146-158

В элементарном акте участвует одна частица



Допустим, что мономолекулярное превращение возможно для частиц, у которых на внутренних степенях свободы (колебательных, вращательных) сосредоточена энергия, большая, чем некоторое критическое значение $E_{кр}$.

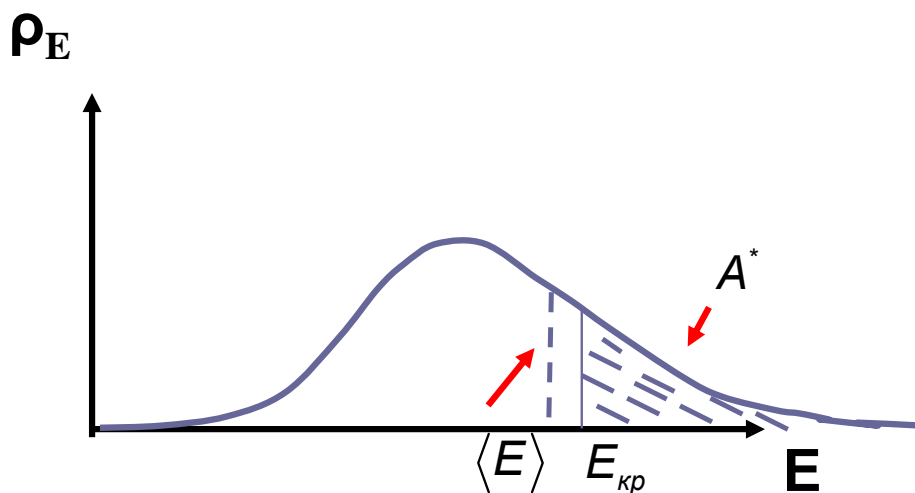


Рис. 1. Возможное распределение частиц A по энергиям. Показано среднее значение энергии $\langle E \rangle$ и критическая энергия $E_{кр}$. Заштрихованная область соответствует доле активных частиц A^* , способных совершить мономолекулярное превращение.

Как видно из рисунка 1, если реагирующие молекулы подчиняются Больцмановскому распределению по энергиям, то должна существовать фракция частиц с $E > E_{кр}$.

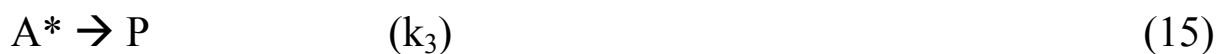
Однако, в ходе реакции активные молекулы будут расходоваться, «выгорать», и реакция остановится. В эксперименте подобного явления не наблюдается. Следовательно, должен существовать механизм восстановления популяции активных частиц.

Было замечено, что мономолекулярные реакции при понижении концентрации реагента и/или общего давления в сосуде изменяют свой порядок.

Это приводит к мысли, что в образовании «активных» частиц A^* важную роль играют бинарные столкновения.

Схема Линдемана.

Мономолекулярное превращение есть результат одновременного протекания трех реакций:



Здесь – M – любая газообразная частица. Можно считать, что мы работаем в условиях, когда A доминирует в газовой смеси, тогда

$$[A] \approx [M]$$

Активные частицы A^* являются промежуточным продуктом, для которого выполняется приближение Боденштейна, поэтому

$$d[A^*]/dt = k_1[A]^2 - k_3[A^*] - k_2[A][A^*] = 0;$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad (16)$$

В результате получаем выражение для скорости реакции

$$r = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} = k_{\text{эфф}} [A] \quad (17)$$

Если реакция рассматривается как мономолекулярный процесс, то надо признать, что эффективная константа скорости должна зависеть от концентрации $[A]$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} \quad (18)$$

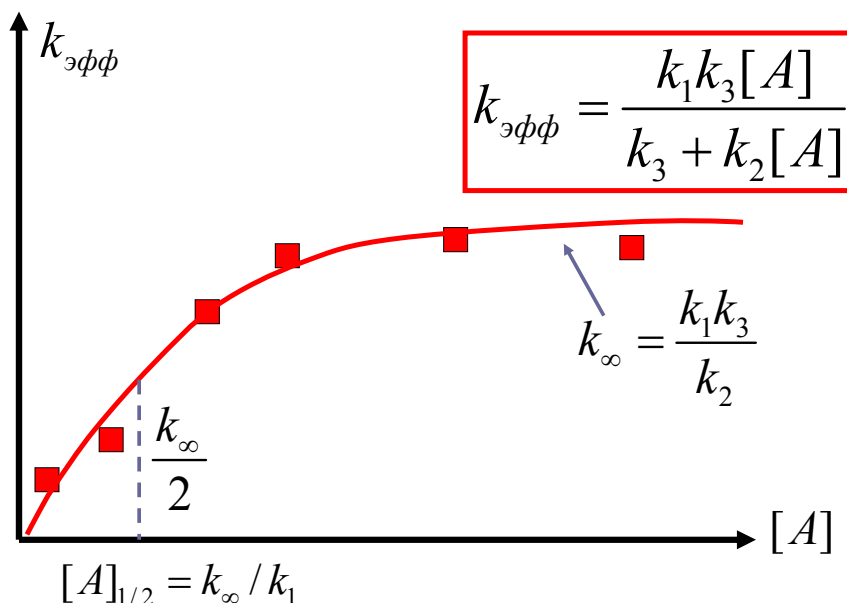


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости мономолекулярной реакции от концентрации реагента А. При концентрации $[A]_{1/2}$ эффективная константа скорости

равна $k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\infty}}{2}$.

При высоком давлении (концентрации) А эффективная константа скорости не зависит от концентрации. Реакция имеет первый порядок.

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 k_1}{k_2} = k_{\infty}, \quad r = k_{\infty} [A], \quad [A] \rightarrow \infty \quad (19)$$

В этом случае концентрация активных частиц определяется константой равновесия реакции активации-дезактивации (13) и (14):

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} \approx \frac{k_1 [A]}{k_2} = K_c [A] \quad (20)$$

При низком давлении (концентрации) А реакция становится чисто бимолекулярной:

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3} = k_1 [A]; \quad r = k_1 [A]^2, \quad [A] \rightarrow 0 \quad (21)$$

Константа k_1 рассматривается, как константа скорости бимолекулярной реакции в ТАС.

Связь эффективной константы скорости с константой скорости при бесконечном давлении и константой скорости k_1 имеет вид

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} = \frac{k_\infty}{\frac{k_\infty}{k_1 [A]} + 1} \quad (22)$$

В обратных координатах величина $\frac{1}{k_{eff}}$ должна линейно зависеть от обратной концентрации

(обратного давления) А:

$$\frac{1}{k_{эфф}} = \frac{1}{k_1} \times \frac{1}{[A]} + \frac{1}{k_\infty} \quad (23)$$

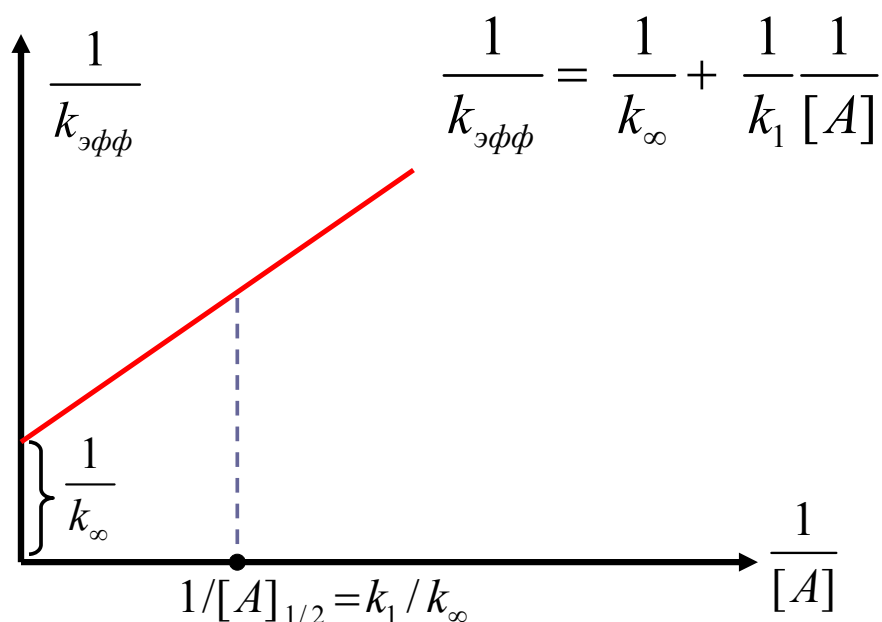


Рис.3. Зависимость $\frac{1}{k_{эфф}}$ от обратной концентрации для схемы Линдемана.

Было введено понятие критического давления, $p_{1/2}$ и, соответственно, критической концентрации $[A]_{\frac{1}{2}}$. При этом давлении (концентрации) эффективная константа скорости равна половине k_{∞} :

$$k_{эфф} = \frac{k_{\infty}}{2} = \frac{k_{\infty}}{\frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} + 1}; \quad \frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} + 1 = 2, \quad \frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} = 1 \quad (24)$$

$$[A]_{\frac{1}{2}} = \frac{k_{\infty}}{k_1}, \quad [A]_{\frac{1}{2}} = \frac{k_3 k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_2}$$

ТАС позволяет рассчитать константу скорости реакции активации (13)

$$k_1 = \frac{1}{2} \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

Видно, что эффективная константа скорости мономолекулярной реакции должна быть меньше теоретической, предсказываемой ТАС для реакции активации :

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} = \frac{k_3}{k_3 + k_2 [A]} \times k_1 [A] < k_1 [A] \quad (25)$$

поскольку

$$\frac{k_3}{k_3 + k_2 [A]} < 1$$

В схеме Линдемана предполагается, что энергии активации реакций (14) и (15) равны нулю. Таким образом, наблюдаемая энергия активации мономолекулярной реакции в схеме Линдемана равна энергии активации реакции (13).

Эффективную константу скорости мономолекулярной реакции можно оценить сверху по уравнению (25) при любой концентрации А.

Экспериментальные данные качественно подтверждают схему Линдемана. Действительно, при понижении давления, во многих мономолекулярных реакциях наблюдается смена порядка с первого на второй. Однако, линейной зависимости в обратных координатах (см. уравнение (23)) не наблюдается. Эффективная константа скорости мономолекулярной реакции значительно выше той, которую предсказывает уравнение (25). Измеренное в эксперименте $k_{эфф}$ оказывается не меньше, а на несколько порядков больше $k_1 [A]$, оцененной по формуле (25).

Для реакции цис-транс-изомеризации бутена экспериментальное значение $[A]_{1/2}$ на восемь порядков ниже величины, рассчитанной по уравнению (24).

Следует признать, что схема Линдемана «занижает» константу скорости реакции (13). Получается, что гораздо больше столкновений, чем мы думаем, приводит к возбуждению молекулы А по реакции (13). При выводе уравнения ТАС предполагалось, что энергия, необходимая для реакционного столкновения, берется из поступательной энергии относительного движения сталкивающихся частиц. По-видимому, необходимая энергия может браться с внутренних степеней свободы, т.е. часть колебательной энергии реагирующей молекулы может тратиться на преодоление активационного барьера. Предложено несколько способов реализации данной идеи.