

Лекция 14

Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

Р. стр. 256-261

Е. стр. 156-158

Попытки сделать количественную оценку константы скорости мономолекулярной реакции в рамках схемы Линдемана закончилась неудачей. Ключевым моментом этой оценки был расчет константы скорости k_1 бимолекулярной активации молекул А (реакция 13, лекция 13) с помощью уравнения Трауца – Льюиса (формула ТАС). Рассчитанное значение k_1 оказалось существенно меньше экспериментального.

В формуле ТАС

$$k_1 = P\pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}} = PZ_0 e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}}$$

доля результативных столкновений, приводящих к активации А, определяется

сомножителем $e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}}$. В этом случае энергия, нужная для активации молекул А, берется из кинетической энергии относительного движения двух частиц А (или частиц М и А, вспомним вывод!).

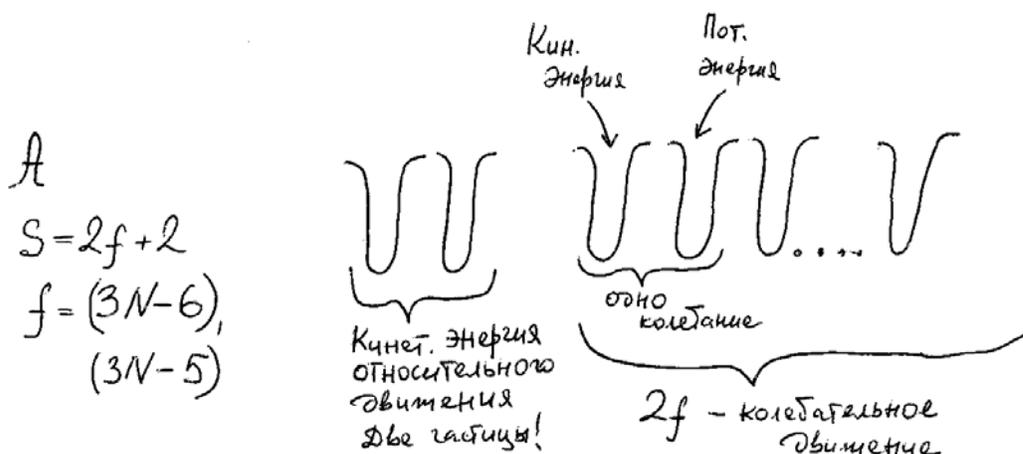
Идея поправки Хиншельвуда в том, что энергия, нужная для активации, может браться еще и с внутренних степеней свободы А.

Допустим, что происходит столкновение двух частиц по первой реакции в схеме Линдемана (реакция 13, лекция 13). Это столкновение будет результативным (образуется частица А*), если сумма энергий относительного поступательного движения и энергий на внутренних степенях свободы А превысит некоторое критическое значение

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_S \geq \epsilon_k$$

Первые два слагаемых в левой части – это кинетические энергии движения двух частиц навстречу друг другу (две степени свободы), остальные $S - 2$ слагаемых – это энергии на различных внутренних степенях свободы А.

Вот, как можно себе представить «источники» (степени свободы), откуда молекула А может брать необходимую энергию возбуждения:



Есть два степени свободы поступательного движения. Это кинетическая энергия относительного движения A и M (или A) вдоль линии центра масс (вспомним вывод уравнения ТАС). Энергия разделена между A и $M(A)$. Энергия колебаний состоит из кинетической и потенциальной части. Поэтому, каждой частоте колебаний соответствуют две степени свободы. Можно оценить общее число степеней свободы, участвующих в процессе активации, величиной $S = 2f + 2$, где f - число колебаний в молекуле A .

В оригинальной работе Хиншельвуд не определял точно, сколько и какие именно степени свободы вносят вклад в активацию.

Для простоты Хиншельвуд предположил, что на всех S степенях свободы существует одинаковое распределение по энергии. Это непрерывное больцмановское распределение по энергии поступательного движения в расчете на одну степень свободы. (Известно, что для колебательных степеней свободы такое распределение не наблюдается!)

Две степени свободы.

Вероятность того, что частица имеет на одной степени свободы энергию в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ равна

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (1)$$

Вероятность того, что на первой степени свободы сосредоточена энергия от ε_1 до $\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$, а на второй - от ε_2 до $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$ равна

$$dw(\varepsilon_1)dw(\varepsilon_2) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} \right) \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT} \right) \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \quad (2)$$

Наложим дополнительное условие

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon \quad (3)$$

и преобразуем уравнение (2) с учетом (3)

$$dw(\varepsilon_1)dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{kT}\right) (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon \quad (4)$$

Проинтегрируем (4) по ε_1 от 0 до ε :

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \left(\int_0^\varepsilon \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1\right) d\varepsilon \quad (5)$$

$$\int_0^\varepsilon \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 = \pi \quad (\text{Табличный интеграл!})$$

и

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (6)$$

Выражение (6) - это вероятность того, что на двух степенях свободы находится энергия от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, причем между двумя степенями свободы она распределена любым из возможных способов.

Определим долю молекул, имеющих суммарную энергию $\varepsilon \geq \varepsilon_K$ на двух степенях свободы.

Нужно проинтегрировать выражение (6) от ε_K до бесконечности:

$$\begin{aligned} w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) &= \int_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = -\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \Big|_{\varepsilon_K}^{\infty} = -0 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

S степеней свободы.

Если энергию $\varepsilon \geq \varepsilon_K$ можно заимствовать с S степеней свободы, то

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{S}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \times \left(\int_0^\varepsilon \dots \int_0^\varepsilon \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon \quad (8)$$

с дополнительным ограничением

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_S = \varepsilon$$

Выражение (8) - это вероятность того, что на S степенях свободы находится энергия от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Интеграл в (8) берется от 0 до ε по всем $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{S-1}$.

Выражение (8) нужно затем проинтегрировать по ε от ε_K до бесконечности. Получим аналог соотношения (7)

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \int_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{S}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \times \left(\int_0^\varepsilon \dots \int_0^\varepsilon \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon \quad (9)$$

Интеграл (9) может быть представлен в виде суммы ряда:

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 1\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1} + \frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 2\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-2} \dots + \frac{1}{\left(\frac{S}{2} - \frac{S}{2}\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2} - \frac{S}{2}} \right) \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \quad (10)$$

В предположении, что $\varepsilon_K \gg kT$ можно ограничиться первым членом ряда

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 1\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) позволяют рассчитать вероятность того, что на S степенях свободы сосредоточена энергия равная или большая ε_K

Если активация в мономолекулярной реакции происходит только за счет кинетической энергии сталкивающихся частиц

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right), \quad S = 2$$

Подобный сомножитель входит в формулу ТАС.

Множители перед экспонентой в уравнениях (10) и (11) – *поправка Хиншельвуда*.

Использование поправки Хиншельвуда в схеме Линдемана позволяет сблизить экспериментальные и расчетные константы скорости k_1 при разумных значениях S .

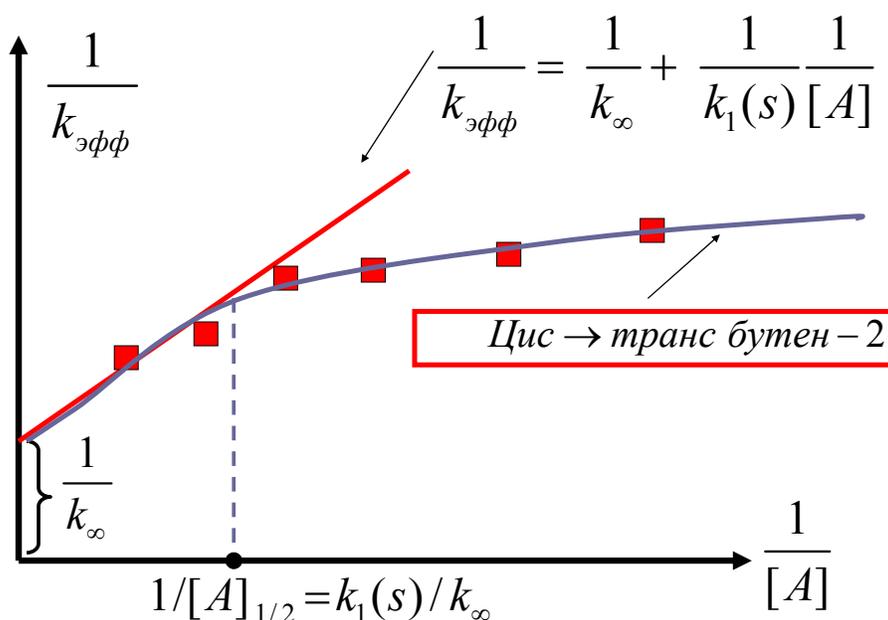


Рис. 1. Зависимость $\frac{1}{k_{эфф}}$ от обратной концентрации для реакции изомеризации бутена-2.

Красная прямая – результат расчета по схеме Линдемана с учетом поправки Хиншельвуда ($S=36$) при расчете k_1 . Синяя линия и красные квадраты – экспериментальные данные.

Введение поправки Хиншельвуда позволило правильно оценить величину $[A]_{1/2}$. Однако,

экспериментальная зависимость $\frac{1}{k_{эфф}} = f\left(\frac{1}{[A]}\right)$ не является линейной.

Обсуждение модели Линдемана-Хиншельвуда-Касселя- Рамспегера Райса.

Мономолекулярная реакция в ТАК.

Е. стр. 218-220

ТАК не предсказывает зависимости константы скорости от давления и перехода в бимолекулярный режим!

Формула ТАК дает для расчета константы скорости мономолекулярной реакции формулу

$$k_{\infty} = k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{пос}^* Q_{вр} Q_{кол}^{\#}}{Q_{пос}^* Q_{вр} Q_{кол}} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (12)$$

k_{∞} - предельная константа скорости в схеме Линдемана.

Возможны упрощения формулы (12).

Если предположить, что структуры активированного комплекса и молекулы – реагента близки, и пренебречь колебательными суммами, получим

$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{E_{\text{TAK}}}{RT}} \quad (13)$$

В этом случае предэкспоненциальный множитель зависит от T и равен $6 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ при 300К. При тысяче градусов он будет равен $2 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$

При высокой температуре получаем

$$Q_i = \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1} \approx \frac{kT}{h\nu_i}$$

$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times \frac{\prod_{i=j+1} \frac{h\nu_i}{kT} (\text{реакт})}{\prod_j \frac{h\nu_j}{kT} (\text{АК})} \times e^{-\frac{E_{\text{TAK}}}{RT}} \quad (14)$$

Можно считать частоты колебаний одинаковыми для реагента и АК. Единственная разница – лишняя сумма по состояниям в знаменателе (т.е. лишняя частота в числителе). Получаем:

$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times \frac{h\nu_i}{kT} \times e^{-\frac{E_{\text{TAK}}}{RT}} = \nu_i \times e^{-\frac{E_{\text{TAK}}}{RT}} \quad (15)$$

В этом случае предэкспонента - величина порядка 10^{14} сек^{-1} и не зависит от температуры.

Полученный результат для предэкспоненциального множителя (порядка $10^{12} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$) находится в неплохом согласии с экспериментом для многих мономолекулярных газовых реакций.

Его используют и для описания мономолекулярных реакций в конденсированных средах.

Связь между энергиями активации

$$E_{\text{TAK}} + RT = E_A,$$

При 1000 К

$$E_{\text{TAK}} + 8,314 \text{ кДж/моль} = E_A$$

Термодинамический вариант ТАК для мономолекулярной реакции приводит к уравнениям

$$k_{\text{mono}} = \frac{kT}{h} K_c^\# = \frac{kT}{h} K_p^\# = \frac{kT}{h} K^\# \quad (16)$$

$$\Delta S_p^\# = \Delta S_c^\# \quad (17)$$

$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta G_T^{\#,0}}{RT}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \quad (18)$$

$$\Delta H_T^{\#,0} + RT = E_A \quad (19)$$

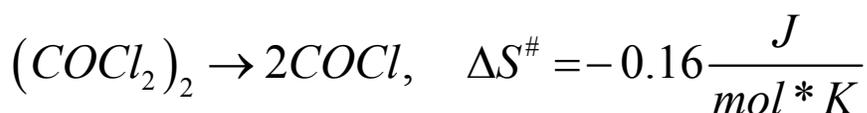
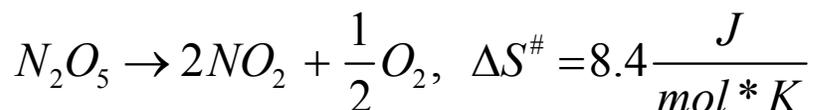
$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta G_T^{\#,0}}{RT}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times e = A e^{-\frac{E_A}{RT}};$$

$$A = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times e$$

(20)

В этом случае нет разницы между $K^\#, K_c^\#, K_p^\#$, между $\Delta S_c^\# = \Delta S_p^\#$.

Изменение энтропии при переходе от реагента к комплексу – как правило, небольшое ± 10 Дж/моль/град.



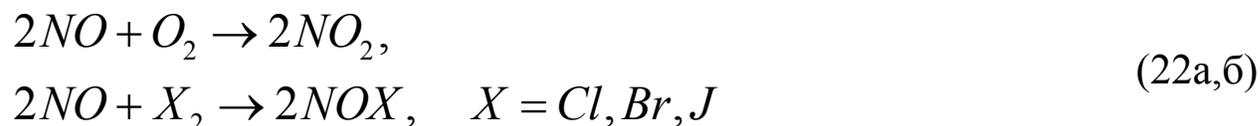
Предэкспоненциальный множитель должен быть порядка 10^{13} сек⁻¹. Стерический фактор близок к единице.

Тримолекулярные реакции и ТАК.

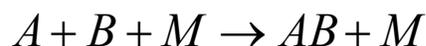
Р. стр. 301-305

Е. стр. 180-183

Известно всего несколько тримолекулярных химических реакции:



К тримолекулярным процессам относятся экзотермические реакции типа



где столкновение с M необходимо для термализации продукта AB .

Истинные тримолекулярные реакции проходят через одно переходное состояние. В них не образуются промежуточные продукты (см. рис.2).

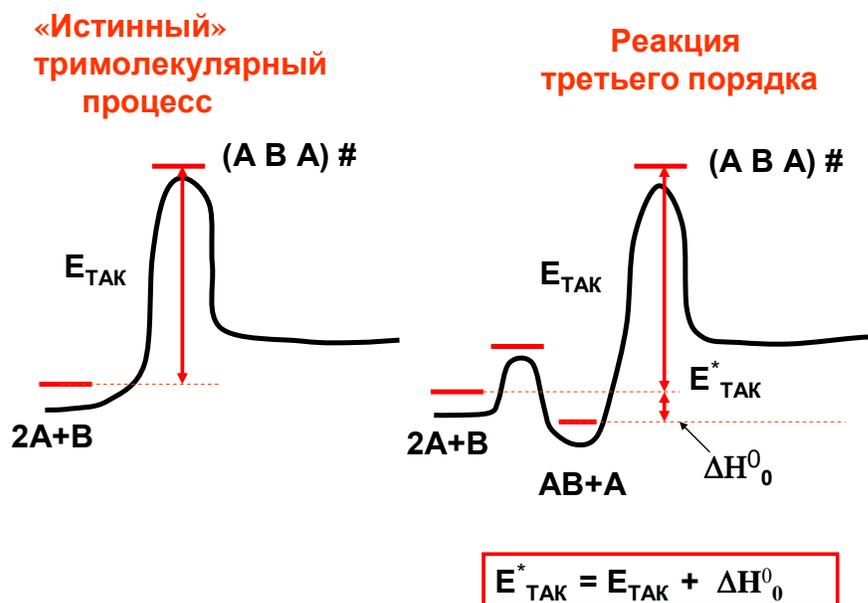
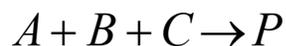


Рис. 2. Путь реакции $2A + B \rightarrow A_2B$. Слева - «истинный» тримолекулярный процесс, в котором нет промежуточных продуктов, и система проходит через одно переходное

состояние $(ABA)^\#$. Справа – реакция третьего порядка, в которой образуется промежуточное соединение AB , и существуют два переходных состояния.

Уравнения ТАК в случае тримолекулярных реакций не требуют каких – либо модернизаций :



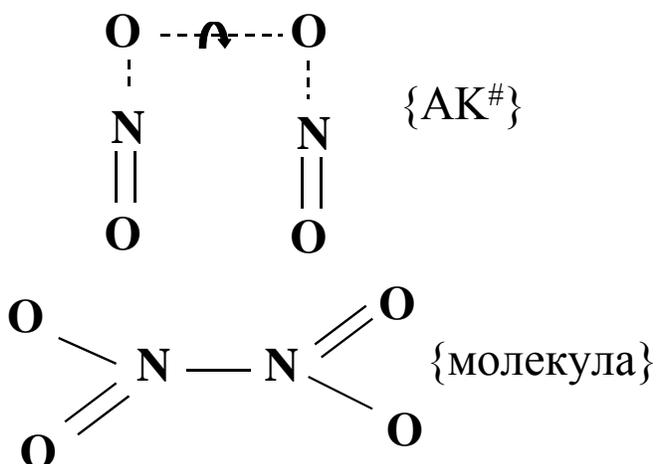
$$k_{tr} = \frac{kT}{h} \frac{Q^\#}{Q_A Q_B Q_C} e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (23)$$

Заметная особенность тримолекулярных химических реакций – падение константы скорости с ростом температуры. ТАК объясняет его уменьшением предэкспоненциального множителя при увеличении температуры. Произведение трех сумм по состоянию в знаменателе растет с ростом температуры быстрее, чем сумма по состояниям в числителе.

В таблице сравниваются экспериментальные константы скорости и расчет ТАК для реакции (22а).

Таблица $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, (дм ⁶ /моль ³ /сек) * 10 ⁻³		
Т, К	k (exp)	k (ТАК)
80	86	42
143	16	20
300	3	7
564	2	3
662	2	3

В качестве структуры активированного комплекса предложено:



У активированного комплекса имеется одна степень свободы внутреннего вращения вокруг связи O-O, поэтому

$$A \sim \frac{T \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{1}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T \times T \times T} = \frac{1}{T^3} \quad (24)$$

В знаменателе учтены поступательные суммы по состояниям трех молекул и вращательные суммы трех линейных молекул.

Подробное обсуждение расчета константы скорости реакции (22a) методом ТАК.

Сравнение экспериментальной константы скорости с рассчитанной показывает, что совпадение левой и правой части будет при $E_{\text{ТАК}} \approx 0$.

Используя термодинамический вариант ТАК, можно записать

$$k_{\text{tri}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} \left(\frac{RT}{p=1\text{bar}} \right)^2 \left\{ \frac{dm^6}{s \times mol^2} \right\}$$

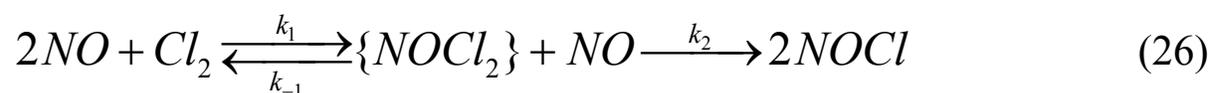
$$\Delta S_p^\ddagger = \Delta S_c^\ddagger + 2R \ln \left(\frac{p=1\text{bar}}{RT \times c = 1 \frac{mol}{dm^3}} \right) \quad (25)$$

Для тримолекулярной реакции $\Delta S_p^\#$ может быть сильно отрицательной (до - 300 Дж/моль/К). Это приведет к низкому значению стерического фактора в тримолекулярных реакциях

$$P \sim e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}}$$

Тримолекулярные реакции и ТАС.

С точки зрения ТАС тримолекулярная реакция – это последовательность двух событий. Сначала две частицы образуют реакционный комплекс, а затем с ним сталкивается третья частица. Например,



На первой стадии устанавливается квазиравновесие

$$r = k_{eff} [NO]^2 [Cl_2] = k_2 K_c [NO]^2 [Cl_2], \quad (27)$$

$$k_{eff} = k_2 K_c$$

Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости включает в себя температурные зависимости константы скорости бимолекулярной реакции и константы равновесия

$$\frac{d \ln k_{eff}}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{d \ln k_2}{dT} \quad (28)$$

В этом случае может наблюдаться падение наблюдаемой константы скорости с ростом температуры:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} < 0, \left| \frac{d \ln K_c}{dT} \right| > \frac{d \ln k_2}{dT} \rightarrow \quad (29)$$

$$\frac{d \ln k_{eff}}{dT} < 0$$