

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра физической химии

А.А. Кубасов

Химическая кинетика и катализ.

Часть 2.

Теоретические основы химической кинетики

Допущено

Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов
химических факультетов университетов, обучающихся
по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 - Химия

Москва 2005 г.

Рецензент:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник А.Н. Пряхин

Под редакцией академика РАН, профессора В. В. Лунина

Утверждено кафедрой физической химии

Химического факультета МГУ

Предисловие

Настоящее учебное пособие является второй частью учебного пособия по программе дисциплины «Физическая химия. Кинетика и катализ».

В основу издания положено содержание лекций, читаемых автором в течение многих лет на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова студентам специализированной 410 группы «Высокомолекулярные соединения», а также материал, используемый автором при проведении семинаров (по физической химии - для студентов специализированной физико-химической 311 группы, и по математическим методам в химии – для студентов специализированной 413 группы химиков - вычислителей). Отдельные разделы использованы в спецкурсе для дипломников 414 группы.

Настоящий выпуск содержит материал по разделу *«Теоретические Основы Химической Кинетики»*.

Изложены основные понятия и постулаты кинетической теории газов, теория активных соударений и ее современное состояние, теория активированного комплекса и свойства поверхности потенциальной энергии, особенности теоретического рассмотрения мономолекулярных реакций (теория РРКМ), тримолекулярных реакций и реакций в растворах. Материал выпусков данного учебного пособия несколько шире читаемого автором лекционного курса и предназначен для более подробного изучения отдельных ключевых вопросов физической химии.

Автор глубоко благодарен проф. Н.Ф. Степанову, с которым неоднократно обсуждались различные вопросы представляемого материала и особенно теории активированного комплекса, расчета и свойств поверхности потенциальной энергии, а также проф. Б.В. Романовскому и доц. Л.Е. Китаеву за ценные замечания при обсуждении отдельных вопросов курса.

Автор благодарен м. н. с. Е.Я. Ермаковой, помощь которой при редактировании и оформлении текста сделала возможной подготовку книги к изданию.

Особая признательность автора студентам 311, 410, 413 и 414 групп химического факультета МГУ, работавшим с книгой в ее электронном варианте и сделавшим ряд очень полезных замечаний и дополнений.

Автор был бы признателен за предложения от читателей, направленные на совершенствование учебного материала.

Автор был бы признателен за предложения от читателей, направленные на совершенствование учебного материала.

Глава 1. Общие положения.

- Химическая кинетика как наука решает три основных вопроса:
- описание поведения системы при протекании химического превращения во времени (феноменологическая кинетика),
- расчет константы скорости и энергии активации простой реакции (теоретическая кинетика, химическая физика) и
- описание поведения реагирующей системы в условиях тепло – и массопереноса (макрокинетика).

Основная задача современной теоретической кинетики – расчет константы скорости и энергии активации химической реакции по свойствам реагирующих молекул. Этот раздел тесно связан с различными разделами строения вещества и молекул, прежде всего с квантовой химией, и со статистической термодинамикой, как правило, с использованием классической функции распределения Максвелла-Больцмана, классическая модель.

Примечание. В данном разделе принимаем, что в ходе превращения объем реакционного пространства не меняется и скорость реакции можно определять как изменение концентрации.

Вспомним те положения кинетической теории газов, на основании которых были построены первые теории химической кинетики и которые используются для обоснования некоторых допущений в более современных.

В кинетической теории газов в ее классическом варианте используют модели:

1. Рассматривают газ идеальных частиц, не взаимодействующих между собой и не имеющих размер. Очевидно, что допущение справедливо при малых давлениях и высоких температурах.
2. Молекулы представляют в виде жестких сфер, имеющих строго заданный диаметр и способных только к упругим соударениям. Модель явно не

применима к плотным газам.

3. Допускается наличие сил притяжения между жесткими сферическими молекулами. Расстояние наибольшего сближения молекул определяется их средним диаметром, притяжение описывается потенциалом типа Сезерленда.

4. В дополнение к предыдущей модели допускается возможность отталкивания частиц. Для расчетов используют какой-либо из потенциалов межмолекулярного взаимодействия (чаще всего это потенциал Леннарда-Джонса (рис. 1)). Силы, действующие между молекулами, при использовании потенциала типа Леннарда-Джонса определяются по следующей формуле: $F(r) = -\frac{a}{r^7} + \frac{b}{r^{13}}$, где a и b – некие параметры, r – расстояние между молекулами. (Степени не обязательно равны 7 и 13).

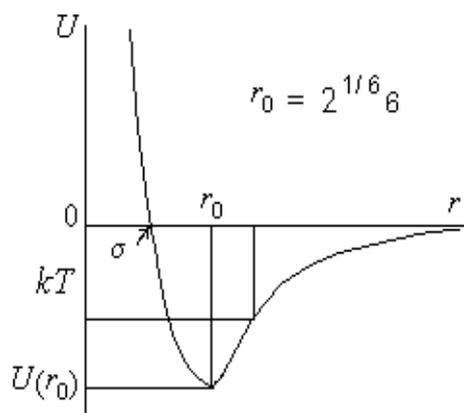


рис. 1

пользовании потенциала типа Леннарда-Джонса определяются по следующей формуле: $F(r) = -\frac{a}{r^7} + \frac{b}{r^{13}}$, где a и b – некие параметры, r – расстояние между молекулами. (Степени не обязательно равны 7 и 13).

Первое слагаемое характеризует силы притяжения, второе – отталкивания. Сила взаимодействия между молекулами равна производной потенциальной энергии по расстоянию: $F(r) = -dU / dr$ и потенциал определяют как

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где σ (газокинетический диаметр) – расстояние,

при котором ветвь отталкивания пересекает ось r при нуле потенциала (ноль при $r \rightarrow \infty$ соответствует диссоциации молекулы), $\varepsilon = U(r_0)$ – глубина потенциальной ямы. При $r = r_0$ потенциальная кривая имеет минимум. Введение такого потенциала усложняет решение задачи, поэтому часто используют более простое приближение, упрощающее интегрирование (см п.5).

5. Модель прямоугольной потенциальной ямы. Допускают, что энергия

притяжения на расстоянии от ∞ до стенки ямы, r_0 , равна нулю. На дне ямы, в интервале $r_r < r < r_0$ она равна $U(r) = U_0$, а после этого (r_r) энергия отталкивания становится бесконечной величиной.

Рассмотрим поведение частиц "идеального" газа (отсутствуют взаимодействия, но молекулы имеют определенные размеры). В основе выводов лежит закон Больцмана распределения молекул по энергиям, известный из статистической термодинамики и выведенный для системы с полной энергией E и постоянным объемом V :

$$dN_i = N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}, \text{ где } g_i - \text{ вырожденность состояния с}$$

энергией ε_i (число состояний с одинаковой энергией ε_i), $\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ – сумма по состояниям. Полная энергия $E = \sum \varepsilon_i dN$, где dN – доля молекул, обладающих энергией ε_i при температуре T . Частица идеального газа обладает одним видом энергии – энергией поступательного движения, которая по координате x равна:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad \text{где } \dot{x} = \frac{dx}{dt}.$$

Тогда статистический вес состояния или его вырожденность на отрезке h

(длина элементарной ячейки) определим как: $g_i = \frac{m dx dx}{h}$. Доля молекул с ко-

ординатами $(x, x + dx)$ и скоростями $(\dot{x}, \dot{x} + d\dot{x})$ будет равна

$$\frac{dN}{N} = A \frac{m \cdot d\dot{x} \cdot dx}{h} e^{-\frac{m \dot{x}^2}{2kt}}. \text{ Коэффициент пропорциональности, } A, \text{ можно опреде-}$$

лить, интегрируя полученное выражение по скорости от $-\infty$ до $+\infty$ (не строго, но не вносит большой ошибки) и по отрезку координаты от нуля до a . Здесь A – обратная величина поступательной суммы по состояниям для одной степени

свободы: $A = \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2} a}$. Подставляя это выражение в формулу, получим

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mx^2}{2kT}} dx.$$

График функции приведен на рис. 2. Видно, что наиболее вероятная скорость по направлению равна нулю, что и понятно, поскольку исходя из нуля значения координаты v движение возможно по обоим направлениям. Пользуясь определением среднего, найдем среднюю скорость движения по направлению:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x dN}{N} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad (\text{величину,}$$

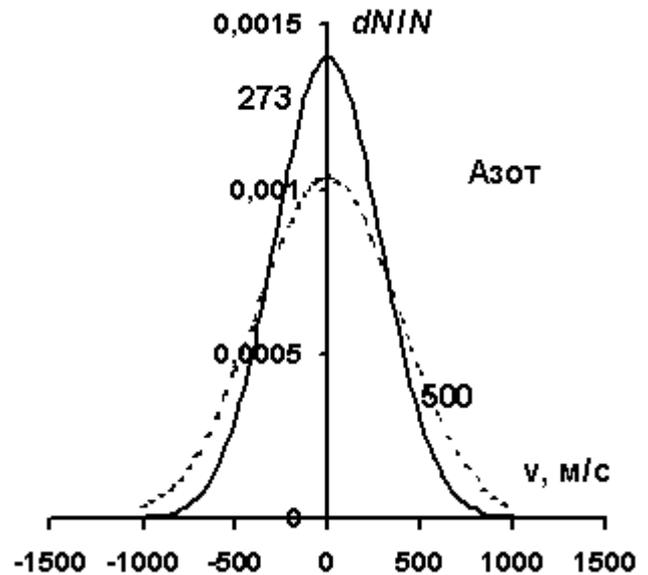


рис. 2

используемую в теории активирован-

ного комплекса) и среднее квадрата скорости по направлению **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..** Тогда средняя энергия движения по направлению будет равна **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..**

Отсюда следует, что энергия относительного движения двух частиц будет равна kT . Рассмотрим движение частиц по всем направлениям, т.е. трехмерное.

$$\text{Тогда } \frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dx dy dz, \quad \text{где } c^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{или}$$

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc.$$

Эта формула выражает закон Максвелла распределения молекул по скоростям (рис. 3).

График функции имеет максимум, положение которого (наиболее вероятная скорость) вычисляется из равенства нулю производной dN/N по c :

$$c_{\text{наиб.вер}} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}, \text{ средняя скорость}$$

будет равна $\bar{c} = \frac{3kT}{m}$, а среднее квадрата

скорости $\bar{c}^2 = \frac{3kT}{m}$. Тогда среднеквадра-

тичная скорость определится как: $\left(\bar{c}^2\right)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$, а отношение трех выражений есть 1 : 1,128 : 1,224.

Средняя скорость относительного движения понадобится нам в теории активных соударений, а средняя квадратичная скорость используется для расчета давления и энергии газа: $pV = RT = \frac{1}{3}N_o m \bar{c}^2$, $E = \frac{1}{2}N_o m \bar{c}^2 = \frac{3}{2}RT$.

Вероятность того, что абсолютная величина скорости лежит в интервале $c_1 - c_2$ определяется функцией:

$$W(c_1, c_2) = \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) c^2 dc = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp(-t^2) t^2 dt, x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} c.$$

Здесь $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp(-t^2) dt$ – функция ошибок. На границах интервала изменения x : $erf(0) = 0$, $erf(\infty) = 1$. При $x \ll 1$ разложение экспоненты в ряд дает

$$\text{формулу } erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \left(1 - \frac{x^2}{3} + \frac{x^5}{215} \dots\right), \text{ а при } x \gg 1 \text{ } erf(x) \approx 1 - \frac{\exp(-x^2)}{x\sqrt{\pi}}.$$

Экспериментальное подтверждение распределения Максвелла-Больцмана (1955). Вылетающие через отверстие молекулы газа (рис. 4) имеют

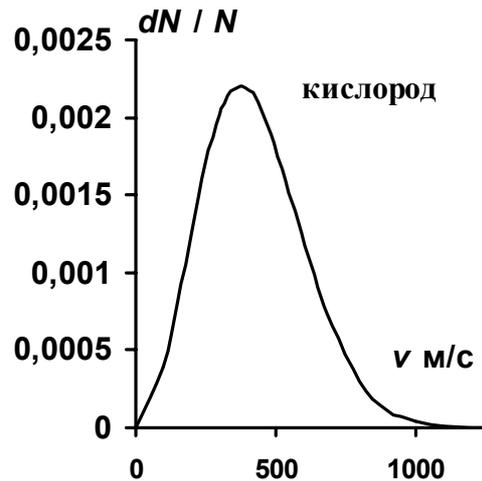


рис. 3

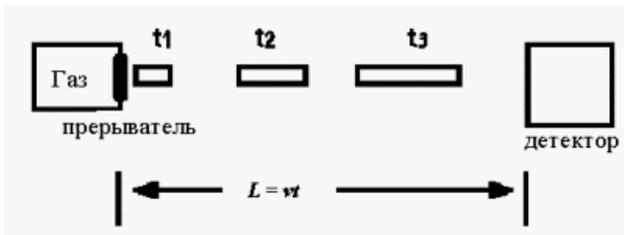


рис. 4

разную скорость (распределение по скоростям определяют измерением доплеровского сдвига спектральных линий).

Распределение времени попадания на детектор, $q(t)$, связано с распределением по скорости, $h(v)$: $q(t)dt = h(v)dv$. Длина пути есть $L = vt$. Используя

дельта функцию Дирака, отсюда получаем: $\int_0^{\infty} dv h(v) \delta(v - L/t) = h(L/t)$. Т.е. изме-

рение $q(t)$ позволяет определить функцию h по соотношению:

$h(L/t) = q(t) \left| \frac{dt}{dv} \right| = q(t) t^2 / L$. Поток получаем умножением амплитуды распре-

ления времени прибытия на детектор, t , на фактор t^2 / L .

Глава 2. Расчет числа соударений.

Параграф 1. Число двойных соударений.

Теперь можно решить задачу по расчету числа соударений молекул A с молекулами B в газе. Примем модель жестких сфер с диаметром d (рис. 5). Будем считать, что молекулы A – движутся, а B неподвижны. Задача относительного движения двух частиц в классической механике сводится к задаче о движении одной частицы, скорость которой зависит от приведенной массы. Положим, что скорость молекул A равна средней величине скорости.

Соударением будем считать сближение молекул на расстояние, равное или меньшее полусумме их диаметров. За единицу времени комплекс AB (сечение радиусом

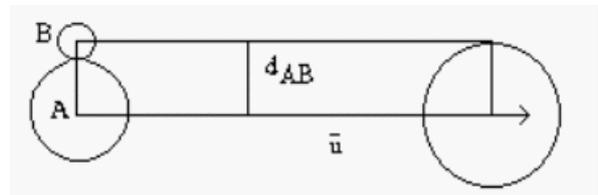


рис. 5

$d_{AB} = (d_A + d_B)/2$) пройдет путь равный относительной скорости движения. Общее число соударений A и B будет равно произведению этого объема на число

молекул B в единице объема: $z = \pi d_{AB}^2 \bar{u} n_B$, где $\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$ – средняя относи-

тельная скорость движения двух молекул, а $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ – приведенная масса.

В расчетах часто используют понятие сечения соударения: $\sigma = \pi d^2$.

Таким образом, число соударений молекулы A со всеми B в единицу времени можно рассчитать по формуле:

$$z = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} n_B = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right) \right\}^{1/2} n_B.$$

Подстановка значений дает для молекулы кислорода $6,32 \cdot 10^9$ соударений в секунду при стандартных условиях. По этой формуле можно рассчитать среднее время между соударениями как величину, обратную z ($\tau = 1/z$), и равную примерно 10^{-10} с и длину свободного пробега молекулы A - λ :

$$\lambda = \frac{\bar{u}_A \mu^{1/2}}{d_{AB}^2 n_B (8\pi kT)^{1/2}} = \frac{1}{\pi d_{AB}^2 n_B \sqrt{\left(1 + \frac{M_A}{M_B}\right)}}.$$

Для столкновений молекулы с другими молекулами того же сорта получим: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_A^2 n_A}$. (Иногда множитель $1/\sqrt{2}$ не учитывают).

В смеси газов полное число соударений молекул A и B будет рассчитываться следующим образом:

$$Z_{AB \text{ полн}} = d_{AB}^2 \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} N_A N_B + \frac{d_A^2}{2} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{2}{M_A}\right)} N_A^2 + \frac{d_B^2}{2} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{2}{M_B}\right)} N_B^2 = Z_{AB} + Z_{AA} + Z_{BB}$$

Первое слагаемое соответствует соударениям разных молекул, второе и третье – одинаковых. Множитель $1/2$ введен для того, чтобы не учитывать соударения одинаковых молекул 2 раза. Важно отметить, что наряду с соударениями, которые могут привести к превращению, происходит практически равное им по величине количество соударений одинаковых молекул, способствующих восстановлению статистически равновесного распределения поступательной энергии.

При комнатной температуре и давлении 10^{-3} мм.рт.ст. длина свободного пробега молекул кислорода равна 5,3см. Т.е. при низких давлениях длина свободного пробега будет соизмерима с размерами сосуда и придется учитывать удары о стенку. Скорость ударов о стенку равна скорости по направлению, умноженной на концентрацию частиц в газе: $z_w = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$ и, используя $p = nkT$,

получим $z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$. Эта формула Герца-Кнудсена позволяет рассчитать

число ударов молекулы газа в 1с со стенкой площадью 1см^2 , и часто использу-

ется в адсорбции для вычисления адсорбционного коэффициента.

Полное число соударений молекулы A со всеми другими будет суммой 1-го и 2-го слагаемых, деленной на N_A . Длину свободного пробега в смеси газов получаем делением средней скорости движения на число соударений:

$$\lambda = \frac{\sqrt{8kT/\pi M_A}}{Z_{AB} + 2Z_{AA}} = \frac{1}{\pi d_{AB}^2 (\sqrt{1 + M_A/M_B}) N_B + \sqrt{2} \pi d_A^2 N_A}.$$

Здесь учитывается, что соударение $A - A$ отражает движение двух молекул, и поэтому Z_{AA} должно быть удвоено.

В результате расчетов получено, что время между соударениями примерно 10^{-10} с. Если принять, на основании анализа уравнения Леннард-Джонса, что взаимодействия происходит только между молекулами, расстояние между которыми $\approx 1 \text{ \AA}$ или менее, то время соударения составит 10^{-13} с (деление пути на скорость движения). Значение расстояния 1 \AA оценивается как разность r_0 и величины r , при которой потенциальная энергия взаимодействия становится равной kT . Т.е. между актами соударения молекула живет достаточно долго, ее свойства не зависят от присутствия других частиц (статистическая независимость) и распределение энергии между внутренними степенями свободы успевает восстановиться. (Для установления статистического равновесия требуется порядка 100 вращений или колебаний, характерное время которых 10^{-13} с). Но поступательная энергия перераспределяется только в соударениях.

Выражение для z позволяет рассчитать число соударений одной молекулы A с молекулами B . Чтобы вычислить полное значение двойных соударений, этих молекул надо умножить z на число молекул A :

$$Z_{AB} = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} n_A n_B. \text{ Для одинаковых молекул } Z_{AB} \text{ надо по-}$$

делить на 2, поскольку соударения $A(1)$ с $A(2)$ и $A(2)$ с $A(1)$ одинаковы

$$Z = 2d^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M} \right\}^{1/2} n^2. \text{ Размерность } Z = \{1/(\text{объем} \cdot \text{время})\}. \text{ Используем Дж} =$$

кг·м²/с². Для O₂ при стандартных условиях Z равно 1,29·10⁸ моль/л.с. В расчетах диаметр молекулы принят 3,61Å.

Параграф 2. Число тройных соударений.

На основе кинетической теории газов при некоторых дополнительных допущениях можно вычислить и число тройных соударений. Если представить двойное соударение молекул как соприкосновение двух твердых сфер, то пришлось бы согласиться с тем, что такое соударение протекает почти мгновенно и вероятность одновременного соударения трех частиц практически равна нулю. Для решения задачи о тройном соударении Толмен ввел представление о том, что молекулы при соударении находятся в состоянии столкновения на некотором, небольшом расстоянии между их жесткими сферами (рис. 6) (δ – толщина шарового слоя).

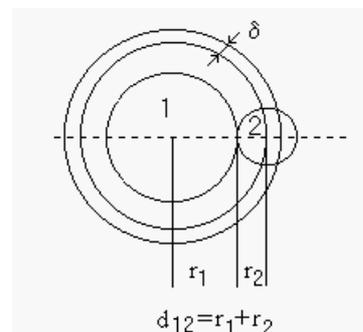


рис. 6

Основанием для таких рассуждений является следующее рассуждение. Если энергия взаимодействия, определяемая по формуле зависимости потенциала от межмолекулярного расстояния, превышает значение тепловой энергии kT , то на расстоянии, отличном от равновесного на величину δ , молекулы еще взаимодействуют друг с другом. Т.е. предполагается, что пока центр второй молекулы находится в объеме такого шарового слоя, молекулы находятся в

состоянии соударения, время которого равно: $\tau = \delta \left(\frac{2\pi\mu}{kT} \right)^{1/2}$, $1/\tau$ – вероятность

разрушения комплекса в 1с. Для нейтральных молекул, для которых применим потенциал взаимодействия Леннард-Джонса, обычно толщина δ примерно равна 1Å. Для ионов в газовой фазе, где взаимодействие определяется кулоновскими силами, при комнатной температуре это расстояние будет составлять примерно 550Å.

При выводе этого уравнения мы используем понятие скорости по направ-

лению. Объем шарового слоя около одного комплекса очевидно равен $4\pi d_{12}^2 \delta$. Для n_1 молекул общий объем шарового слоя $4\pi d_{12}^2 \delta n_1$. Это будет вероятность пребывания молекулы 2-го типа около молекулы 1-го (вероятность столкновения). Одновременно будет существовать $4\pi d_{12}^2 \delta n_1 n_2$ двойных комплексов. Аналогично найдем вероятность столкновения молекул 2-го и 3-го типов: $4\pi d_{23}^2 \delta n_3$. Число тройных комплексов, равное произведению этой вероятности на число двойных комплексов, будет равно: $4\pi d_{12}^2 \delta n_1 n_2 \cdot 4\pi d_{23}^2 \delta n_3 = 16\pi^2 d_{12}^2 d_{23}^2 \delta^2 n_1 n_2 n_3$. Тройной комплекс разрушается при разрушении любой составляющей его пары, и вероятность разрушения равна сумме вероятностей

разрушения для каждой пары: $\frac{1}{\tau_{123}} = \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi\mu_{12}} \right)^{1/2} + \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi\mu_{23}} \right)^{1/2}$. Число об-

разующихся комплексов при равновесии равно числу разрушающихся и, умножая число тройных комплексов на вероятность их распада, получим число

тройных соударений: $Z_{123} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2} d_{12}^2 d_{23}^2 \delta (kT)^{1/2} \left\{ \frac{1}{\mu_{12}^{1/2}} + \frac{1}{\mu_{23}^{1/2}} \right\} n_1 n_2 n_3$. Раз-

мерность Z_0 {1/см³с}. Для молекулы массой 30, диаметром 3Å при 300К получаем Z_0 равное $4,15 \cdot 10^{-32}$ см⁶ молекула⁻²с⁻¹ или $1,49 \cdot 10^{10}$ л² моль⁻²с⁻¹, что существенно меньше числа двойных соударений.

Сравним теперь результаты расчета числа соударений и опытные данные Боденштейна по разложению HI. При 556К и концентрации 1 моль/л им получена величина скорости $4 \cdot 10^{11}$ см⁻³с⁻¹. Предположим, что разложение молекулы происходит при каждом соударении. Поскольку разлагаются две молекулы, то скорость должна быть равной 2Z. Примем диаметр молекулы 3,5Å. Тогда расчет скорости дает величину $1,19 \cdot 10^{29}$ см⁻³с⁻¹, т.е. примерно на 18 порядков больше. Очевидно, что представление о том, что при каждом соударении про-

исходит химическая реакция, достаточно примитивно – не учитываются необходимость определенной ориентации молекул для протекания реакции и выполнения условия оптимального распределения энергии в промежуточном соединении, квантовые препятствия, о которых будем говорить ниже. Не успеет восстановиться статистически равновесное распределение поступательной составляющей энергии. Не получим и совпадения с опытными фактами в том, что реакции ускоряются с ростом температуры гораздо быстрее, чем может увеличиваться число соударений [$Z = f(T)^{1/2}$].

Параграф 3. Расчет числа энергетически активных соударений.

Из формальной кинетики нам известен закон Аррениуса – экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры. Форма уравнения, отражающего эту зависимость, предполагает, что превращения претерпевают молекулы, имеющие энергию большую или равную определенному значению – энергии активации. Попробуем рассчитать число соударений, если будем принимать во внимание только те из них, энергия которых равна или больше определенной величины. При соударении двух молекул, считая одну из них неподвижной, и что только кинетическая энергия определяет образование активных частиц, можно записать для энергии вдоль линии, соединяющей центры молекул, через составляющие скорости по этой линии формулу из двух квадратичных слагаемых: $E = \frac{m_A(v_A')^2}{2} + \frac{m_B(v_B')^2}{2}$. Закон распределения для доли частиц, имеющих двумерную скорость в интервале от c до $c + \delta c$ по всем направлениям,

будет иметь вид: $\frac{dN}{N} = \frac{m}{kT} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} cdc$. Вспомним, что $\varepsilon = \frac{mc^2}{2}$, тогда

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon, \text{ т.е. получили долю молекул, энергия которых лежит в малом}$$

интервале. Интегрируем от определенного значения энергии до ∞ : $N_{\varepsilon} = Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$

или $N_E = Ne^{-\frac{E}{RT}}$. При $E = 84$ кДж/моль и 289К экспонента равна $2,14 \cdot 10^{-15}$.

Анализ этой формулы позволяет сделать ряд важных выводов:

- доля молекул с энергией большей или равной определенному значению задается бoльцмановским множителем, т.е. общее число соударения надо умножить на $\exp(-E/RT)$,
- между активными соударениями происходит много неактивных, и, вследствие этого, успеваеt восстанавливаться распределение Максвелла-Больцмана молекул по значению поступательной энергии.

Таким образом, химическое превращение в таких условиях можно рассматривать как взаимодействие частиц, распределение различных видов энергии в которых описывается статистической термодинамикой и определяется температурой системы.

Такой вид распределения справедлив для любого случая, когда энергия задается двумя квадратичными слагаемыми. Например, для колебаний в молекулах в приближении гармонического осциллятора энергия выражается через два квадратичных слагаемых: $\varepsilon_{\text{колеб.}} = U(q) + T = \frac{1}{2}K_c q^2 + \frac{1}{2}\mu q^2$, где $U(q)$ – потенциальная энергия, T – энергия движения атомов, K_c – квазиупругая постоянная, q – отклонение от положения равновесия, μ – приведенная масса.

Основной вывод из этой формулы состоит в том, что экспериментально полученное число соударений с энергией большей или равной определенному значению будет много меньше, чем дает предыдущий расчет.

Рассмотрим теперь случай, когда в активации может участвовать и энергия колебаний. Пусть в молекуле есть s степеней свободы, и энергия каждой может быть записана двумя квадратичными слагаемыми (движение частицы относительно другой и их взаимодействие). Впервые этот вывод был сделан

Хиншельвудом при рассмотрении кинетики мономолекулярных реакций.

Вероятность того, что энергия степени свободы при $\varepsilon_i \ll kT$ лежит в определенном узком интервале $\varepsilon_i \leftrightarrow \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$. в соответствии с классической моделью выразится следующим образом: $p(\varepsilon_i) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} d\varepsilon_i$. Вероятность сосредоточения на s степенях свободы определенных значений энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_s$, также лежащих в этом интервале, будет выглядеть так:

$p(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_s) = \frac{1}{(kT)^s} e^{-\frac{\sum \varepsilon_i}{kT}} d\varepsilon_1, d\varepsilon_2, \dots, d\varepsilon_s$. Вероятность того, что энергия молекулы лежит в определенном узком интервале будет $s-1$ кратный интеграл:

$P(\varepsilon) = (1/kT)^s \iint_{\varepsilon \leq \sum \varepsilon_i \leq \varepsilon + d\varepsilon} e^{-\sum \varepsilon_i / kT} d\varepsilon_1, d\varepsilon_2, \dots, d\varepsilon_s$. После интегрирования (кратный интеграл от 0 до E равен $E^s/s!$) получаем: $P(\varepsilon) = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1} e^{-\varepsilon/kT} d(\varepsilon/kT)$.

Вычисление числа активных соударений (интегрируем $P(\varepsilon)$ от значения ε_0 до бесконечности и умножаем на Z) в таком случае дает формулу:

$Z_E = Z \left[\frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} + \frac{(E/RT)^{s-2}}{(s-2)!} + \dots + 1 \right] e^{-E/RT}$. Если число степеней свободы

равно 1 (только поступательное движение), то, поскольку факториал нуля равен 1, получим результат, выведенный первоначально.

Поскольку энергия активации химических реакций обычно много больше kT , Хиншельвуд ввел следующее упрощение: при $E \gg RT$ отношение первого

слагаемого ряда ко второму будет равно $\frac{E}{RT(s-1)} \gg 1$, второго к третьему -

$\frac{E}{RT(s-2)} \gg 1$ и т.д. И тогда, отбросив все слагаемые кроме первого, имеем:

$$Z_E = Z \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-E/RT}. \text{ Отметим, что расчеты проведены при заданном}$$

распределении энергии по степеням свободы.

При вычислениях по этой формуле число соударений с энергией E заметно возрастает даже при не очень больших значениях s . Так, при 300К, энергии 88кДж/моль и $s = 3$ число соударений возрастает в 620 раз, а при $s = 4$ – в 7269 раз, т.е. становится больше на порядок. Очевидно, что при увеличении числа осцилляторов доля неактивных соударений будет уменьшаться, и предположение о выполнимости статистически равновесного распределения энергии уже становится не совсем строгим. Но при больших величинах энергии активации условие статистического равновесия будет выполняться.

Таким образом, на основании простых моделей мы получаем возможность вычислять число соударений молекул в газе при заданной температуре и концентрации.

Для этого необходимо знать массу молекул, что просто, и диаметр. В приближении жестких сфер диаметр молекулы можно оценить:

- по коэффициентам уравнения Ван-дер-Ваальса (коэффициент b равен учетверенному объему молекул и $b = \frac{2}{3} \pi d^3 N_A$, или $b = \frac{V_k}{3} = \frac{RT_k}{8p_k}$);
- по параметрам потенциала Леннард-Джонса;
- расчетами Бриглеб-Стюартовских моделей молекул;
- по физическим свойствам газов: теплопроводности, диффузии, вязкости, зависящим от размеров молекул. Так, свободный пробег молекул связан с вязкостью газа формулой: $\eta = \frac{1}{3} \bar{c} \rho \lambda$, где η – вязкость газа, \bar{c} – средняя скорость движения молекул, ρ – плотность газа, λ – длина свободного пробега. Зная значение λ , можно рассчитать интересующий нас диаметр молекулы. Аналогичным образом его значение можно получить из уравнения, связывающего диаметр молекулы с плотностью конденса-

рованной фазы, предполагая плотную упаковку шаров: $r = \sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}}{8} \frac{M}{\rho N_A}}$;

- по спектральным данным, но определенный таким методом диаметр молекулы, при подстановке в формулы для расчета числа соударений обычно умножают на 1,5.

Теперь можно сформулировать простейший вариант кинетической теории расчета константы скорости химических реакций – теорию активных соударений, в которой расчет значения константы скорости химической реакции проводится с использованием кинетической теории газов, позволяющей рассчитывать число соударений частиц при заданной температуре. Частицы представляются как жесткие сферы, испытывающие притяжение, а химическое взаимодействие происходит при их непосредственном контакте. Важным является представление о том, что при соударении к реакции приводят только те, в которых частицы обладают избытком энергии по сравнению со средним значением при заданной температуре – введение понятия «энергия активации». При рассмотрении основных положений теории следует учесть, что она первой и была создана примерно 100 лет назад, когда не были сформулированы квантовые подходы к анализу атомно-молекулярных систем. Однако основные представления о характере взаимодействия молекул, заложенные в теорию активных соударений, используются в последующих теоретических построениях при описании динамики элементарного акта химической реакции.

Глава 3. Теория активных соударений (ТАС).

Параграф 1. Основные положения.

Очевидна идея о том, что химическое превращение происходит при соприкосновении молекул, поскольку самопроизвольный распад молекул может быть только исключением. Предполагается, что скорость реакции равна числу соударений с энергией, не меньшей энергии активации. Тем самым, мы считаем, что протекание превращения не нарушает статистического равновесного распределения молекул по энергиям. Это справедливо только в том случае, когда скорость превращения много меньше скорости перераспределения энергии. Сопоставление общего числа соударений и числа активных показывает, что между актами реакции, требующей энергии активации, происходит большое число неактивных соударений. Т.е. допущение о равновесии не кажется невероятным, поскольку перераспределение поступательной энергии происходит при каждом или нескольких ударах. Подробнее об этом будет написано позже.

Основные уравнения теории активных соударений были получены Траутцом, 1916 г, и Льюисом, 1918 г.

Параграф 2. Расчет скорости реакции в рамках ТАС.

Очевидно, что скорость реакции ($A + B \rightarrow$ продукты) равна

$$r = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} n_A n_B e^{-E/RT} \text{ и для одинаковых молекул:}$$

$$r = 2d^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M} \right\}^{1/2} n^2 e^{-E/RT}. \text{ Тогда константы скорости выразятся как:}$$

$$k = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E/RT}, \text{ а для одинаковых молекул –}$$

$$k = 2d^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M} \right\}^{1/2} e^{-E/RT}. \text{ Окончательно, константа скорости } k = Z_0 e^{-E/RT},$$

где Z_0 соответствует общему числу соударений при концентрациях, равных 1.

Таким образом, основной модели ТАС является представления о молекулах как жестких сферах, не влияющих друг на друга и имеющих конечный диаметр (последнее, строго говоря, не верно, так как нельзя четко определить границы электронных оболочек). При соударениях происходят упругие удары. Реагируют молекулы, имеющие энергию большую или равную энергии активации. По законам классической механики при упругом ударе на молекулу B от молекулы A может быть передана доля энергии последней:

$$\alpha = 1 - \left[\frac{(m_A - m_B) - 2m_B v_B / v_A}{m_A + m_B} \right]^2 \text{ или, если } B \text{ неподвижна } (v_B = 0), \alpha = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2}.$$

Если массы молекул одинаковы, то отношение равно единице и вся энергия от одной передается к другой. Если же масса одной из них много больше другой, то количество передаваемой энергии ничтожно мало, т.е. равновесное распределение в таких ударах будет восстанавливаться медленно. С помощью такого механизма хорошо описываются реакции обмена. С процессами присоединения типа $A + B$ дело обстоит сложнее. При этом получается молекула AB^* , обладающая избыточной энергией, т.е. необходима стадия передачи ее на другую молекулу M или стенку. Присоединение типа **атом + атом** вообще возможно лишь при участии третьей частицы.

Время релаксации поступательной (t) энергии.

Перераспределение поступательной энергии происходит только при соударениях частиц. Энергия, передаваемая частицей A неподвижной частице B ,

$$\Delta \varepsilon_t = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \varepsilon, \text{ где } \varepsilon = \frac{m_A v^2}{2}, \text{ а } v = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} - \text{среднеквадратичная скорость.}$$

Усреднение по всем сечениям уменьшает $\Delta \varepsilon_t$ в 2 раза. Время релаксации:

$$\tau_t = \frac{3}{2} \frac{(m_A + m_B)^2}{4m_A m_B} \tau_o, \text{ где } \tau_o - \text{время свободного пробега, равное } 1/z, \text{ а } z - \text{число}$$

соударений частиц A с частицами B . При равной или близкой по величине массе

частиц $\tau_t = \frac{3}{2} \tau_o$, т.е. величина порядка 10^{-10} с. При существенно разной величине

масс частиц: $\tau_t \approx \frac{m_{тяжелая}}{m_{легкая}} \tau_o > \tau_o$.

Если происходит неупругий удар, то часть кинетической энергии переходит на внутренние степени свободы (колебания, вращения), и в этом случае энергия активации может приобретаться за счет перераспределения кинетической. Доля энергии, переходящей на внутренние степени свободы, определяется

отношением: $\beta \leq \frac{\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (v_A - v_B)^2}{m_A v_A^2 + m_B v_B^2}$, или, если B неподвижна ($v_B = 0$),

$\beta \leq \frac{m_B}{m_A + m_B}$. При массе B много больше, чем A , энергия подвижной частицы

почти полностью переходит к неподвижной. Причем, в рассматриваемой модели предполагается, что происходят сильные соударения, т.е. при каждом ударе превращающаяся молекула получает энергию большую или равную энергии активации.

Обратим внимание на то, что ее величина в полученном нами уравнении отличается от опытной, аррениусовской энергии активации. Это и понятно. По Аррениусу мы вводили энергию активации по уравнению: $\frac{d \ln k_{опым}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$.

Дифференцирование основной формулы ТАС дает: $\frac{d \ln k_{ТАС}}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2} RT}{RT^2}$, т.е.

$E_A = E + \frac{1}{2} RT$. Разница невелика: при 500К она примерно 4 кДж/моль, что обычно находится в пределах ошибки определения энергии активации в кинетических опытах, и часто этой разницей можно пренебречь.

Предположение о выполнимости равновесного распределения молекул по энергиям Максвелла-Больцмана позволяет получить очень важную формулу,

углубляющую наши представления об энергии активации.

В соответствии с классической моделью число активных столкновений

$$\text{определяется выражением: } Z_{\varepsilon_i, \text{актив.}} = \frac{Z_0 e^{-\varepsilon_i / kT}}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon / kT} d\varepsilon} \quad \text{и} \quad k(\varepsilon_i) = \frac{Z_0 e^{-\varepsilon_i / kT}}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon / kT} d\varepsilon}.$$

Суммирование заменили интегрированием, т.к. рассматривается энергия поступательного движения, а ее можно считать не квантованной. К реакции приведут соударения и с энергией, большей критической величины. Тогда для k

$$\text{запишем: } k = \int_{\varepsilon_{\text{актив.}}}^{\infty} k(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{Z_0 \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon_i / kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon / kT} d\varepsilon}. \quad \text{Переходя к размерности моля и}$$

логарифмируя, получаем: $\ln k = \ln Z_0 + \ln \int_{E_{\text{акт}}}^{\infty} e^{-E / RT} dE - \ln \int_0^{\infty} e^{-E / RT} dE$. Продиф-

ференцируем по T , пренебрегая тем, что $d \ln Z_0 / dT = 0,5T$:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\frac{1}{RT^2} \int_{E_{\text{акт}}}^{\infty} E e^{-E / RT} dE}{\int_{E_{\text{акт}}}^{\infty} e^{-E / RT} dE} - \frac{\frac{1}{RT^2} \int_0^{\infty} E e^{-E / RT} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E / RT} dE}, \quad \text{т.е.}$$

$$\frac{\bar{E}_{Ap}}{RT^2} = \frac{\bar{E}_{\text{активн. молек}}}{RT^2} - \frac{\bar{E}_{\text{всех молек}}}{RT^2}.$$

Проанализируем полученное выражение: в первое слагаемое входит средняя энергия активных столкновений, а второе – средняя энергия всех столкновений. Отсюда очевидно, что аррениусовская энергия активации есть разность средних энергий активных и всех столкновений. При выводе мы пренебрегли зависимостью энергии от температуры, что на небольшом интервале допустимо. Для решения введем переменную $x = E / RT$. Тогда получаем подынтегральные выражения: $x \exp(-x) dx$ и $\exp(-x) dx$, которые при интегрировании

дают $[-(x + 1)\exp(-x)]$ и $[-\exp(-x)]$. После подстановки пределов и с учетом умножения E и dE на RT второе слагаемое даст RT (средняя энергия столкновений всех молекул), а первое: $E + RT$, т.е. энергия активации равна нижнему пределу энергии активных молекул.

Расчет по формуле ТАС при $E_A = 191 \text{ кДж/моль}$ для разложения HI дал хорошее совпадение с опытом. При $666,8 \text{ К}$ опытное значение k $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ 1/М.с.}$ Расчет при $d = 3,5 \text{ \AA}$ и $E = E_A - 1/2RT$ дал величину $1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/М.с.}$ Безусловно, это великолепное совпадение.

Параграф 3. Сравнение вычисленных и опытных величин.

Однако расчеты по теории активных соударений часто дают значения константы скорости, существенно отличающиеся от опытных величин. Причем они могут быть как больше, так и меньше опытных на несколько порядков. Если в обоих случаях получают близкие значения константы скорости, реакцию называют нормальной. Когда опытная величина больше расчета (быстрые реакции), можно предположить, что в процессе активации участвуют другие степени свободы – колебательные в первую очередь. (Понятия быстрых и медленных реакций здесь отличаются от использованных при анализе сложных реакций). Тогда использование расчета числа соударений с распределением энергии на s степенях свободы может существенно увеличить вычисляемую величину. Однако для получения совпадения с опытом нельзя заранее сказать, сколько степеней свободы надо учесть в расчете. Иногда их меньше, чем число колебаний в молекуле; так, при разложении озона требуется 9 степеней свободы при 6 колебаниях в двух молекулах озона. Т.е. следует привлекать вращательные степени свободы, что уже маловероятно.

Меньшие по сравнению с расчетом опытные значения констант скорости (медленные реакции) можно объяснить необходимостью определенной ориентации молекул, распределения энергии по степеням свободы, т.е. не каждое соударение с энергией, достаточной для протекания реакции, приводит к превра-

щению. Например, при взаимодействии CH_3 и CD_4 возможны ориентации I или II, но во втором случае реакция не идет, т.к. нет перекрывания орбиталей (рис. 7).

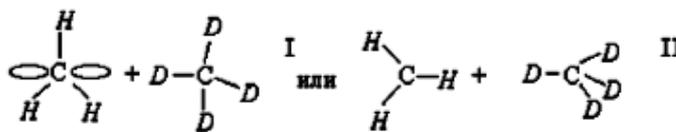


рис. 7

Или другой пример (рис. 8):

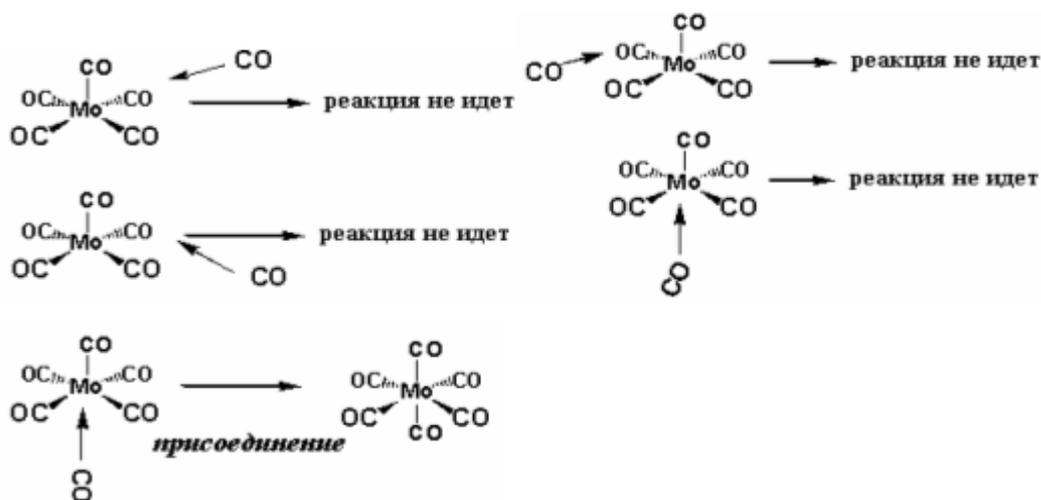


рис. 8

Эти соображения учитывают введением стерического множителя P , величина которого меняется в широких пределах: для $(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4NBr$ его значение порядка $5 \cdot 10^{-10}$, а для разложения озона 10^4 .

Анализ литературных данных, проведенный Мелвин-Хьюзом, показал, что в растворах большая часть реакций протекает со скоростями, соответствующими расчетам по ТАС, и медленных реакций больше, чем быстрых.

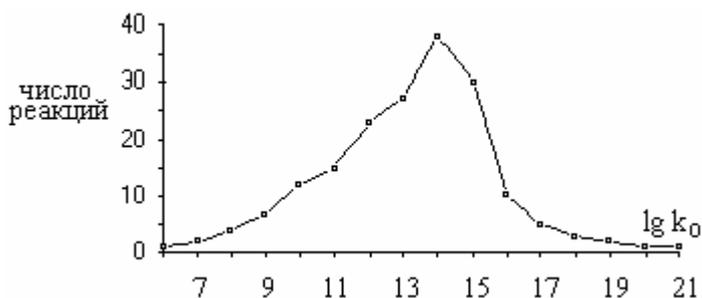


рис. 9

На рис. 9 приведено распределение 200 реакций по значению логарифма предэкспоненты в уравнении Аррениуса. Для 95 реакций значение k_0 лежит в интервале 10^{13} - 10^{15} см³/моль·с. и только для 5 реакций оно попадает в интервал

10^{17} - 10^{18} . Примерно 80 реакций считаем нормальными. Известно, что самопроизвольность процесса определяется знаком изохорно-изотермического или изобарно-изотермического потенциалов, в которые, кроме изменения энтальпии, входит слагаемое, отражающее изменение энтропии реакции. В ТАС мы определяем константу только через энергетическую величину. Очевидно, что надо учитывать и влияние энтропии, что осуществляется в других теориях.

Из кинетической теории газов следует, что длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна квадратному корню из температуры, однако экспериментальные результаты показывают, что зависимость эта гораздо сложнее. Сезерленд предложил учитывать уменьшение размеров частиц по мере роста T формулой: $d_T^2 = d_o^2 \left(1 + \frac{\Phi}{RT} \right)$, где Φ – энергия взаимодействия между молекулами, величина которой до 1-2 кДж/моль, d_o – диаметр не взаимодействующей молекулы (при $T \rightarrow \infty$). В основе модели лежит приближение притягивающихся жестких сфер. При выводе учитываются только парные взаимодействия молекул, что существенно ограничивает рамки применимости модели. С ростом T размер молекул будет уменьшаться. Например, для Cl_2 энергия взаимодействия 2,92 кДж/моль и соответственно при 298К диаметр молекулы равен 5,43Å, при 1000К 4,28Å, а при $T \rightarrow \infty$ 3,68Å: т.к. кинетическая энергия растет, то молекулы могут сблизиться на меньшее расстояние. Отсюда следует уменьшение толщины шарового слоя в тримолекулярной модели с ростом T .

Основная заслуга ТАС состоит в том, что она позволила получить закон Аррениуса из молекулярной модели, дала физическое обоснование энергии активации и, в известной степени, предэкспоненциальному множителю. Теория позволяет в ряде случаев даже оценить величину константы скорости с хорошей точностью. Очевидно, что использованные допущения справедливы для реакций, в которых имеют место только дисперсионные взаимодействия. Сама формула показывает, что частота соударений не зависит от числа частиц. Это позволяет применить теорию для расчета констант скоростей некоторых реак-

ций протекающих и в жидкой фазе.

Отметим, что в современной теории РРКМ расчет константы скорости дезактивации образующейся на первой стадии частицы основан на использовании ТАС с добавлением коэффициента, учитывающего то обстоятельство, что весь избыток по сравнению с энергией активации, требующейся для превращения, теряется не в каждом соударении (глава 9, параграф 3).

Использование величины скорости движения частиц, получаемой на основе кинетической теории газов, в большинстве случаев оправдано. Наибольшие трудности вызывает оценка значений размеров реагирующих частиц, числа внутренних степеней свободы, s , и величины стерического множителя, P . Выбор значений s , как уже упоминалось, достаточно произволен. Так для взаимодействия метана с атомами хлора удовлетворительное совпадение с опытом достигается при значении $s = 3$, а атомами брома при $s = 10$. Предпринимались разные попытки дать обоснование выбору величины P . Так, Кассель предложил

использовать формулу $P = \alpha \left(\frac{E - E^*}{E} \right)^n$, где E^* - энергия активации, а $n > 0$.

Однако формула не достаточно обоснована и ее применение далеко не всегда дает удовлетворительный результат.

Надо учесть, что основы теории сформулированы около 100 лет назад, однако основные представления о характере взаимодействия молекул заложены в последующих теоретических построениях описания динамики элементарного акта.