

Лекция 13

Термодинамический взгляд на уравнение ТАК.

Е. стр. 199-203

Р. стр. 285-292

Э.-К. стр. 94-96

В лекции 11 при выводе основного уравнения ТАК мы получили следующее выражение (см. уравнения (1-3, лекция 11):

$$k_{bi} = k_2 K_c$$

Дальнейшие преобразования были связаны с возможностью выразить константу равновесия K_c через суммы по состояниям активированного комплекса и молекул реагентов. Мы выделяем из выражения для K_c поступательную сумму по состояниям для движения активированного комплекса вдоль пути реакции на ППЭ:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \delta$$

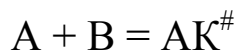
а константу скорости k_2 записываем в виде

$$k_2 = \frac{v}{\delta}; \quad v = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Тогда получаем (см. уравнения (12)-(14) в лекции 11) 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



Речь идет о химической реакции с участием идеальных газов.

Константы равновесия в (1) поделены на сумму по состояниям, соответствующую поступательной степени свободы активированного комплекса вдоль координаты реакции). Тогда .

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

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

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

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

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 для

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

безразмерной термодинамической константы $K^{\#}$ к нужной нам практической размерной константе равновесия $K_c^{\#}$.

Уравнение (3) называется термодинамической формой основного уравнения ТАК.

Термодинамический вариант ТАК используется в тех случаях, когда нет возможности построить ППЭ и использовать в полном объеме статистические уравнения для расчета константы равновесия образования активированного комплекса. Такая проблема возникает например, при рассмотрении реакций в растворах. Термодинамический вариант ТАК не предлагает независимых способов определения энтальпии и энтропии активации. Энтальпию активации можно оценить, зная Аррениусовскую, опытную энергию активации.

Связь между опытной, Аррениусовской, энергией активации и энтальпией активации ТАК для бимолекулярной реакции в газовой фазе находится с помощью стандартного приема:

$$\frac{d \ln k_{\text{эксн}}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{d \ln k_{bi}}{dT} = \frac{\Delta H_T^{0,\neq}}{RT^2} + 2 \frac{1}{T} \quad (4)$$

$$E_A = \Delta H_T^{\#,0} + 2RT$$

Предполагается, что $\Delta H_T^{\#,0}$ и $\Delta S_T^{\#,0}$ не зависят от температуры. $k_{\text{эксн}}$ – экспериментальная константа скорости, k_{bi} – константа скорости, взятая из уравнения (3).

Можно установить связь между стерическим фактором уравнения ТАС и энтропией активации из уравнения (3). Приравниваем выражения для константы скорости, полученные в двух теориях :

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

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

получаем:

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

L – это произведение всех констант из уравнения (5). Глядя на уравнение (6), говорят, что стерический фактор определяется энтропией активации.

«Термодинамический» вариант ТАК особенно полезен для описания реакций в растворах. Для того, чтобы использовать уравнение (3), нам необходимо найти правильную форму уравнения (1), т.е. связать практическую концентрационную константу $K_C^\#$ размерность {концентрация}⁻¹ с безразмерной термодинамической константой, $K^\#$.

$$K_C^\ddagger = \frac{[AK^\ddagger]}{[A][B]};$$

$$K^\ddagger = \frac{[AK^\ddagger]}{[A][B]} \times \frac{[C_0 = 1M]^{-1}}{[C_0 = 1M]^{-1} \times [C_0 = 1M]^{-1}} = \frac{[AK^\ddagger]}{[A][B]} \times \frac{1}{[C_0 = 1M]^{-1}};$$

$$K^\ddagger = K_C^\ddagger \times \frac{1}{[C_0 = 1M]^{-1}} \quad (7)$$

Термодинамическая константа связана со стандартным состоянием в бесконечно разбавленном растворе и со стандартной энергией Гиббса активации

$$\Delta G^{\ddagger, \ominus} = -RT \ln K^{\ddagger, \ominus}$$

Стандартное состояние для всех участников реакции активации определено в растворе при концентрации $C_0 = 1M$. Для реагентов и активированного комплекса при этой концентрации должен выполняться закон Генри. Уравнение (3) в этом случае имеет вид:

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} \times K^{\ddagger, \ominus} \times [C_0]^{-1} =$$

$$\frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\ddagger, \ominus}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\ddagger, \ominus}}{R}} \times [C_0]^{-1} \quad (9)$$

Мономолекулярная реакция с точки зрения ТАК.

Р. стр. 251-261

Е. стр. 146-158

В элементарном акте мономолекулярной реакции участвует одна частица

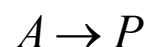
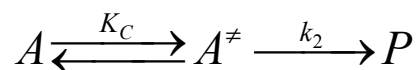


Схема ТАК для мономолекулярной реакции сохраняется:



Для того, чтобы такая схема работала, в системе постоянно должны существовать частицы активные частицы A^* , обладающие достаточной энергией для движения по пути реакции и достижения конфигурации активированного комплекса A^\ddagger . Должен существовать механизм, поддерживающий Больцмановское распределение по энергии для реагента A и активированного комплекса A^\ddagger и обеспечивающий установление квазиравновесия между реагентом и активированным комплексом.

В образовании «активных» частиц A^* важную роль играют бинарные столкновения.

Схема Линдемана.

Эта схема позволяет рассмотреть мономолекулярную реакцию с помощью представлений теории активных столкновений (ТАС).

Предполагается, что 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

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

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad (13)$$

В результате получаем выражение для скорости реакции

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} = k_{эфф} [A] \quad (14)$$

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

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} \quad (15)$$

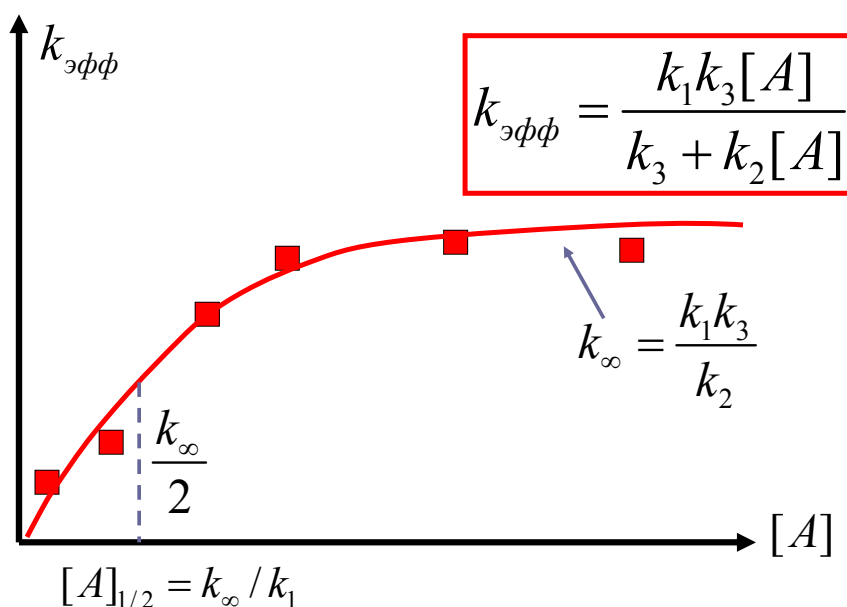


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости мономолекулярной реакции от концентрации реагента А. При концентрации $[A]_{1/2}$ эффективная константа скорости

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

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

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 k_1}{k_2} = k_{\infty}, \quad r = k_{\infty} [A], \quad [A] \rightarrow \infty \quad (16)$$

В этом случае концентрация активных частиц определяется константой равновесия реакции активации-деактивации (10) и (11):

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \approx \frac{k_1[A]}{k_2} = K_c[A] \quad (17)$$

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

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1[A]}{k_3} = k_1[A]; \quad r = k_1[A]^2, \quad [A] \rightarrow 0 \quad (18)$$

Константа k_I 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

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1[A]}{k_3 + k_2[A]} = \frac{k_\infty}{\frac{k_\infty}{k_1[A]} + 1} \quad (19)$$

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

(обратного давления) А:

$$\frac{1}{k_{эфф}} = \frac{1}{k_1} \times \frac{1}{[A]} + \frac{1}{k_\infty} \quad (20)$$

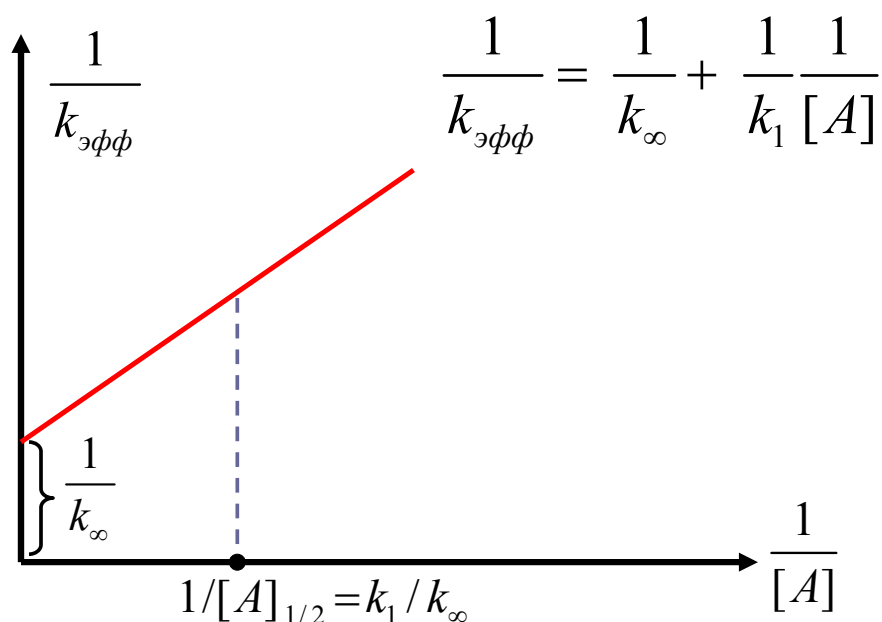


Рис.3. Зависимость $\frac{1}{k_{эфф}}$ от обратной концентрации для схемы Линдемана.

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_{∞} :

$$k_{эфф} = \frac{k_{\infty}}{2} = \frac{k_{\infty}}{\frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} + 1}; \quad \frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} + 1 = 2, \quad \frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} = 1 \quad (21)$$

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

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 :

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

поскольку

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

В схеме Линдемана предполагается, что энергии активации реакций (11) и (12) равны нулю. Таким образом, наблюдаемая энергия активации мономолекулярной реакции в схеме равна энергии активации реакции (13).

Эффективную константу скорости мономолекулярной реакции можно оценить сверху по уравнению (22) 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 (20)) не наблюдается. Эффективная константа скорости мономолекулярной реакции значительно выше той, которую предсказывает уравнение (22). 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 (21).

Следует признать, что схема Линдемана «занижает» константу скорости реакции (10). Получается, что гораздо больше столкновений, чем мы думаем, приводит к возбуждению молекулы А по реакции (10). 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 молекулы А, т.е. часть колебательной энергии реагирующей молекулы может тратиться на преодоление активационного барьера. Предложено несколько способов реализации этой идеи.