

Лекция 14

Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

Р. стр. 256-261

Е. стр. 156-158

В лекции 13 мы начали рассматривать теории химической кинетики, описывающие мономолекулярную реакцию.

Схема Линдемана (1921 год) появилась раньше ТАК. Это попытка описать течение мономолекулярной реакции с помощью приемов теории активных столкновений (ТАС). ТАС приспособлена для расчета констант скорости бимолекулярных реакций. Само слово «столкновение» в названии теории указывает на то, что в реакции сталкиваются какие-то частицы.

Мономолекулярная реакция не предполагает столкновений, в этом случае есть только одна частица-реагент. Причем же здесь ТАС? Описывая бимолекулярную реакцию, ТАС предполагает, что химическое превращение может совершить только пара молекул столкнувшихся на определенной скорости. Для того, чтобы прореагировать, пара должна обладать определенным запасом энергии. Такой «запас» возникает за счет кинетической энергии столкновения. Подобный запас энергии для совершения химического превращения должен быть и у частицы **A**, единственного реагента в мономолекулярной химической реакции. Согласно схеме Линдемана, он возникает за счет бимолекулярных столкновений, предшествующих химическому превращению (см. Лекцию 13). Химическое превращение возможно только для активных молекул A^* .

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 **A** (реакция 10, лекция 13) с помощью уравнения Трауца – Льюиса (формула ТАС). Рассчитанное значение k_1 оказалось существенно меньше экспериментального.

В формуле ТАС

$$k_1 = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}} = Z_0 e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}} ; P = 1 \quad (1)$$

доля результативных столкновений, приводящих к активации **A**, определяется

множителем $e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}}$. Энергия, нужная для активации молекул **A**, согласно ТАС, берется из кинетической энергии относительного движения двух частиц **A** (или частиц **M** и **A**, см. уравнение 10 в лекции 13).

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

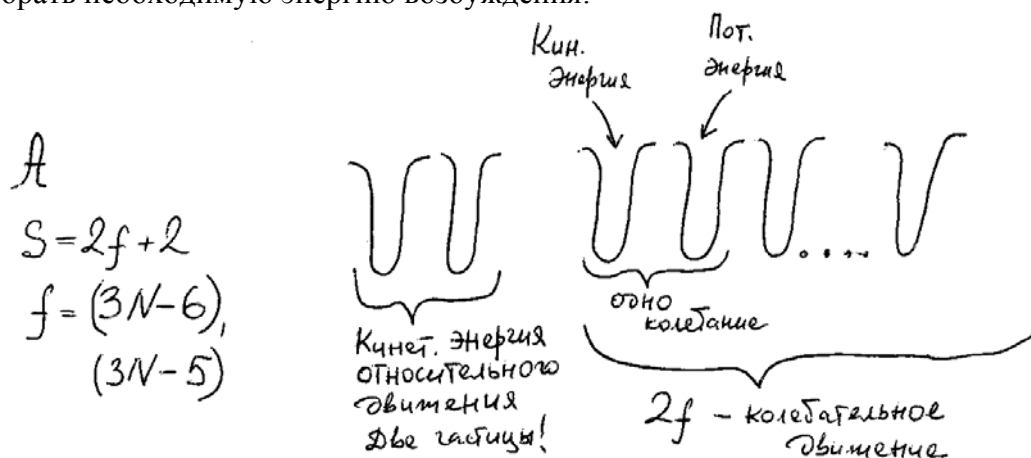
Допустим, что происходит столкновение двух частиц по первой реакции в схеме Линдемана (реакция 10, лекция 13). Это столкновение будет результативным (образуется частица A^* , способная совершить химическое превращение), если сумма энергий относительного поступательного движения и энергий на внутренних степенях свободы A превысит некоторое критическое значение

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_S \geq \varepsilon_k \quad (2)$$

Мы пользуемся в этом месте логикой ТАС.

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

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



Есть две 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 $M(A)$. Дополнительно, для осуществления химической реакции может использоваться энергия с внутренних уровней частицы A . Вероятно, речь идет об уровнях колебательных. Энергия колебаний состоит из кинетической и потенциальной части. Поэтому, каждой частоте колебаний соответствуют две степени свободы. Можно оценить общее число степеней свободы, дающих (способных дать!) энергию для мономолекулярной реакции, величиной $S = 2f + 2$, где f - число колебаний в молекуле A .

В оригинальной работе Хиншельвуд не определял точно, сколько и какие именно внутренние степени свободы дают A энергию для совершения химического превращения.

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! Распределение здесь является дискретным, квантовым. Характеристическая температура обычно выше 1000К)

Получим долю результативных столкновений для простейшего случая, когда $S=2$; $f=0$.

Две степени свободы.

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

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (3)$$

У нас есть две независимых частицы с поступательными энергиями ε_1 и ε_2 . Частицы сталкиваются.

Наложим дополнительное условие

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon \quad (4)$$

Это значит, что кинетическая энергия при столкновении фиксирована.

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

$$dw(\varepsilon_1)dw(\varepsilon_2) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} \right) \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT} \right) \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \quad (5)$$

Преобразуем уравнение (5) с учетом (4)

$$dw(\varepsilon_1)dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} \right) \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{kT} \right) (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon \quad (6)$$

Проинтегрируем (6) по ε_1 от 0 до ε :

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \left(\int_0^{\varepsilon} \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 \right) d\varepsilon \quad (7)$$

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

И получим

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (8)$$

Выражение (8) - 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 (8) от ε_K до бесконечности:

$$\begin{aligned} w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) &= \int_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = -\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \Big|_{\varepsilon_K}^{\infty} = -0 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

Если обозначить ε_K как E_{TAC} и заменить k на R мы получаем экспоненту из уравнения (1), т.е. из уравнения Трауца-Льюиса. Уравнение (9) определяет вероятность того, что кинетическая энергия столкновения (суммарная поступательная энергия !) двух частиц $E > E_{TAC}$.

S степеней свободы.

Пусть на всех S степенях свободы работает Больцмановское распределение по энергиям (3). Если энергию в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ можно заимствовать с S степеней свободы, то

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

$$\left(\iiint_{\varepsilon \leq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \leq \varepsilon + d\varepsilon} \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon$$
(10)

с дополнительным ограничением

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

Выражение (10) - это вероятность того, что на S одинаковых степенях свободы находится энергия от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Выражение (10) нужно затем проинтегрировать по ε от ε_K до бесконечности. Получим аналог соотношения (7)

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \int_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{S}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \times$$

$$\left(\iiint_{\varepsilon \leq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \leq \varepsilon + d\varepsilon} \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon$$
(11)

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

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

$$\times \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT} \right)$$
(12)

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

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 1\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) позволяют рассчитать вероятность того, что на S независимых степенях свободы сосредоточена энергия равная или большая ε_K . Между степенями свободы энергия распределена произвольным образом. Выражение (13) определяет долю результативных столкновений в уравнении (3), если предположить, что энергия, необходимая для протекания химической реакции, берется из кинетической энергии двух сталкивающихся частиц, а также заимствуется со внутренних степеней свободы столкнувшихся молекул. Множитель перед экспонентой в уравнении (13) существенно увеличивает долю результативных бинарных столкновений.

Множители перед экспонентой в уравнениях (12) и (13) – *поправка Хиншельвуда*. Её можно использовать в уравнении (1) :

$$k_1 = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 1\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1} \right) \times e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} ; P = 1 \quad (14)$$

Уравнение (14) было использовано Хиншельвудом для подсчета константы скорости k_1 в схеме Линдемана и оценки константы скорости мономолекулярной реакции (см. лекцию 13).

Поправка Хиншельвуда позволяет сблизить экспериментальные и расчетные константы скорости k_1 при разумных значениях S .

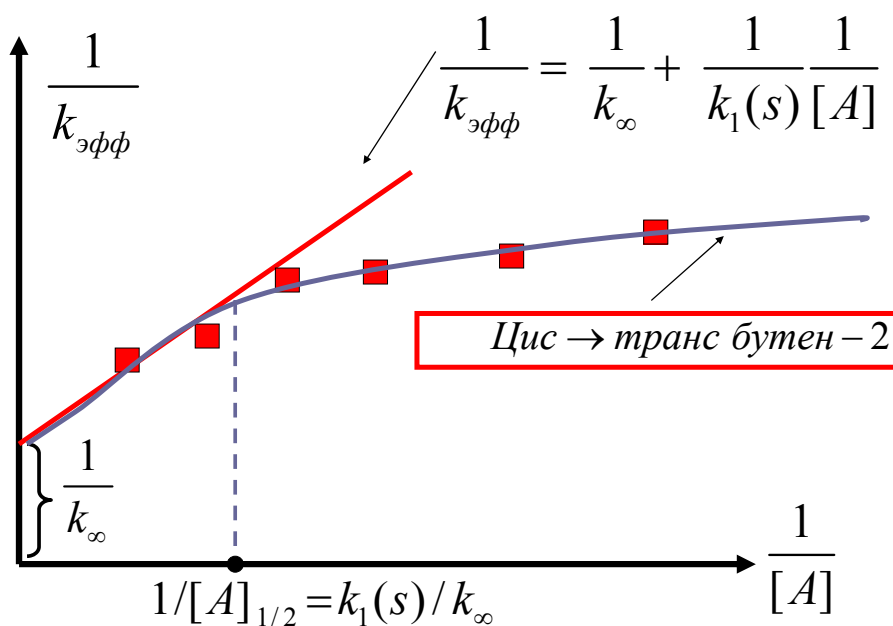


Рис. 1. Зависимость $\frac{1}{k_{эфф}}$ от обратной концентрации для реакции изомеризации бутена-2.

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.

Детальное описание механизма мономолекулярной реакции и более точный расчет константы скорости возможен в модели Линдемана-Хиншельвуда-Касселя- Рамспегера Райса.

Мономолекулярная реакция в ТАК.

Е. стр. 218-220

Схема Линдемана показывает, что истинные мономолекулярные реакции возможны при высоком давлении (высокой концентрации) молекул реагентов. В таких условиях разумно ожидать установления равновесия между молекулами реагента и активированными комплексами. Выполняются условия, позволяющие использовать уравнения ТАК без их модификации

Формула ТАК дает для расчета константы скорости мономолекулярной реакции формулу

$$k_{\infty} = k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{пос}^* Q_{вр} Q_{кол}^{\#}}{Q_{пос}^* Q_{вр} Q_{кол}} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (15)$$

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

Возможны упрощения формулы (15).

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

$$k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (16)$$

В этом случае предэкспоненциальный множитель зависит от T в первой степени и равен $6 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ при 300К и $2 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ при 1000К.

При высокой температуре можно учесть колебательные суммы по состоянию

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

$$k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \times \frac{\prod_{i=j+1} \frac{h\nu_i}{kT} (реаг)}{\prod_j \frac{h\nu_j}{kT} (АК)} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (17)$$

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

$$k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \times \frac{h\nu_i}{kT} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} = \nu_i \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (18)$$

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 опытной и ТАК энергиями активации

$$E_{ТАК} + RT = E_A,$$

Термодинамический вариант ТАК для мономолекулярной реакции в идеальном газе приводит к уравнениям

$$k_{mono} = \frac{kT}{h} K^{0,\#} \quad (19)$$

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

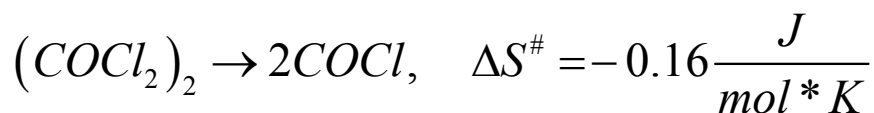
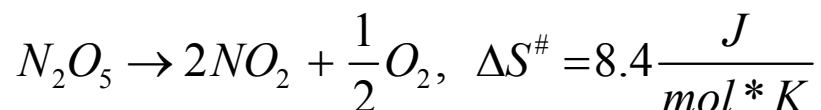
$$\Delta H_T^{\#,0} + RT = E_A \quad (20)$$

$$k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta G_T^{\#,0}}{RT}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times e = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}; \quad (21)$$

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

В этом случае нет разницы между $K^{0,\#}$ и $K_c^{\#}$.

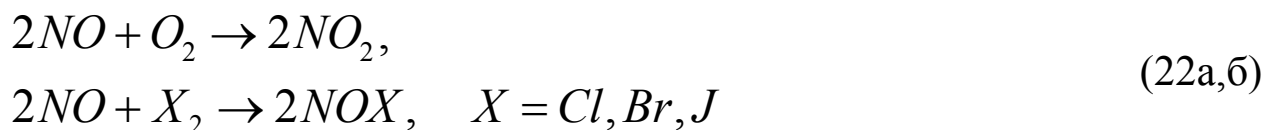
Изменение энтропии при переходе от реагента к активированному комплексу – как правило, небольшое ± 10 Дж/моль/град.



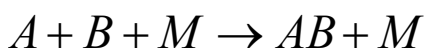
Тримолекулярные реакции и ТАК.

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).

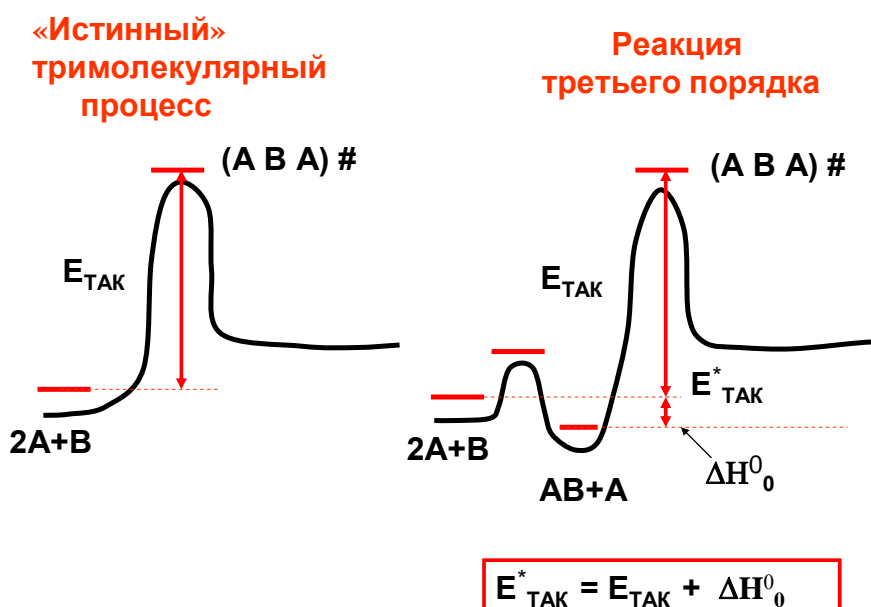
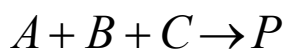


Рис. 2. Путь реакции $2A + B \rightarrow A_2B$. Слева - «истинный» тримолекулярный процесс, в котором нет промежуточных продуктов, и система проходит через одно переходное состояние $(ABA)^\#$. Справа – реакция третьего порядка, в которой образуется промежуточное соединение AB , и существуют два переходных состояния.

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



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

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. Допустим, что активированный комплекс и все молекулы - реагенты имеют нелинейную структуру, тогда

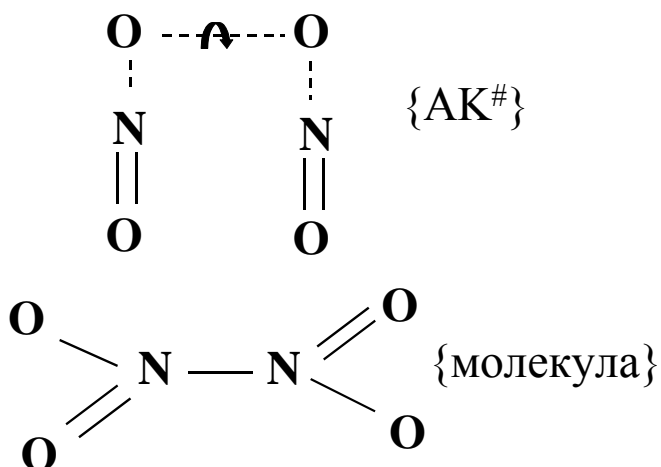
$$E_A = E_{TAK} + \frac{(m - n)}{2} \times RT + RT = E_{TAK} - 5RT$$

m – число поступательных и вращательных степеней свободы в активированном комплексе, n – суммарное число вращательных и поступательных степеней свободы у реагентов. При небольших значениях E_{TAK} экспериментальная величина энергии активации E_A может оказаться отрицательной.

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	
T, 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 $E_{\text{ТАК}} \approx 0$.

Уравнение термодинамического варианта ТАК для раствора имеет вид

$$k_{tri} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H_T^{\otimes, \#}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_T^{\otimes, \#}}{R}} \times (C_0 = 1M)^{-2} \quad (25)$$

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

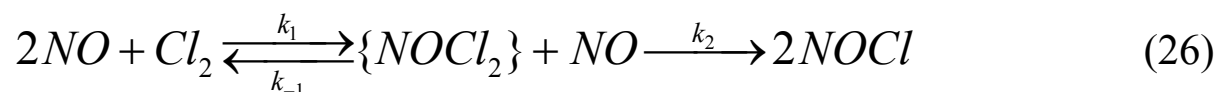
Для тримолекулярной реакции $\Delta S_T^{\otimes, \#}$ может быть сильно отрицательной (до - 300

Дж/моль/К). Это приведет к низкому значению стерического фактора для тримолекулярных реакциях в уравнении ТАС.

$$P \sim e^{-\frac{\Delta S_T^{\ddagger}}{R}}$$

Тримолекулярные реакции в ТАС.

С точки зрения ТАС тримолекулярная реакция – это последовательность двух событий. Сначала две частицы образуют реакционный комплекс (это не АК!), 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:

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