

Лекция 9.

Формальная кинетика: итоговое обсуждение.

Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса.

Е. стр. 66-74,

Э.-К. стр. 73-77,

Р. стр. 89-95

Аррениус предложил уравнение для описания экспериментальной температурной зависимости константы скорости химической реакции:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (1)$$

Здесь E_A - опытная (т.е. определяемая в эксперименте!) или аррениусовская энергия активации. Интегральная форма уравнения имеет вид:

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (2)$$

или

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (3)$$

При переходе к (2) и (3) предполагается, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель A не зависят от температуры, во всяком случае в исследуемом температурном интервале. Экспериментальная зависимость $\ln k = f(1/T)$ показана на рис.1.

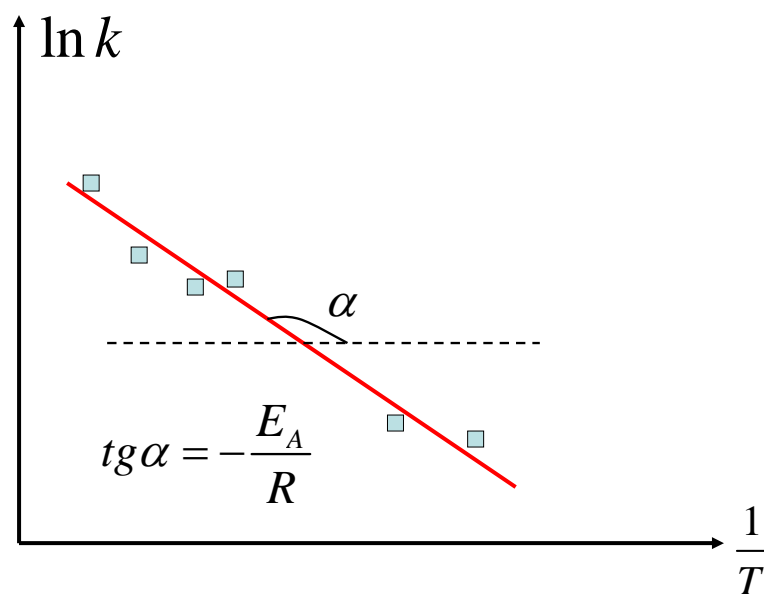


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов позволяет определить параметры E_A и A .

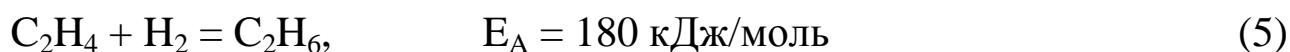
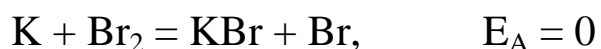
Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Предэкспоненциальный множитель A может зависеть от температуры. Эту зависимость представляют следующим образом:

$$k = A(T)e^{-\frac{E_A}{RT}} = A_0^* T^n e^{-\frac{E_A}{RT}} = A_0 \left(\frac{T}{298} \right)^n e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4)$$

Здесь A_0 ИЛИ A_0^* не зависят от температуры, а n – число, в большинстве случаев положительное. Уравнение (4) называется модифицированным уравнением Аррениуса. Здесь из экспериментальной температурной зависимости константы должны быть определены три параметра A_0 , n , E_A .

Типичные значения энергий активации - от нуля для очень быстрых реакций с участием радикалов до нескольких сотен кДж/моль:



Уравнение Аррениуса используется для описания температурной зависимости констант скорости элементарных и сложных реакций, в том числе и реакций с участием твердых реагентов и продуктов.

Энергии активации простых и сложных реакций.

В некоторых случаях можно скомбинировать энергии активации элементарных реакций и получить энергию активации сложной реакции. Например, для двух параллельных реакций первого порядка получаем:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] = k_{eff}[A] \quad (6)$$

$$\frac{d \ln k_{eff}}{dT} = \frac{d \ln (k_1 + k_2)}{dT} = \frac{E_{A,eff}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln (k_1 + k_2)}{dT} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \left\{ \frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT} \right\} =$$

$$\frac{1}{(k_1 + k_2)} \left\{ \frac{k_1}{k_1} \frac{dk_1}{dT} + \frac{k_2}{k_2} \frac{dk_2}{dT} \right\} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \left\{ k_1 \frac{d \ln k_1}{dT} + k_2 \frac{d \ln k_2}{dT} \right\} =$$

$$\frac{E_{A,eff}}{RT^2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \frac{E_{1,A}}{RT^2} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{E_{2,A}}{RT^2}; \quad (7)$$

$$E_{A,eff} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} E_{1,A} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} E_{2,A}$$

Для прямой и обратной реакции любого порядка получаем:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}; \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}; \quad (8)$$

$$\Delta H^0 = E_{1,A} - E_{2,A}$$

Разность энергий активации прямой и обратной реакций равна энтальпии реакции.

Сравнение уравнения Аррениуса (1) и уравнения изобары химической реакции.

Теория активных столкновений (ТАС). «Качественный» вывод основного уравнения для бимолекулярных реакций.

Рассмотрим бимолекулярную (следовательно, элементарную) реакцию с участием идеальных газов:



и запишем для нее основной закон химической кинетики

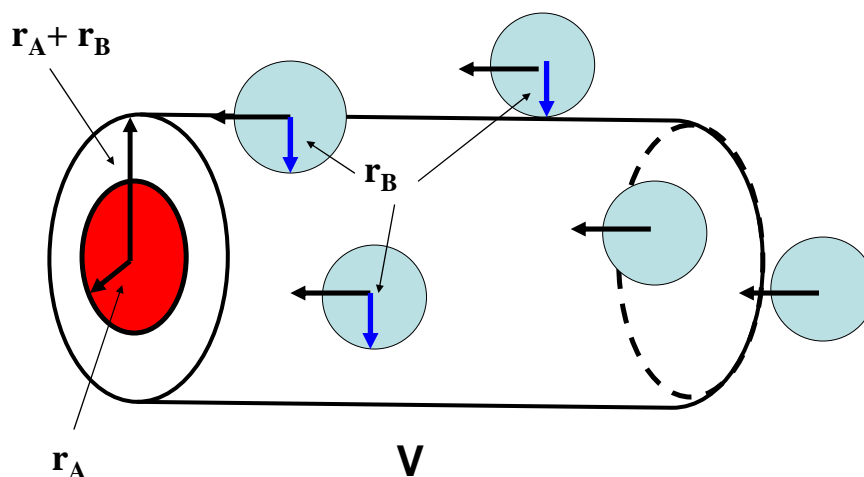
$$-d[A]/dt = k [A]*[B] \quad (9)$$

С точки зрения ТАС, химическая реакция – это, прежде всего, столкновение частиц **A** и **B**. Количество столкновений **A** и **B** в единице объема в единицу времени, Π_{A-B} , определяет скорость реакции. Если каждое столкновение приводит к химической реакции, то:

$$r = \frac{1}{N_A} \frac{dn_{A-B}}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \{ \text{столкновения /объем/ время} \}; \quad (10)$$

Попробуем оценить Π_{A-B} .

Будем считать молекулы **A** неподвижными. Тогда молекулы **B** двигаются относительно **A** со скоростями **V**. Предположим для простоты, что скорость **V** – это некоторая средняя скорость, одинаковая по модулю и направлению для всех молекул **B**. Сколько молекул **B** столкнется с одной молекулой **A** в единицу времени? На рис.2 изображен *цилиндр столкновений*:



$$\text{Число столкновений} = \pi (r_A + r_B)^2 \langle V \rangle n_B$$

Рис. 2. Цилиндр столкновений. Приводится формула для подсчета числа столкновений с одной неподвижной молекулой А.

В основании находится неподвижная молекула А. Опишем из ее центра окружность радиусом $d = r_A + r_B$, r_A , r_B - радиусы частиц А и В. Высота цилиндра - V . Вектор скорости молекул В направлен перпендикулярно основанию цилиндра.

Все молекулы В, находящиеся внутри цилиндра, за единицу времени пройдут через его основание и столкнутся с А. Молекулы В вне цилиндра либо пролетят мимо, либо не успеют долететь. Крайние случаи: центр молекулы В идет по боковой поверхности цилиндра или находится на правом основании цилиндра. Число столкновений с одной молекулой А равно объему цилиндра столкновений $\pi d^2 V$, умноженному на концентрацию частиц В в объеме, n_B :

$$\pi d^2 V n_B \quad (11)$$

В единице объема присутствует n_A штук молекул А, т.е. n_A цилиндров столкновения. Поэтому всего столкновений между А и В в единице объема в единицу времени будет

$$\pi d^2 V n_B n_A \quad (12)$$

Если каждое столкновение ведет к реакции, то

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{N_A} \frac{dn_{A-B}}{dt} = \frac{1}{N_A} \pi d^2 V n_A n_B =$$

$$= N_A \pi d^2 V [A][B] \quad (13)$$

Сравним (13) с уравнением закона действия масс и получим выражение для константы скорости

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = N_A \pi d^2 V [A][B];$$

$$k = N_A \pi d^2 V$$

$$(14)$$

В качестве V используем выражение для среднего модуля скорости молекул в идеальном газе

$$\langle V \rangle = (8kT / \pi m)^{1/2} \quad (15)$$

Какую массу использовать в уравнении (15)? У нас речь шла о скорости V относительно A . Надо учесть каким-то образом массы обеих частиц. Используем в качестве m приведенную массу!

$$\mu = \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^{-1} = \frac{m_B m_A}{m_A + m_B} \quad (16)$$

Получаем

$$k = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi} \right)^{1/2} \times \left(\frac{1}{\mu} \right)^{1/2} = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi} \right)^{1/2} \times \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Физический смысл уравнений (11)-(17) ясен, и конечная формула почти правильная. Единственный серьезный недостаток состоит в том, что при обсуждении мы считали каждое столкновение A и B реакционным. Даже когда центр частицы B находился на внешней поверхности цилиндра столкновений, и частицы A и B едва касались друг друга, мы считали что химическая реакция произошла. На самом, только небольшая доля столкновений является «реакционной»

Описание экспериментальной зависимости константы скорости от температуры (уравнение Аррениуса) содержит экспоненту $e^{-\frac{E_A}{RT}}$. Видимо, такая экспонента должна быть и в формуле ТАС. Получаем

$$k = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_A}{RT}} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (18)$$

Формула (18) – это уравнение Траутца-Льюиса. Однако, пока мы провели только качественный его вывод.

Строгий вывод уравнения Траутца-Льюиса (начало).

Р. стр. 232-247

Е. стр. 122-125, 136-146

Э-К, стр. 102-110.

Оценка доли активных столкновений. Геометрическая поправка.

По-прежнему, рассматриваем цилиндр столкновений на рис.2. Частица А неподвижна. Скорость молекул В перпендикулярна основанию цилиндра. Пусть молекула В налетает на А со скоростью V , т.е. с кинетической энергией

$$\varepsilon = \frac{mV^2}{2} \quad (19)$$

Согласно ТАС, химическая реакция произойдет, если в момент столкновения проекция вектора скорости V на линию, соединяющую центры масс (геометрические центры частиц-шариков) больше (или равна) некоторой критической величины V_0 . Посмотрим на рис.3. Модуль вектора V – это отрезок O_1M , а O_1L это нужная нам проекция на линию O_1O . При

$$O_1L \geq V_0 \quad (20)$$

реакция происходит. Если справедливо обратное неравенство

$$O_1L \leq V_0 \quad (21)$$

то столкновение не будет реакционным. Чтобы условие (20) было выполнено, для разных скоростей V следует нарисовать цилиндры столкновений с разными радиусами оснований. Чем выше скорость налета, тем больше должен быть радиус. Допустим, что для частиц на

рис.3. условие (20) выполнено в виде равенства. Найдем связь между модулем скорости V (кинетической энергией \mathcal{E}) налетающей частицы, величиной проекции O_1L и длиной отрезка $OK = b$.

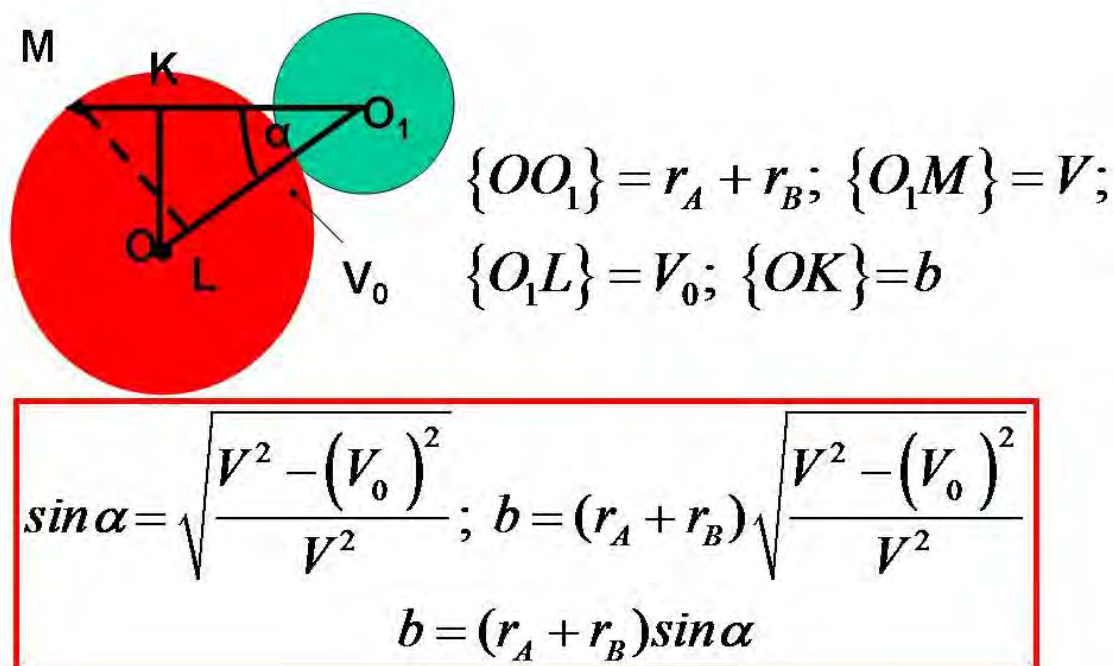


Рис. 3. Расчет радиуса основания цилиндра столкновений для молекул, имеющих скорость V .

Из простых геометрических соображений (теорема Пифагора!) находим:

$$OO_1 = d = (r_A + r_B); \quad b = d \sin \alpha$$

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{V^2 - V_0^2}{V^2}} = \sqrt{1 - \frac{V_0^2}{V^2}} = \sqrt{1 - \frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}} \quad (22)$$

Видно, что величина b тем больше, чем больше V . При

$$V \rightarrow \infty, \quad b \rightarrow (r_A + r_B); \quad V = V_0, \quad b = 0$$

Отрезок b и есть радиус цилиндра столкновений для данной скорости V в ТАС. На рисунке 2 он был равен сумме радиусов двух шаров. На рисунке 3 он меньше радиуса одного красного шара.

Вместо πd^2 для площади основания цилиндра столкновений мы должны записать

$$\pi d^2 \times (\sin \alpha)^2 = \pi d^2 \times \left(\frac{V^2 - V_0^2}{V^2} \right) \quad (23)$$

(Продолжение в следующей лекции).