

## 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!).

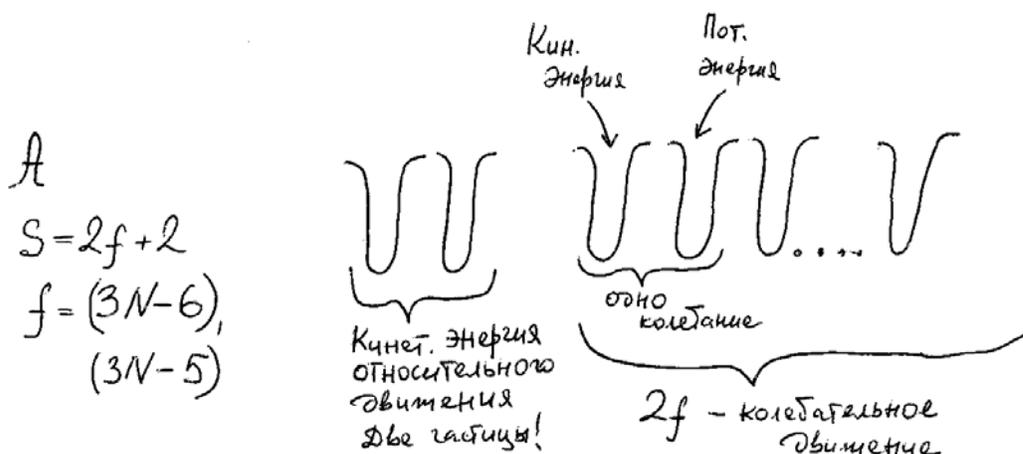
Идея поправки Хиншельвуда в том, что энергия, нужная для активации, может браться еще и с внутренних степеней свободы А.

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 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  $M(A)$ . 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! Распределение здесь является дискретным, квантовым. Характеристическая температура обычно выше 1000К )

#### Две степени свободы.

Вероятность того, что частица имеет на одной степени свободы энергию в интервале от  $\varepsilon$  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  $\varepsilon_1$  до  $\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$ , а на второй - от  $\varepsilon_2$  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  $\varepsilon_1$  от 0 до  $\varepsilon$ :

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

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

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  $\varepsilon$  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  $\varepsilon_K$  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 в интервале от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$  можно заимствовать с  $S$  степеней свободы, то

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

$$\left( \iiint_{\varepsilon \leq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \leq \varepsilon + d\varepsilon} \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon \quad (8)$$

с дополнительным ограничением

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

Выражение (8) - это вероятность того, что на  $S$  степенях свободы находится энергия от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

Выражение (8) нужно затем проинтегрировать по  $\varepsilon$  от  $\varepsilon_K$  до бесконечности. Получим аналог соотношения (7)

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

$$\left( \iiint_{\varepsilon \leq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \leq \varepsilon + d\varepsilon} \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon \quad (9)$$

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  $\varepsilon_K$

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  $S$ .

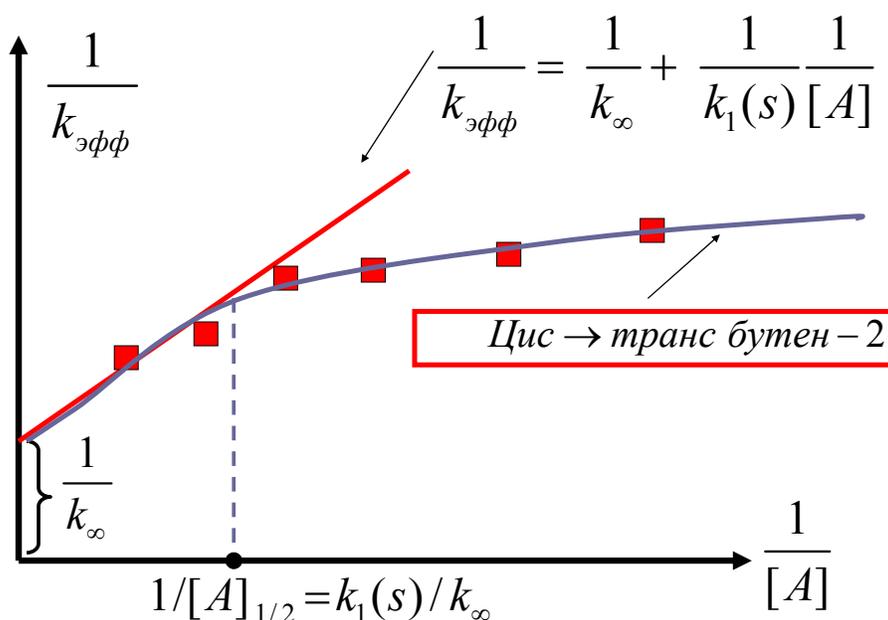


Рис. 1. Зависимость  $\frac{1}{k_{эфф}}$  от обратной концентрации для реакции изомеризации бутена-2.

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

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

$k_{\infty}$  - 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  $10^{14} \text{ сек}^{-1}$  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

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

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

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

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

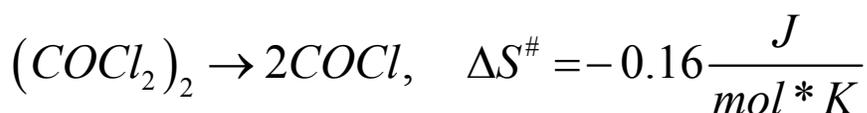
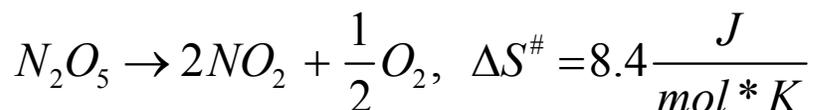
$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta G_T^{\#,0}}{RT}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times e = A e^{-\frac{E_A}{RT}};$$

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

(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  $\pm 10$  Дж/моль/град.



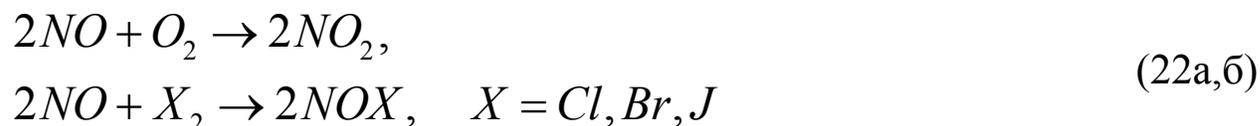
Предэкспоненциальный множитель должен быть порядка  $10^{13}$  сек<sup>-1</sup>. Стерический фактор близок к единице.

### Тримолекулярные реакции и ТАК.

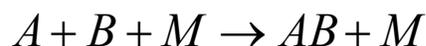
Р. стр. 301-305

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).

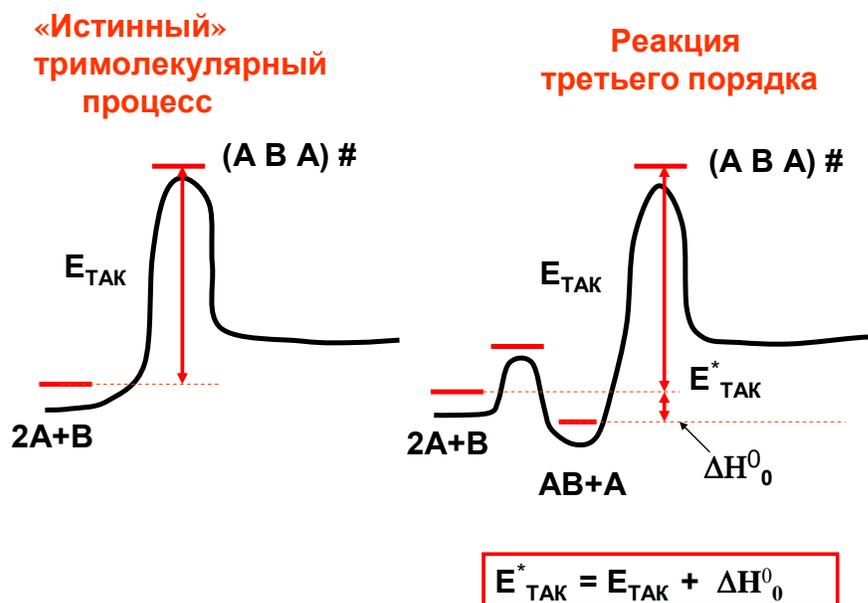
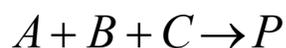


Рис. 2. Путь реакции  $2A + B \rightarrow A_2B$ . Слева - «истинный» тримолекулярный процесс, в котором нет промежуточных продуктов, и система проходит через одно переходное

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 :



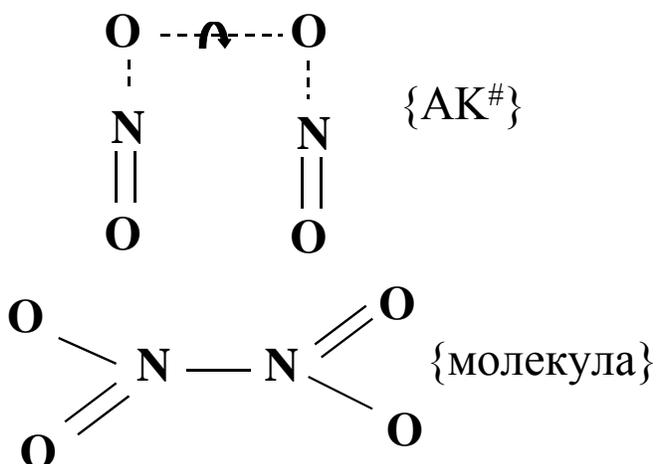
$$k_{tr} = \frac{kT}{h} \frac{Q^\#}{Q_A Q_B Q_C} e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (23)$$

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 <sup>6</sup> /моль <sup>3</sup> /сек) * 10 <sup>-3</sup>		
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

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

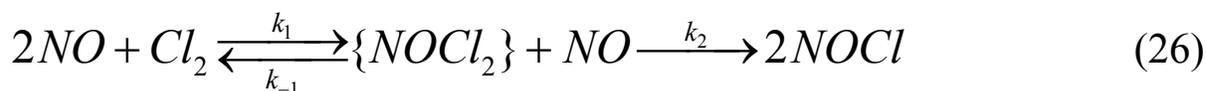
$$\Delta S_p^\# = \Delta S_c^\# + 2R \ln \left( \frac{p=1\text{bar}}{RT \times c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \right) \quad (25)$$

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

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

### 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:

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

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