

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.

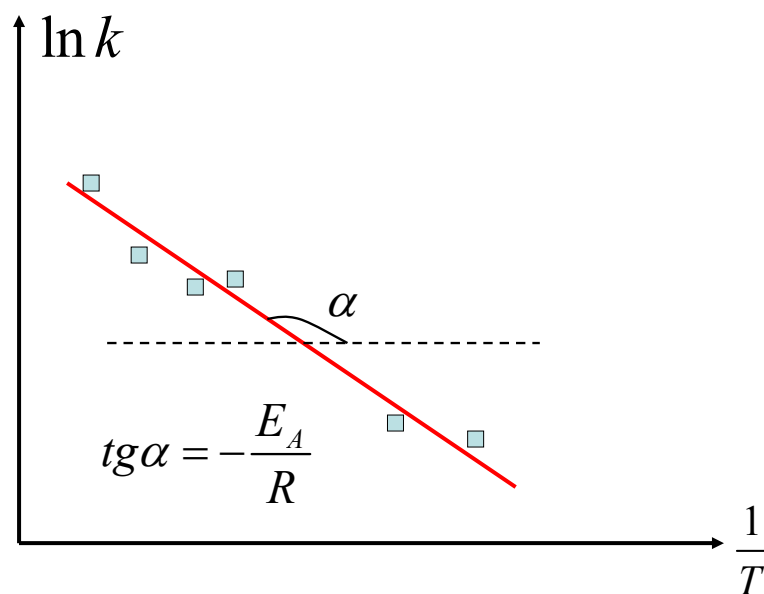


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

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

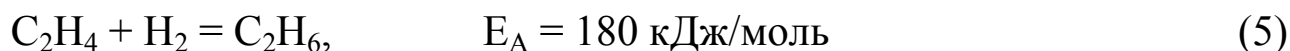
Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Предэкспоненциальный множитель  $A$  может зависеть от температуры:

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

Здесь  $A_0$  не зависит от температуры, а значения  $n$  часто бывают отрицательными. 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 простых и сложных реакций.

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:

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

$$\frac{d \ln k_{eff}}{dT} = \frac{d \ln(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$
(6)

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

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

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

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

Для прямой и обратной реакции получаем:

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

$$\Delta H^0 = E_{1,A} - E_{2,A}$$
(8)

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 реакцию с участием идеальных газов:



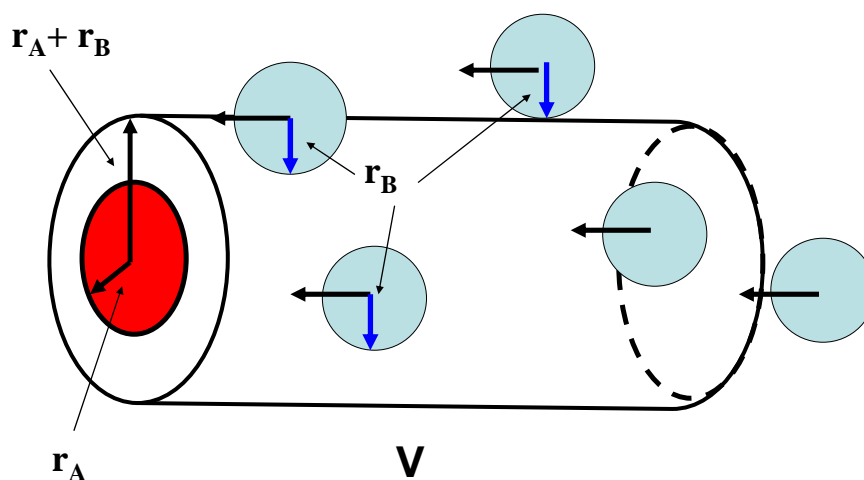
$$-d[A]/dt = k [A][B] \quad (9)$$

Химическая реакция – это столкновение молекул **A** и **B**. Количество столкновений частиц **A** и **B** в единице объема в единицу времени,  $n_{A-B}$ , равно скорости реакции:

Если поделить  $n_{A-B}$  на число Авогадро  $N_A$ , это и будет скорость реакции:

$$r = \frac{1}{N_A} \frac{dn_{A-B}}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (10)$$

Будем считать молекулы **A** неподвижными. Тогда молекулы **B** двигаются относительно **A** со скоростями  $V$ . Предположим для простоты, что скорость  $V$  – это 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 **A**.

В основании находится неподвижная молекула **A**. Опишем из ее центра окружность радиусом  $d = r_A + r_B$ ,  $r_A, r_B$  - радиусы частиц **A** и **B**. Высота цилиндра -  $V$ .

Все молекулы **B**, находящиеся внутри цилиндра, за единицу времени пройдут через его основание и столкнутся с **A**. Молекулы **B** вне цилиндра либо пролетят мимо, либо не успеют долететь. Крайние случаи: центр молекулы **B** идет по боковой поверхности цилиндра или находится на правом основании цилиндра. Число столкновений с одной молекулой **A** равно

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

В единице объема присутствует  $n_A$  штук молекул **A**. Поэтому всего столкновений между **A** и **B** в единице объема в единицу времени будет

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

Если каждое столкновение ведет к реакции, то

$$\begin{aligned} r &= -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{N_A} \frac{dn_{A-B}}{dt} = \frac{1}{N_A} \pi d^2 V n_A n_B = \\ &= N_A \pi d^2 V [A][B] \end{aligned} \quad (13)$$

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

$$\begin{aligned} r &= -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = N_A \pi d^2 V [A][B]; \\ k &= N_A \pi d^2 V \end{aligned} \quad (14)$$

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 **B** относительно **A**. Надо учесть каким-то образом массы обеих частиц. Используем 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

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

Физический смысл ясен, и формула почти точная. Единственный серьезный недостаток состоит в том, что мы считали каждое столкновение реакционным. Даже когда молекула В проходит по касательной к А, мы считали что происходит реакция:

Площадь основания цилиндра столкновений совпадает с сечением реакции  $\sigma$  (А, В). Сечение реакции имеет размерность площади. По определению оно равно

$$\sigma(A, B) = dn_B / \rho_B \quad (18)$$

$dn_B$  – количество молекул В, прореагировавших в единицу времени {частицы/ время},  $\rho_B$  – поток В через единицу площадки. Таким образом, сечение совпадает с максимальной окружностью, описанной вокруг А, такой, что если центр В пройдет через нашу окружность, частица В прореагирует с А. Очевидно, что пока мы используем очень большое сечение реакции. Молекулы едва задевают друг друга, а мы предполагаем, что этого касания достаточно, для того, чтобы реакция произошла.

Сечение должно быть меньше, и лишь какая-то доля столкновений приводит к реакции.

Допустим, что эта доля определяется экспонентой  $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ . Тогда наша формула становится похожа на выражение Аррениуса!

$$k = N_A \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left( \frac{1}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_A}{RT}} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (19)$$

Формула (19) – 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 сечения столкновений.

Пусть молекула В налетает на А со скоростью  $V$ , т.е. с кинетической энергией

$$\mathcal{E} = \frac{mV^2}{2} \quad (20)$$

Химическая реакция произойдет, если в момент столкновения проекция вектора скорости  $V$  на линию, соединяющую центры масс (геометрические центры молекул-шариков) больше (или равна) некоторой критической величины  $V_K$ . Чтобы это условие было выполнено, для разных скоростей  $V$  следует нарисовать цилиндры столкновений с разными радиусами оснований. Найдем связь между скоростью  $V$  (кинетической энергией  $\mathcal{E}$ ) налетающей частицы и  $b$  - радиусом основания цилиндра столкновений.

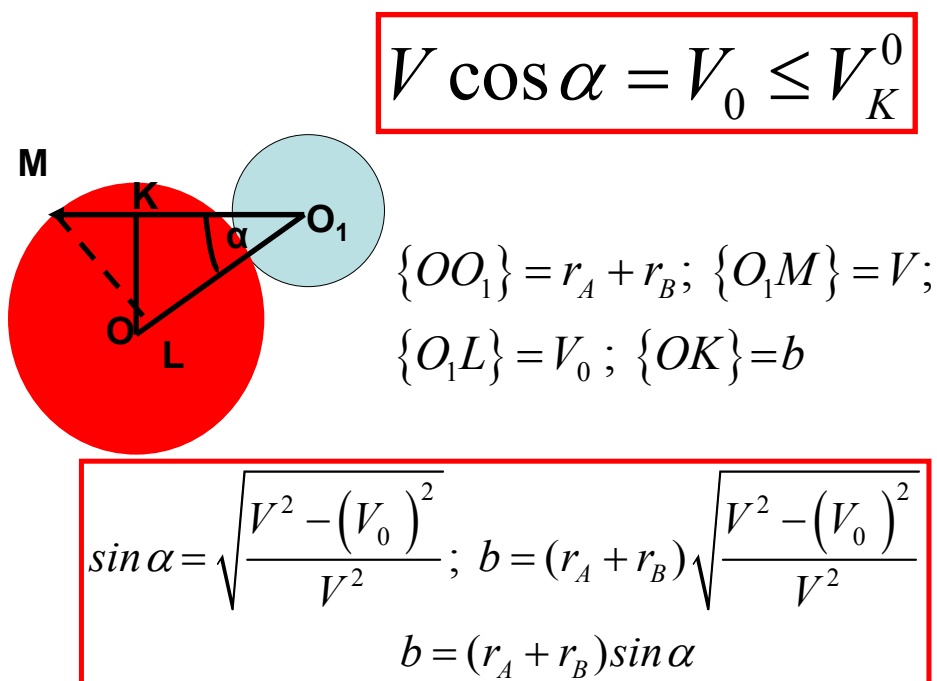


Рис. 3. Расчет радиуса основания цилиндра столкновений для молекул, имеющих скорость  $V$ .

Из простых геометрических соображений (теорема Пифагора!) находим:

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

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{V^2 - V_K^2}{V^2}} = \sqrt{1 - \frac{V_K^2}{V^2}} = \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_K}{\varepsilon}} \quad (21)$$

Вместо  $\pi d^2$  для площади основания цилиндра столкновений мы должны записать

$$\pi d^2 \times \left( \frac{V^2 - V_K^2}{V^2} \right) \quad (22)$$

(Продолжение в следующей лекции).