

## Лекция 10

Строгий вывод уравнения Траутца-Льюиса. (продолжение)

Р. стр. 232-247

Е. стр. 122-125, 136-146

Э-К, стр. 102-110.

*Распределение по скорости относительного движения.*

Необходимо найти распределение для скорости относительного движения пары частиц **A** и **B**.

Абсолютные скорости молекул **A** и **B** распределены по закону Максвелла

$$dw(V) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{mV^2}{2kT} \right) dV = \rho(V) dV \quad (1)$$

$V$  – вектор скорости,  $\rho(V) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{mV^2}{2kT} \right)$  – функция плотности

вероятности.

Вероятность того, что **A** имеет вектор скорости от  $V_A$  до  $V_A + dV_A$ , а **B** имеет скорость от  $V_B$  до  $V_B + dV_B$  равна

$$d w_A (V_A) d w_B (V_B) = \rho (V_A) \rho (V_B) dV_A dV_B =$$

$$\left( \frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{m_A V_A^2}{2kT} \right) \left( \frac{m_B}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{m_B V_B^2}{2kT} \right) dV_A dV_B \quad (2)$$

Существует тождество

$$\frac{m_A V_A^2}{2} + \frac{m_B V_B^2}{2} = \frac{\mu V_{отн}^2}{2} + \frac{(m_A + m_B) V_{ц.м.}^2}{2} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$V_{ц.м.}$  – скорость центра масс, определяемая по формуле

$$V_{\text{ц.м.}} = \frac{m_A V_A + m_B V_B}{m_A + m_B} \quad (4)$$

$V_{\text{отн}}$  — относительная скорость движения А и В

$$V_{\text{отн}} = (V_A - V_B) \quad (5)$$

Основываясь на (3), можно записать

$$\rho(V_A) \rho(V_B) = \rho(V_{\text{ц.м.}}) \rho(V_{\text{отн}}) \quad (6)$$

С другой стороны, верно соотношение

$$dV_B dV_A = dV_{\text{отн}} dV_{\text{ц.м.}} \quad (7)$$

Из соотношений (6) и (7) получается соотношение для элементов вероятности

$$\begin{aligned} dw(V_{\text{ц.м.}}) dw(V_{\text{отн}}) &= \rho_{\text{ц.м.}} \rho_{\text{отн}} dV_{\text{ц.м.}} dV_{\text{отн}} = dw(V_A) dw(V_B) = \\ &= \rho(V_A) \rho(V_B) dV_A dV_B \end{aligned} \quad (8)$$

Вектора  $V_A$  и  $V_B$  связаны с  $V_{\text{отн}}$  и  $V_{\text{ц.м.}}$  соотношениями (4) и (5).

Скорость относительного движения не зависит от скорости центра массы, поэтому можно проинтегрировать (8) по всем возможным значениям скорости центра масс  $V_{\text{ц.м.}}$ :

$$dw(V_{\text{отн}}) = \left( \int \rho_{\text{ц.м.}} dV_{\text{ц.м.}} \right) \rho_{\text{отн}} dV_{\text{отн}} = \rho_{\text{отн}} dV_{\text{отн}} \quad (9)$$

Уравнение (9) дает вероятность того, что пара молекул А и В имеют относительную скорость от  $V_{\text{отн}}$  до  $V_{\text{отн}} + dV_{\text{отн}}$ . Скорость центра массы при этом может быть любой.

Интеграл в скобках равен единице по определению, поскольку  $\rho_{\text{ц.м.}}$  — плотность вероятности и интегрирование проводится по всей области ее определения.

Направление скорости относительного движения  $V_{\text{отн}}$  для нас неважно. В выражении (9) перейдем от декартовых координат к сферическим и проинтегрируем по всем углам  $\varphi$  и  $\theta$

$$dV_{x,\text{отн}} dV_{y,\text{отн}} dV_{z,\text{отн}} = V^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$dw(V, \varphi, \theta) = \rho(V, \varphi, \theta) * V^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$d w(V) = \rho(V) V^2 dV \times \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \times \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (10)$$

Здесь  $V$  – модуль относительной скорости. Величина  $\rho(V)$  определяется формулой, аналогичной формуле (1) с массой  $\mu$ .

Интегрирование (10) идет по  $\varphi$  от 0 до  $2\pi$  и по  $\theta$  от 0 до  $\pi$ . В результате получаем

$$dw(V) = \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left( -\frac{\mu V^2}{2kT} \right) V^2 4\pi dV \quad (11)$$

Теперь вернемся к нашему цилиндру столкновений. Сколько молекул с модулем относительной скорости от  $V$  до  $V+dV$  прореагирует с  $A$  в единицу времени? Очевидно

$$dr = \pi d^2 \times \left( \frac{V^2 - V_0^2}{V^2} \right) \times V \times \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left( -\frac{\mu V^2}{2kT} \right) V^2 4\pi n_B dV \quad (12)$$

Первые три сомножителя в (12) справа – это объем цилиндра столкновений. (См. формулу (23) в лекции 9. Критическую скорость  $V_K$  мы обозначали как  $V_0$ ). Произведение остальных сомножителей дает количество молекул  $n_B$ , имеющих относительную скорость от  $V$  до  $dV$  внутри нашего цилиндра. Учитываются только молекулы  $B$ , движущиеся параллельно боковой стенке цилиндра. Остальные направления учтены при интегрировании по углам ( см. (10)).

Молекула  $A$  считается неподвижной, и вся относительная скорость движения  $A$  и  $B$  отдана  $B$ . Упростим уравнение (12):

$$dr = \pi \times \pi^{-\frac{1}{2}} d^2 \times (V^2 - V_0^2) \times V \times \left( \frac{2^{\frac{1}{2}} \mu}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left( -\frac{\mu V^2}{2kT} \right) n_B dV \quad (13)$$

Теперь, для того чтобы получить полное число прореагировавших молекул  $A$  нужно проинтегрировать выражение (13) по скорости от критической скорости  $V_0$  до бесконечности и умножить его на  $n_A$ . Ниже критической скорости интегрировать не нужно, потому что молекулы  $B$  с такой скоростью, хотя и столкнутся с  $A$ , прореагировать не смогут.

Поэтому

$$\frac{-dn_B}{dt} = \int_{V_0}^{\infty} \pi d^2 (V^2 - V_0^2) \times V \times \left( \frac{2^{\frac{1}{3}} \mu}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left( \frac{-\mu V^2}{2kT} \right) dV \times n_A n_B \quad (14)$$

Введем новую переменную  $x$  :

$$x = \frac{\mu}{2kT} (V^2 - V_0^2); \quad -\frac{\mu V^2}{2kT} = -x + \frac{-\mu V_0^2}{2kT}$$

$$dx = \frac{\mu}{2kT} 2V dV; \quad dV = dx \times \frac{kT}{\mu};$$

$$\exp\left( -\frac{\mu V^2}{2kT} \right) = \exp\left( -\frac{\mu V_0^2}{2kT} \right) \times \exp(-x)$$

Тогда получается

$$\begin{aligned} \frac{-dn_B}{dt} &= \\ &= \int_{V_0}^{\infty} \pi d^2 \times \frac{2kT}{\mu} \times x \times \left( \frac{2^{\frac{1}{3}} \mu}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times V \times \exp(-x) \times \exp\left( \frac{-\mu V_0^2}{2kT} \right) \times \frac{kT}{\mu V} dx \times n_A n_B \\ \frac{-dn_B}{dt} &= \pi d^2 n_A n_B \exp\left( \frac{-\mu V_0^2}{kT} \right) \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} x \times \exp(-x) dx \quad (15) \end{aligned}$$

Интеграл берется по частям и равен единице

$$\int_0^{\infty} x \exp(-x) dx = -x \exp(-x) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} -\exp(-x) dx =$$

$$-x \exp(-x) \Big|_0^{\infty} - \exp(-x) \Big|_0^{\infty} = (-0 + 0) - (0 - 1) = 1 \quad (16)$$

В результате из уравнения (15) получаем:

$$-\frac{dn_B}{dt} = \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left( \frac{-\mu V_0^2}{2kT} \right) n_A n_B \quad (17)$$

и

$$r = -\frac{d[B]}{dt} = N_A \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left( \frac{-\mu V_0^2}{2kT} \right) [A][B] \quad (18)$$

Величина  $\frac{\mu V_0^2}{2}$ , минимальная кинетическая энергия реагентов, необходимая для прохождения химической реакции – это энергия активации ТАС:

$$\frac{\mu V_0^2}{2} = E_{ТАС}$$

Для константы скорости бимолекулярной реакции получаем из (18)

$$k = N_A \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left( \frac{-E_{ТАС}}{kT} \right) \quad (19)$$

Формула (19) - это уравнение Траутца-Льюиса.

Предэкспоненциальный множитель равен полному количеству столкновений,  $Z_0$ , между частицами А и В в единицу времени в единице объема. Поэтому

$$k = N_A \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = Z_0 \exp\left(\frac{-E_{TAC}}{kT}\right) = A_{Teop} \exp\left(\frac{-E_{TAC}}{kT}\right) \quad (20)$$

### Энергия активации ТАС.

ТАС не дает способа расчета энергии активации. Энергия активации ТАС может быть рассчитана исходя из экспериментальной энергии активации:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln k_{TAC}}{dT} = \frac{d \ln T}{2dT} - \frac{d\left(\frac{E_{TAC}}{RT}\right)}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_{TAC}}{RT^2}; \quad (21)$$

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{\frac{1}{2}RT + E_{TAC}}{RT^2}; \quad E_A = \frac{1}{2}RT + E_{TAC}$$

При 1000К  $\frac{1}{2} RT = 4$  кДж/моль. Экспериментальные энергии активации - до сотен кДж/моль.

### Основные предположения, использованные при выводе уравнения Траутца-Льюиса:

- 1) Скорости молекул А и В распределены по Максвеллу. Максвелловское распределение поддерживается во все время протекания реакции
- 2) Если в момент столкновения А и В проекция вектора скорости относительного движения на линию, соединяющую центры масс А и В, больше некоторого критического значения  $V_0$ , происходит химическая реакция. ТАС не дает способа расчета  $V_0$
- 3) Молекулы А и В считаются сферическими. Не учитываются вращательная, колебательная, электронная энергии молекул.

### Сравнение результатов ТАС с экспериментом.

Таблица. Кинетические характеристики бимолекулярных реакций в газовой фазе. Т=300К.

Реакция	$A_{\text{эксп}}$ , дм <sup>3</sup> /моль/сек	$A_{\text{теор}}$ , дм <sup>3</sup> /моль/сек	$E_A$ , кДж/моль	$P$
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	$10^{10}$	$6.3 \cdot 10^{10}$	103	$1.6 \cdot 10^{-1}$
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6.3 \cdot 10^7$	$4.0 \cdot 10^{10}$	0	$2.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$10^{12}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	4.8
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.3 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^{11}$	180	$1.7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}$	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	0	$\approx 1$

В таблице сравниваются предэкспоненциальные множители  $A_{\text{эксп}}$  и  $A_{\text{теор}}$ . Теория предсказывает величины порядка  $10^{10} - 10^{11}$  дм<sup>3</sup>/моль/сек. Однако, как видно из таблицы, существуют и гораздо более медленные реакции.

#### Возможные поправки в ТАС.

1) Формула Сазерленда:

$$d_T = d \times \left(1 + \frac{\varphi}{RT}\right), \quad \varphi > 0, \varphi < 0 \quad (22)$$

С помощью уравнения (21) стараются описать небольшое увеличение или уменьшение эффективного радиуса основания цилиндра столкновения за счет взаимного притяжения или отталкивания реагентов А и В.

2) Стерический фактор  $P$ . Стерический фактор определяется как отношение экспериментального (рассчитанного по уравнению Аррениуса) и теоретического (рассчитанного по уравнению Траутца – Льюиса) предэкспоненциальных множителей

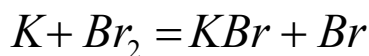
$$P = \frac{A_{\text{эксп}}}{A_{\text{теор}}}$$

Стерический фактор нельзя рассчитать теоретически. Как видно из таблицы, существуют бимолекулярные реакции с  $P \ll 1$ . ТАС может существенно завышать предэкспоненциальный множитель и константу скорости химической реакции. С учетом стерического фактора уравнение Траутца – Льюиса записывают как

$$k = P \times N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-E_{\text{ТАС}}}{kT}\right) = P \times Z_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{ТАС}}}{kT}\right) \quad (23)$$

#### Гарпунная реакция.

Для реакции



стерический фактор больше единицы, т.е. константа скорости превышает число столкновений между молекулами А и В (см. Таблицу). Реакция идет по «гарпунному» механизму:



Когда молекулы реагентов находятся ещё на расстоянии большем  $d$ , происходит перенос электрона с атома калия на молекулу брома (бросок гарпуна), образуется ионная пара, возникает электростатическое взаимодействия. В результате происходит химическая реакция между частицами, которые не должны были столкнуться.

Теория активированного комплекса (ТАК).

Р. стр. 202-210

Э-К. стр. 79-84

Е. стр. 183-187

См. файл «ТАК.pdf»

*Поверхность потенциальной энергии для молекулярной системы.*

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) - это зависимость потенциальной энергии системы от координат атомов. Потенциальная энергия набора изолированных атомов принимается за ноль. ППЭ является результатом решения уравнения Шредингера для данной системы. Уравнение решается в адиабатическом приближении, т.е. отдельно для электронов и ядер. Это возможно, поскольку ядра движутся медленнее электронов; у них в несколько тысяч раз бо́льшие массы. В результате появляется возможность записать и решить уравнение Шредингера для неподвижных ядер

$$H(T_{эл} + H_{я-я} + H_{я-э} + H_{э-э}) \Psi = E_{эл} \Psi \quad (24)$$

Затем положение ядер меняется и находится новое решение. В результате получаем зависимость энергии  $E_{эл}$  от координат ядер. Как обычно, уравнение Шредингера дает набор решений, набор поверхностей  $E_{эл}(0)$ ,  $E_{эл}(1)$  и т.д. Нас интересует поверхность с минимальной энергией,  $E_{эл}(0)$ .

$$U(T=0K) = E_{эл}(0) = E_{эл}(кин) + U_{я-я} + U_{я-э} + U_{э-э} = f(q_1 q_2 q_3 \dots)$$

То, что мы называем потенциальной энергией нашей системы, состоящей из ядер и электронов, представляет собой сумму кинетической энергии электронов, энергии



взаимодействия ядер с ядрами, ядер с электронами, и электронов с электронами. В термодинамическом смысле это внутренняя энергия соответствующая  $0 \text{ К}$ . Уравнение дает несколько решений, спектр потенциальных энергий. При любых значениях координат ППЭ соответствует одному решению. Температура соответствует нулю Кельвина.

Для системы из двух атомов потенциальная поверхность представляет собой кривую зависимости потенциальной энергии от расстояния между ядрами атомов.

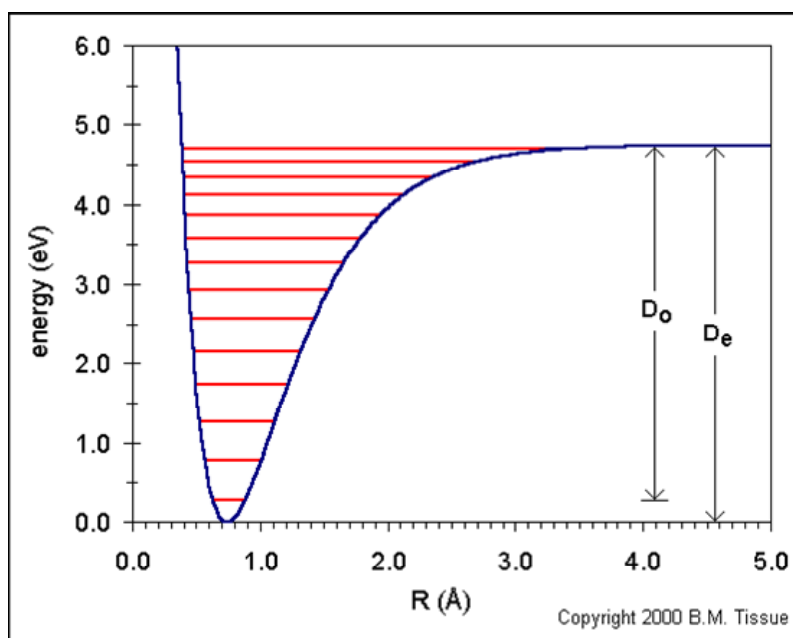


Рис. 1 Кривая потенциальной энергии (ППЭ) для двухатомной молекулы. Красными линиями показаны уровни колебательной энергии. Нижняя линия соответствует нулевому колебательному уровню.

На кривой есть минимумом, соответствующий образованию устойчивой двухатомной молекулы. Энергия в минимуме – это внутренняя энергия молекулы (моля) при абсолютном нуле, которая у нас фигурировала в термодинамике. Молекула находится на нулевом колебательном, вращательном, электронном уровне.

Если система состоит из многих атомов, ППЭ становится многомерной. На рисунке изображена ППЭ для простейшей системы из трех атомов, в которой образуются две устойчивые молекулы **BC** и **AB**.

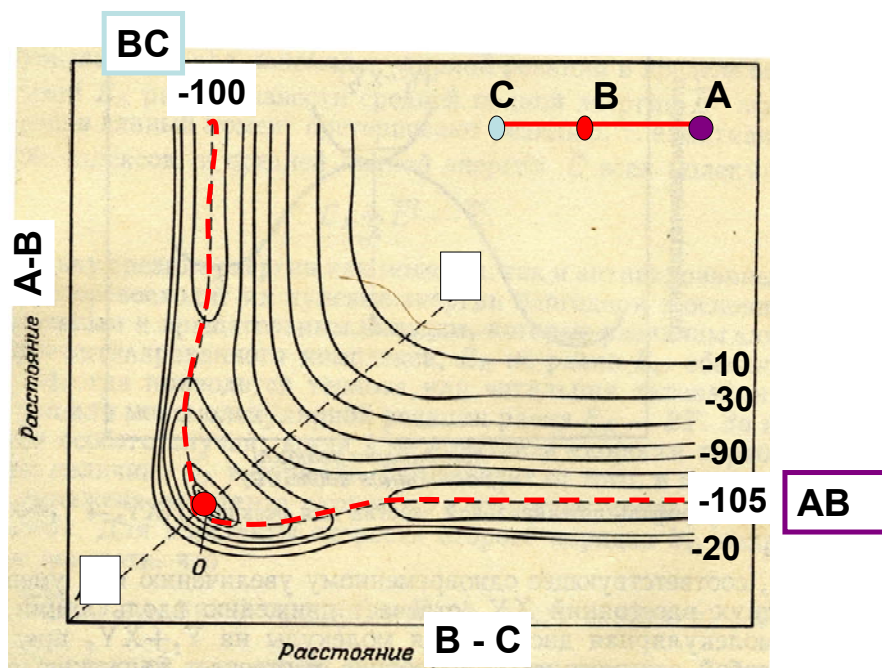
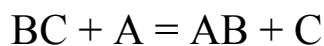


Рис. 2 Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для системы C-B-A. Красным пунктиром обозначен путь реакции. Красная точка – активированный комплекс.

Предположим, что атом A может приближаться к молекуле BC (или атом C к AB) только вдоль линии центра масс. Тогда энергию можно себе представить, как функцию двух переменных  $r(A-B)$  и  $r(B-C)$ . Энергию системы откладывают по оси z. ППЭ представляет собой поверхность в трехмерном пространстве. Принято рассматривать проекцию ППЭ на плоскость (см. рис. 2). Точки с одинаковой энергией соединены линиями. В правом нижнем углу «существуют» молекула A-B и атом C, удаленные друг от друга, в левом верхнем - молекула B-C и атом A. Опишем химическую реакцию



как движение системы (фигуративной точки системы!) по ППЭ.

Необходимо перебраться из долины реагентов (левый верхний угол) в долину продуктов (правый нижний угол).

Когда атом A начнет приближаться к BC, расстояние в самой молекуле BC тоже может меняться, и при этом будет каким-то образом меняться энергия системы. Система в ходе реакции передвигается по ППЭ таким образом, чтобы при каждом следующем шаге максимально уменьшить свою энергию (движение по максимальному градиенту энергии). Выбранный таким образом путь от реагентов к продуктам называется *путем реакции*. «Энергетический профиль» реакции приведен на рисунке 3.

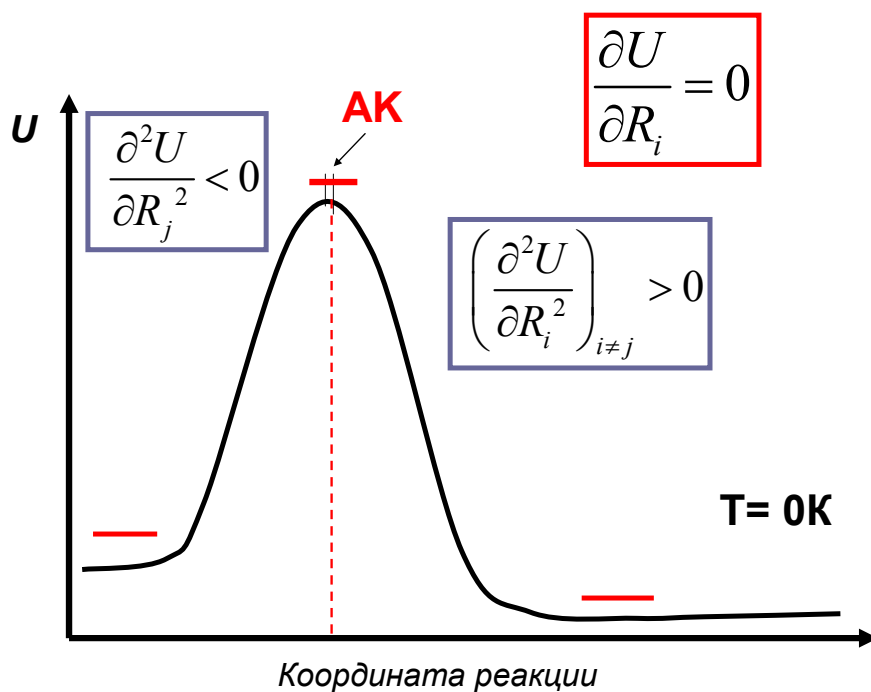


Рис.3 Зависимость энергии системы от координаты реакции. Показаны энергия и координаты активированного комплекса (АК). Красные отрезки – основные колебательные уровни реагентов (слева), АК (в центре), продуктов (в центре).

По оси абсцисс отложено расстояние вдоль красной пунктирной линии (см. рис.2) т.е. координата реакции, по оси ординат – энергия системы. Реакцию представим себе, как движение фигуративной точки вдоль пути реакции. Путь реакции находится на одной ППЭ, т.е. перехода от одного электронного решения к другому не происходит. Максимум энергии на пути реакции соответствует *переходному состоянию*. Конфигурацию, соответствующую переходному состоянию, назовем *активированным комплексом*. Активированный комплекс - не молекула, не промежуточное соединение, поскольку его конфигурация не соответствует минимуму энергии на ППЭ. Первая производная энергии системы по любой из координат на ППЭ для переходного состояния равна нулю. Вторая производная положительна по любой из координат, кроме координаты реакции ( $i \neq j$ , см. рисунок 3, знак производной соответствует минимуму). Вторая производная по координате реакции отрицательна ( $i = j$ , знак производной указывает на максимум). Переходное состояние является *седловой точкой* на ППЭ (максимум по одной координате, минимум – по всем остальным).