

# **Практическое занятие по физической химии 14 февраля 2022 года**

**Теоретические основы химической кинетики**

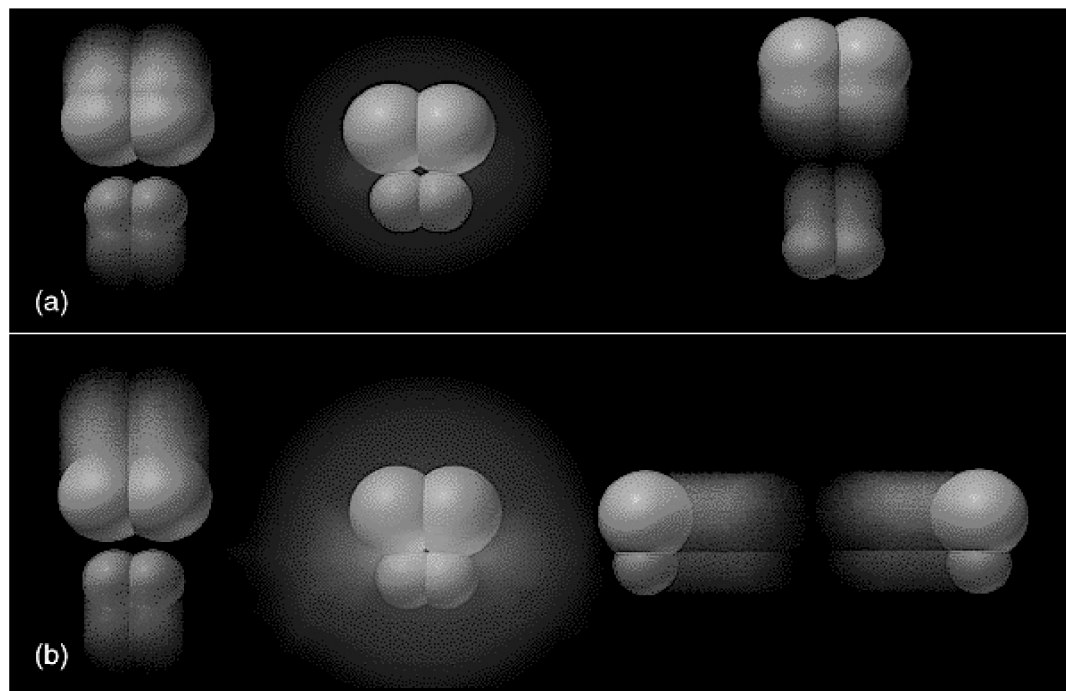
14.02.2020 в 13-30 online

<http://disrm4.zabgu.ru/b/pwt-nc4-gaz>

# Теория активных столкновений (С. Аррениус)

Условия для прохождения реакции:

- Молекулы должны столкнуться.
- Молекулы должны обладать необходимой энергией (энергией активации).
- Молекулы должны быть правильно ориентированы относительно друг друга.



## Энергия активации. Теория Аррениуса.

Более точную зависимость скорости химической реакции от температуры экспериментально установил Аррениус, предложивший уравнение:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

где ***E*** - энергия активации; ***K*** - константа скорости.

$$E_{акт} = \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$$

$E_{акт}$  - некоторое избыточное количество энергии (по сравнению со средней), необходимое для вступления молекул в реакцию.

$E_{акт} = 80 - 240$  кДж/моль - для элементарных химических реакций

$E_{акт} < 60$  кДж/моль - для реакций с участием атомов и радикалов

$E_{акт}$  зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой каждой реакции

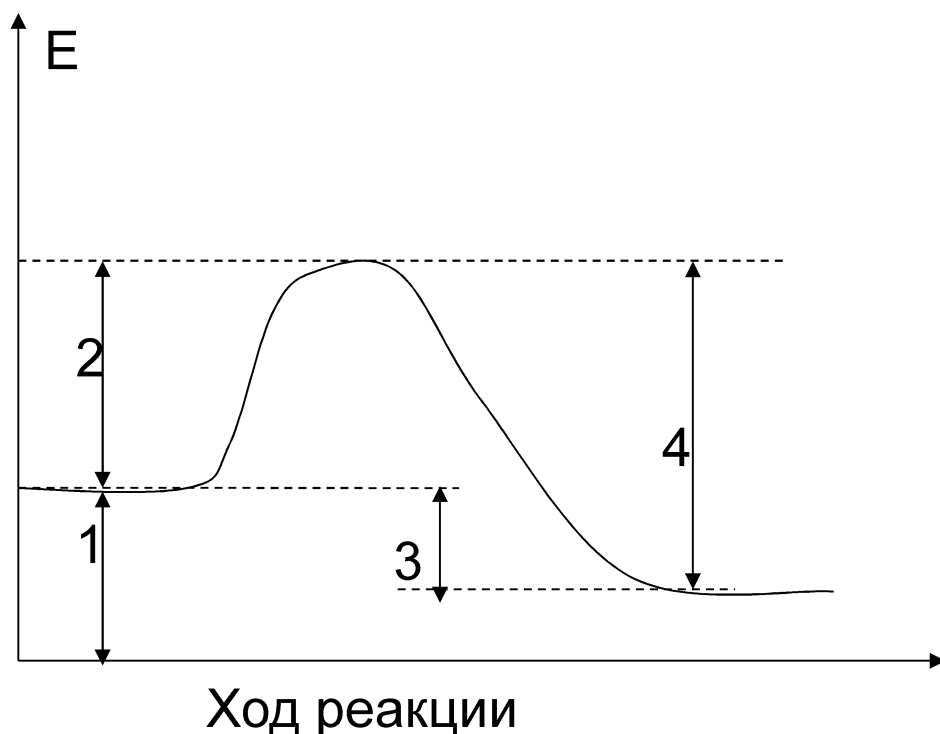


**Сванте-Август  
Аррениус  
19.02.1859**

## Уравнение Аррениуса

столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

*Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.*



$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$$

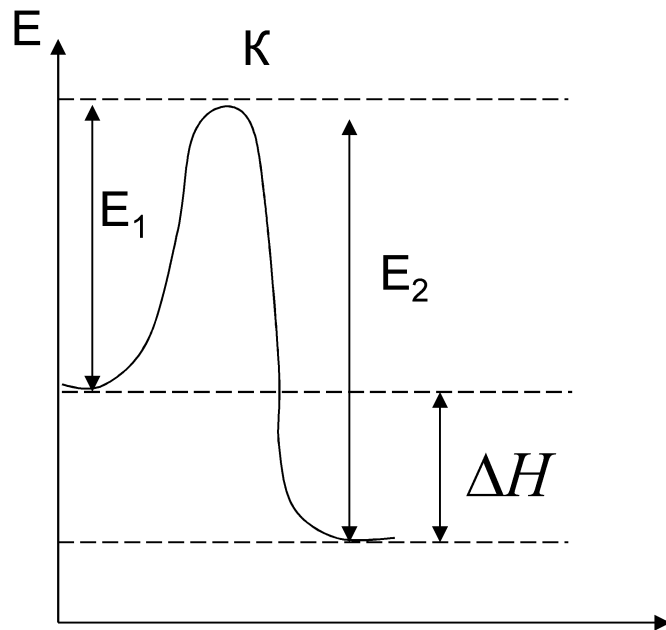
1 – энергия исходных веществ,  
 $E_{\text{исх}}$ ;

2 – энергия активации,  $E_a$ ;

3 – тепловой эффект реакции,  $\Delta H$ ;

4 – энергия активации обратной  
реакции,  $E_{\text{аоб}}$ .

Связь  $E_{\text{акт}}$  с тепловым эффектом реакции.

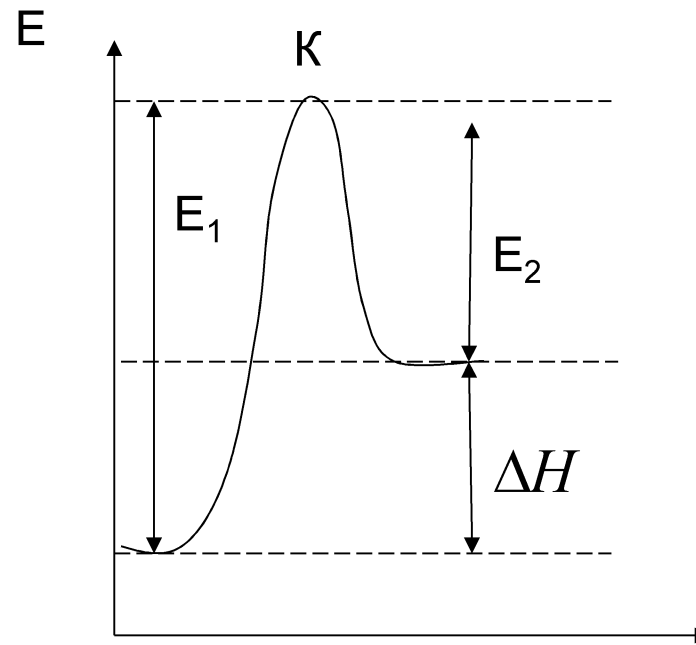


Ход реакции

$$\Delta H < 0$$

$$E_1 < E_2$$

реакция экзотермическая



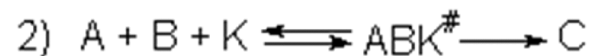
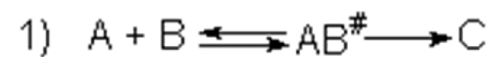
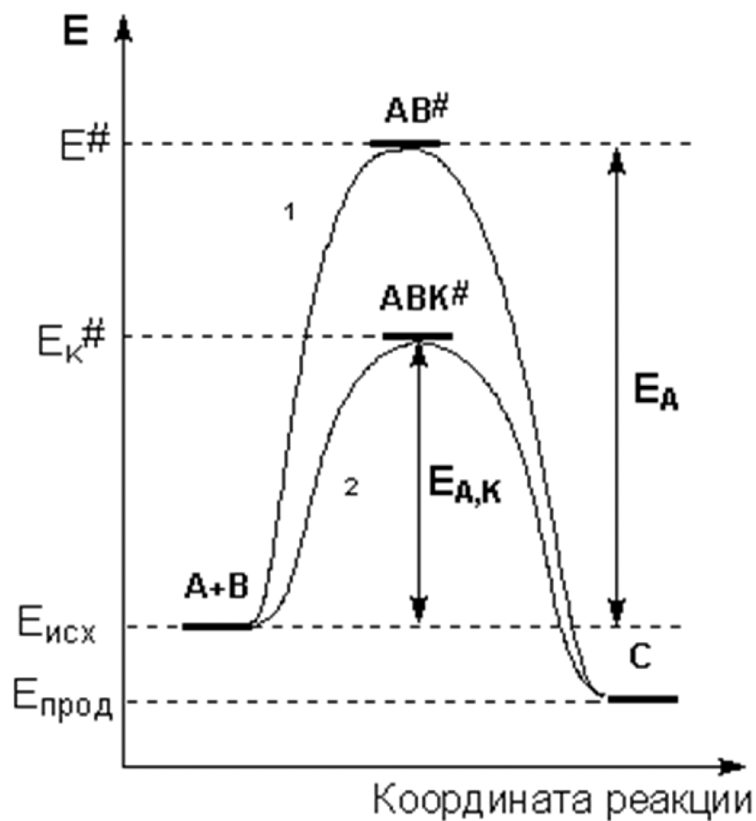
Ход реакции

$$\Delta H > 0$$

$$E_1 < E_2$$

реакция эндотермическая

Точка К - активированный комплекс

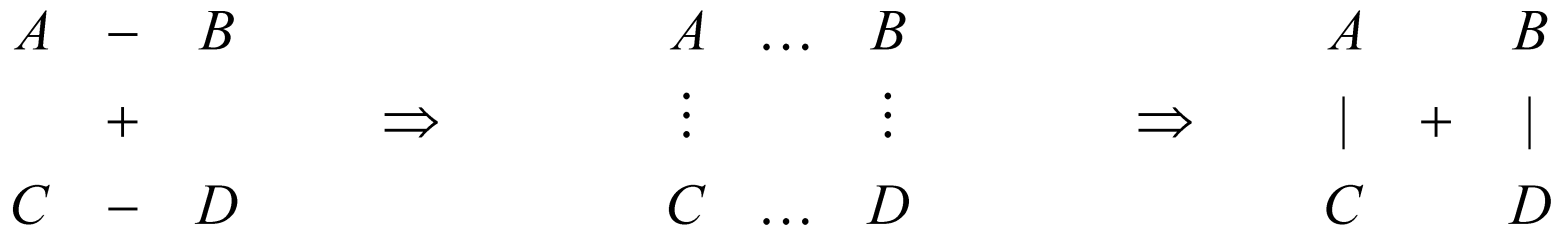


Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора.

*Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).*

Понятие «энергия активации» было введено Аррениусом в **теории активных столкновений (ТАС)**: химическое взаимодействие осуществляется только при взаимодействии активных частиц, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированы в пространстве относительно друг друга.

В ТАС считается, что акт превращения начальных веществ в конечные продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. Источники активации молекул могут быть различными: температура, наличие катализатора, действие электрических разрядов, удары электронов,  $\alpha$ -частиц, нейтронов и т.д. Введение стерического множителя в ТАС не позволяет полностью раскрыть его физический смысл, не дает путей расчета, ограничиваясь лишь приближенным значением величины. На основе теории ТАС выдвинута **теория активированного комплекса (ТАК)**: всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние (активированный комплекс), когда в реагирующей системе исчезают отдельные связи в исходных молекулах и возникают новые связи, характерные для продуктов реакции. То есть начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний:



Исходные вещества      Активированный комплекс      Продукты реакции

Рассматривая путь реакции через активированный комплекс, ТАК дает уравнение:

$$K = \alpha \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

или, зная, что

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \qquad K = \alpha \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

где  $\alpha$  - трансмиссионный множитель, учитывающий долю активных молекул, превращающихся в конечный продукт реакции, для большинства реакций он равен единице, и в приближенных расчетах его можно не учитывать;

$k$  - постоянная Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23}$ ;

$h$  - постоянная Планка,  $6,626 \cdot 10^{-34}$ ;

$\Delta G^*$  - изменение изобарно-изотермического потенциала активации;



$\Delta S^*$  - изменение энтропии в процессе образования активированного комплекса;

$\Delta H^*$  - изменение энтальпии активации.

Энергия активации с изменением энтальпии реакции связана уравнением:

$$E = \Delta H^* + \nu RT,$$

где  $\nu$  - число реагирующих молекул.

Полагая, что  $E \approx \Delta H^*$  получаем

$$P \cdot Z_0 = \alpha \cdot \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}},$$

отсюда стерический фактор называют энтропийным множителем или вероятностным фактором, так как он определяет энтропию при образовании активированного комплекса.

## Стерический фактор Р

определяет эффективность химического взаимодействия частиц

$$A = Pz$$

Уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

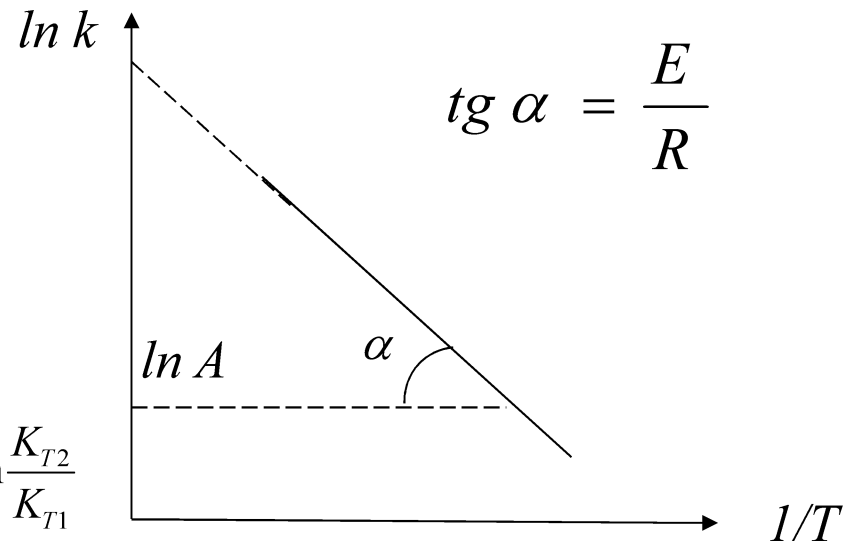
$z$  - число эффективных столкновений между частицами

$P$  - фактор вероятности (стерический множитель)  $P \leq 1$

Логарифмическая форма уравнения Аррениуса

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}}$$



Распределение частиц по энергиям.

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

Уравнение Больцмана

$N^*$  - число активных частиц

$N$  - общее число частиц

$$z = \frac{N^*}{N} = 10^{-10} \div 10^{-20}$$

если  $\frac{N^*}{N} > 10^{-10}$  то реакция идет мгновенно



Людвиг Больцман  
1844 –1906

## Примеры задач с решением

1. Рассмотрим смесь водорода и азота, в которой мольная доля последнего  $X_{N_2}$  равна 0,25, при давлении 1 бар и температуре 25 °С.

*Задание:* зная эффективные диаметры водорода,  $d_{H_2} = 0,271$  нм и азота,  $d_{N_2} = 0,373$  нм, требуется рассчитать:

- а) частоту двойных столкновений;
- б) число столкновений между одной молекулой водорода и остальными молекулами водорода, затем — всеми молекулами азота в смеси;
- в) число столкновений между одной молекулой азота и остальными молекулами азота, затем — всеми молекулами водорода в смеси;
- г) число столкновений между молекулами  $H_2$  ( $Z_{11}$ ), затем (отдельно) между молекулами  $N_2$  ( $Z_{22}$ );
- д) число столкновений между молекулами водорода и азота в смеси  $Z_{12}$ . Чему равно общее число двойных столкновений  $Z_{11}$ ,  $Z_{22}$ ,  $Z_{12}$ ?

*Решение:* а) частоту двойных столкновений рассчитываем по формуле

$$z_0 = \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = d_{12}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2}.$$

Эффективный диаметр столкновений равен  $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2) = \frac{1}{2}(0,271 + 0,373) = 0,322$  нм.

Находим приведенную массу

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A} = \\ &= \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} + 28,01 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}} \times \\ &\times \frac{28,01 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 3,13 \cdot 10^{-27} \text{ кг}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_0 &= 3,14 (3,22 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 \times \\ &\times \left\{ \frac{8(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})[1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}/1 \text{ Дж}]}{3,14(3,13 \cdot 10^{-27} \text{ кг})} \right\}^{1/2} = \\ &= 5,96 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}; \end{aligned}$$

б) в первом случае используем соотношение:

$$z_{11} = n_1 \pi d_1^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 2^{1/2} n_1 \pi d_1^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2}.$$

Найдем  $n_1$  — число молекул водорода в  $1 \text{ м}^3$  или его молекулярную плотность

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{p_{\text{H}_2} N_A}{RT} = \\ &= \frac{(0,75 \text{ бар})[(10^5 \text{ Па})/(1 \text{ бар})](6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})}{(8,314 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})} = \\ &= 1,82 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{11} &= 2^{1/2} (1,82 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}) 3,14 (2,71 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 \times \\ &\times \left\{ \frac{8(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}/1 \text{ Дж})}{3,14(2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг})/(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} \right\}^{1/2} = \\ &= 1,05 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Теперь найдем число столкновений между одной молекулой водорода и всеми молекулами азота в смеси  $z_{12} = n_2 \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$ . Молекулярная плотность азота равна

$$n_2 = \frac{N_A p}{RT} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,25 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 298} = 6,08 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}.$$

Используя также полученные в п. а) значения  $d_{12}$  и  $\mu$ , находим  $z_{12}$

$$z_{12} = 6,08 \cdot 10^{24} \cdot 3,14(3,22 \cdot 10^{-10})^2 \left( \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 3,13 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} =$$

$$= 3,62 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Суммарное число столкновений одной молекулы  $\text{H}_2$  с другими молекулами в смеси

$$z_{\text{H}_2(\Sigma)} = 1,05 \cdot 10^{10} + 3,62 \cdot 10^9 = 1,41 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

в) проведем аналогичный расчет для одной молекулы азота.

$$z_{22} = 2^{\frac{1}{2}} n_2 \pi d_2^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_2} \right)^{\frac{1}{2}} = 2^{\frac{1}{2}} (6,08 \cdot 10^{24}) 3,14(3,73 \cdot 10^{-10})^2 \times$$

$$\times \left[ \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 28,01 \cdot 10^{-3} / (6,022 \cdot 10^{23})} \right]^{\frac{1}{2}} =$$

$$= 1,8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1};$$

$$z_{21} = n_1 \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 1,82 \cdot 10^{25} \cdot 3,14 (3,22 \cdot 10^{-10})^2 \times$$

$$\times \left[ \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 3,13 \cdot 10^{-27}} \right]^{1/2} = 1,08 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

$$z_{N_2(\Sigma)} = 1,8 \cdot 10^9 + 1,08 \cdot 10^{10} = 1,26 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

г) для вычисления общего числа столкновений между всеми молекулами водорода используем формулу:

$$Z_{11} = \frac{n_1^2 \pi d_{11}^2}{2^{1/2}} \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} = \frac{(1,82 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3})^2 3,14 (2,71 \cdot 10^{-10})^2}{2^{1/2}} \times$$

$$\times \left[ \frac{8(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}) / (1 \text{ Дж})}{3,14(2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} \right]^{1/2} =$$

$$= 9,55 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}.$$



Аналогичным образом проведем расчет числа двойных столкновений между всеми молекулами азота, т.е. идентичными молекулами

$$Z_{22} = \frac{n_2^2 \pi d_{22}^2}{2^{1/2}} \left( \frac{8kT}{\pi m_2} \right)^{1/2} = \frac{(6,08 \cdot 10^{24})^2 3,14 (3,73 \cdot 10^{-10})^2}{2^{1/2}} \times$$

$$\times \left[ \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 (28,01 \cdot 10^{-3}) / (6,022 \cdot 10^{23})} \right]^{1/2} = 5,42 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Различия в значениях молекулярной плотности водорода и азота оказывают на результат большее влияние, чем разница в диаметрах молекул;

д) для расчета числа столкновений между молекулами разного сорта используем формулу:

$$Z_{12} = n_1 n_2 \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 1,82 \cdot 10^{25} \cdot 6,1 \cdot 10^{24} \cdot 3,14 \times$$

$$\times (3,22 \cdot 10^{-10})^2 \left( \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 3,13 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} = 6,62 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Общее число столкновений

$$Z_{\Sigma} = Z_{11} + Z_{22} + Z_{12} = 9,55 \cdot 10^{34} + 5,42 \cdot 10^{33} + 6,62 \cdot 10^{34} =$$

$$= 1,67 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

2. Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для реакции  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$  равен  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

*Задание:* с помощью теории активных столкновений вычислите при 400 К эффективный диаметр и сечение столкновений, полагая, что стерический множитель равен единице.

*Решение:* предэкспоненциальный множитель для бимолекулярной реакции молекул разного сорта в рамках теории активных столкновений имеет вид

$$A = N_A \pi d_{12}^2 \bar{v} = N_A \pi d_{12}^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu N_A} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Появление в формуле (1) числа Авогадро  $N_A$  связано с переходом от размерности  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекулы}^{-1}$  к указанной в условии размерности  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Находим последовательно все необходимые величины в системе СИ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A} \Rightarrow \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mu N_A &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{(79,904 \cdot 10^{-3} \text{ кг})(2,0158 \cdot 10^{-3} \text{ кг})}{79,904 \cdot 10^{-3} + 2,0158 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 1,966 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\bar{v} = \left( \frac{8RT}{\pi \mu N_A} \right)^{1/2} = \left[ \frac{8(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})400 \text{ К}}{3,14(1,966 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})} \right]^{1/2} =$$

$$= 2076 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3)$$

Сечение столкновений  $\sigma$  равно  $\pi d_{12}^2$ , следовательно, из уравнения (1) находим

$$\sigma = \left[ \frac{A}{N_A \left( \frac{8RT}{\pi \mu N_A} \right)^{1/2}} \right] = \frac{(3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})(10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^3}{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(2076 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})} =$$

$$= 2,40 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2; \quad (4)$$

$$d_{12} = \left( \frac{\sigma}{\pi} \right)^{1/2} = \left( \frac{2,4 \cdot 10^{-20}}{3,14} \right)^{1/2} =$$

$$= 0,874 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,0874 \text{ нм}. \quad (5)$$

3. *Задание:* покажите, какой вид имеет температурная зависимость константы скорости для реакции между двумя двухатомными молекулами с образованием нелинейного комплекса при низких и высоких температурах. Получите соотношение между истинной и опытной (аррениусовской) энергиями активации для этой реакции в обоих случаях.

*Решение:* основное уравнение теории активированного комплекса имеет вид

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_{AB}Q_{CD}} e^{-\frac{E_0}{RT}}; \quad (1)$$

$$Q_{AB} = f_\pi^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}} \sim T^{3/2} T T^\Theta = T^{5/2+\Theta}, \quad Q_{CD} \sim T^{5/2+\Theta};$$

$$Q_{\text{AK}}^\ddagger = f_\pi^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^5 \sim T^{3/2} T^{3/2} T^{5\Theta} = T^{3+5\Theta};$$

$$k \sim T \frac{T^{3+5\Theta}}{T^{5/2+\Theta} T^{5/2+\Theta}} e^{-\frac{E_0}{RT}} = T^{-1+3\Theta} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (2)$$

При низких температурах

$$\Theta = 0, \quad k \sim T^{-1} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (3)$$

При высоких температурах

$$\Theta = 1, \quad k \sim T^2 e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (4)$$

Для установления количественного соотношения между опытной и истинной энергиями активации проводится стандартная операция: последовательное логарифмирование и дифференцирование уравнения Аррениуса  $k = Ae^{-\frac{E_0}{RT}}$  и полученных выше в рамках теории активированного комплекса зависимостей  $k$  от  $T$ .

Так, при низких температурах  $k \sim T^{-1}e^{-\frac{E_0}{RT}}$ ,  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_0 - RT}{RT^2}$ . В этом случае

$$E_a = E_0 - RT \quad \text{или} \quad E_0 = E_a + RT. \quad (5)$$

При высоких температурах  $k \sim T^2e^{-\frac{E_0}{RT}}$ , следовательно,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{2}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + 2RT}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

В этом случае

$$E_a = E_0 + 2RT \quad \text{или} \quad E_0 = E_a - 2RT. \quad (6)$$

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Прочитать главу XXIV «Теоретические основы расчета константы скорости реакции» Сборника примеров и задач по физической химии И.В. Кудряшова, Г.С. Каретникова..
2. Разобрать примеры задач с решениями из этой главы.
3. Решить многовариантные задачи № 1 и 2 со стр. 411-413 (свой вариант).