

В 50-х годах была создана **теория РРКМ**: усовершенствованная Маркусом модель Касселя, Райса и Рамспергера, развитие и усовершенствование которой продолжается и сейчас.

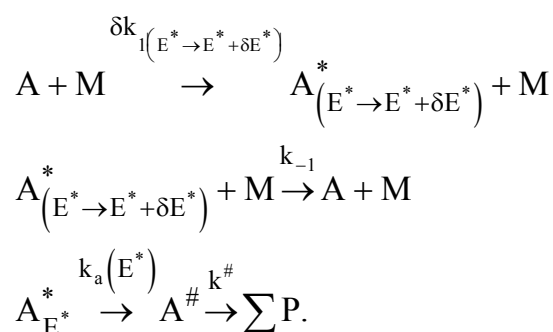


Схема мономолекулярной реакции во многом аналогична модели Линдемманна-Хиншельвуда, но добавлена стадия, учитывающая перераспределения энергии в активной молекуле. Концентрации активных частиц и активированного комплекса полагаются стационарными. Предполагается, что молекула активируется

в соударениях, причем активация происходит в некоторый интервал энергии. Если приобретенная энергия равна или больше порогового значения, молекула способна к превращению. Но для превращения нужно определенное распределение энергии по степеням свободы и квантовым состояниям, т.е. должен образоваться активированный комплекс, который уже и распадается. Т.е. основное отличие от схемы Линдемманна-Хиншельвуда - введение стадии перехода активной молекулы в активированный комплекс. В активированном комплексе должны быть согласованы и фазы колебаний. Поэтому активная молекула имеет определенное время жизни, за которое все эти процессы перераспределения энергии должны успеть произойти. Для использования аппарата статистической термодинамики нужно случайное время жизни активной молекулы, чего нет в схеме Хиншельвуда. Активированный комплекс существует на вершине барьера и не стабилен при движении в любом направлении. У него отсутствует определенное время жизни и он распадается со скоростью его образования. Возможно существование нескольких активированных комплексов - критически конфигураций молекулы, отличающихся квантовыми числами.

Энергетическая диаграмма:



щены индексы, относящиеся к энергии у констант скорости стадий активации и перехода активной молекулы в АК.

Константа скорости дезактивации ( $k_{-1}$ ) рассчитывается по ТАС и ее полагают равной  $Z_0$ : числу всех соударений, а иногда вводят еще и коэффициент  $\lambda < 1$  (обычно  $\approx 0,5$ ), учитывающий несильные соударения, т.е. такие соударения, при которых молекула не теряет в 1-ом ударе весь избыток энергии по сравнению с величиной барьера.

Расчет  $dk_1/k_{-1}$  как и в ТАК проводят в предположении статистического равновесия А и А\* через отношение сумм по состояниям, но в которых рассматривают только вклад степеней свободы, отвечающих за процесс перераспределения энергии.

$$\frac{dk_1}{k_{-1}} = \frac{q^*}{q_2} = \frac{\sum_{E^* \rightarrow E^* + \delta E^*} g_i \exp(-E_i / kT)}{q_2} . \text{ Почему нет экспоненты в члене, содержащем со-}$$

отношение сумм по состояниям?

Поскольку по схеме процесса интервал энергии, в который активируются молекулы, мал, то можем считать, что  $E_i = E^*$  на этом интервале  $dE^*$  и

$$\frac{dk_1}{k_{-1}} = \frac{q^*}{q_2} = \frac{\exp(-E^* / kT) \left( \sum_{E^* \rightarrow E^* + \delta E^*} g_i \right)}{q_2} = \frac{N^*(E^*) \exp(-E^* / kT)}{q_2} dE^* .$$

Здесь суммирование по всем квантовым состояниям активной молекулы в малом интервале энергий заменили непрерывной функцией плотности квантовых состояний на единицу энергии:  $N^*(E^*)$ . При больших энергиях это допустимо, т.к. при энергии 65 ккал/моль на 1 ккал приходится  $2 \cdot 10^9$  состояний. При этом по принципу неопределенности Гайзенберга уровни энергии будут перекрываться. Такое допущение не строго при малых значениях энергетического барьера. Так для молекулы  $\text{CO}_2$  при возбуждении на 10 ккал/моль будет только 25 колебательных уровней и допущение о непрерывности распределения энергетических уровней, конечно, не имеет смысла.

*Расчет  $k_{(a)}$ .*

Основой расчета служит уже использованное допущение стационарности концентра-

$$\text{ции } A^\# . \text{ Тогда } k_a [A^*] = k^\# [A^\#] \text{ и } k_a = k^\# \left( \frac{[A^\#]}{[A^*]} \right)_{\text{стац.}} = \frac{1}{2} k^\# \left( \frac{[A^\#]}{[A^*]} \right)_{\text{равн.}} . \text{ Поче-}$$

му появился множитель 1/2?

Теперь надо учесть, что в АК энергия может быть распределена между разными степе-

нями свободы, т.е.  $k_a = \frac{1}{2} \sum_{E_{vr}=0}^{E^{\#}} k^{\#}_{(x)} \left( \frac{\left[ A^{\#}_{(E_{vr,x})} \right]}{\left[ A^*_{(E^*)} \right]} \right)_{\text{равн.}}$ . Понятно, что константа скоро-

сти превращения АК зависит только от E и в первую очередь от поступательной - x.

$$\text{Расчет } k^{\#}_{(x)}.$$

Распад АК рассматривается как движение частицы в потенциальном ящике определенной длины: как в ТАК это некий отрезок на вершине барьера. Масса частицы берется как приведенная для всех атомов. Если x - энергия, то скорость движения частицы и время прохождения ящика равны:  $v = (2x / \mu)^{1/2}$ ,  $\tau = \delta / (2x / \mu)^{1/2}$ . Тогда константа скорости  $k^{\#}_{(x)} = (2x / \mu \delta^2)^{1/2}$ .

Для расчета отношения концентраций опять используем приближение равновесия и расчет через суммы по состояниям. Отметим, что по определению соотношения энергий очевидно, что малые интервалы энергий будут одинаковы:  $(dE^* = dE^{\#})$  и значения экспонент в обеих суммах, выраженных через вырожденность и экспоненту от энергии, будут одинаковыми. Для активной молекулы также можно использовать плотность квантовых состояний. Для АК это уже невозможно, т.к. для расчетов принимаем во внимание, в основном, состояния энергия которых превышает энергетический барьер на несколько ккал. Но в то же время, поскольку распределение энергии поступательного движения можно считать непрерывным, то для него можно ввести непрерывную функцию и для АК. Тогда отношение концентраций равно

$$\left( \frac{\left[ A^{\#}_{(E_{vr,x})} \right]}{\left[ A^*_{(E^*)} \right]} \right)_{\text{равн.}} = \frac{P(E_{vr}^{\#}) N^{\#}_{rc}(x)}{N^*(E^*)}.$$

Экспоненты в суммах по состояниям в этом равенстве сокращаются. Распределение состояний поступательного движения определяем из квантового рассмотре-

ния движения частицы в потенциальном ящике:  $x = n^2 h^2 / 8 \mu \delta^2$ , n - набор квантовых состояний,  $\delta$  - длина пути на вершине. В интервале  $x \rightarrow x + \delta x$  будет

$$\delta n = (dn / dx) \delta x = N^{\#}_{rc}(x) \delta x \text{ и } N^{\#}_{rc}(x) (dn / dx) = (2 \mu \delta^2 / h^2 x)^{1/2} \text{ и тогда}$$

$$k_a = \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{E^+} \frac{1}{2} \left( \frac{2x}{\mu \delta^2} \right)^{1/2} \frac{P(E_{vr}^{\#}) \left( 2\mu \delta^2 / h^2 x \right)^{1/2}}{N^*(E^*)} = \frac{1}{h N^*(E^*)} \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{E^+} P(E_{vr}^{\#}). \text{ Отсюда сле-}$$

дует, что чем выше энергия верхнего предела суммирования, тем больше  $k_a$ .

Перед выводом окончательной формулы введем еще два дополнения.

Во-первых, расчеты конкретных реакций показали, что адиабатические вращения тоже вносят вклад в константу скорости, правда, в основном при высоких давлениях. Поэтому в грубом приближении надо домножить на отношение соответствующих сумм по состояниям для активированного комплекса и исходной молекулы:  $q_1^{\#}/q_1$ . Вторая поправка учитывает то, что активированный комплекс может образовываться и распадаться несколькими равнозначными путями. Все эти пути одинаковы энергетически и по скорости. Это учитывается введением коэффициента  $L^{\#}$  - число кинетически равнозначных путей реакции. **При изомеризации циклопропана  $L^{\#} = ?$ .** Окончательно полу-

$$\text{чаем: } k_a = \frac{L^{\#} q_1^{\#}}{h q_1 N^*(E_o + E^{\#})} \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{E^+} P(E_{vr}^{\#}), \text{ т.к. } (E_o + E^{\#}) = E^* \text{ и}$$

$$k_{\text{моно.}} = \frac{L^{\#} q_1^{\#} \exp(-E_o / kT)}{h q_1 q_2} \int_{E^{\#}=0}^{\infty} \frac{\left[ \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{E^+} P(E_{vr}^{\#}) \right] \exp(-E^{\#} / kT) dE^{\#}}{1 + k_a / (k_{-1} [M])}$$

Полученные формулы - основной результат теории РРКМ.

#### Предел высоких давлений.

Если положим концентрацию  $M$  стремящейся к бесконечности, то второй член знаменателя под знаком интеграла стремится к нулю и выражение для константы скорости мономолекулярной реакции приобретет вид:

$$k_{\infty} = \frac{L^{\#} q_1^{\#} \exp(-E_o / kT)}{h q_1 q_2} \int_{E^{\#}=0}^{\infty} \left[ \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{E^+} P(E_{vr}^{\#}) \right] \exp(-E^{\#} / kT) dE^{\#}. \text{ Для вычисления}$$

меняют порядок операций: сначала вычисляют интеграл экспоненты, а потом сумми-

руют.  $\int_{E^{\#}=0}^{\infty} \exp(-E^{\#} / kT) dE^{\#} = kT \exp(-E_{vr}^{\#} / kT)$ , т.к. при  $E = \infty$  верхний предел ра-

$$\text{вен } 0, \text{ то знак } +. \text{ Тогда } k_{\infty} = \frac{L^{\#} q_1^{\#} \exp(-E_o / kT)}{h q_1 q_2} kT \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{\infty} P(E_{vr}^{\#}) \exp(-E_{vr}^{\#} / kT)$$

Понятно, что в том уравнении сумма есть ни что иное, как статистическая сумма по состояниям активных колебаний и вращений АК. Тогда

$$k_{\infty} = \frac{L^{\#} q_1^{\#} q_2^{\#} \exp(-E_o / kT)}{h q_1 q_2} kT = L^{\#} \frac{kT}{h} \frac{q^{\#}}{q} \exp(-E_o / kT). \text{ С учетом различий в}$$

суммах по состояниям в ТАК и РРКМ (в РРКМ только вращения и колебания, несколько отличается и  $E_o$ ) и появлением множителя, учитывающего разные варианты образования АК, результат аналогичен ТАК. При высоких давлениях должна быть большая вероятность соударений активной молекулы с последующей дезактивацией, поэтому превращение претерпевают только молекулы с энергией заметно выше активационного барьера: опытная энергия активации будет больше барьера по ППЭ.

#### Предел низких давлений.

При низких давлениях  $r = k_{\text{бимол.}} [A][M]$ , **эффективную константу скорости можно привести к виду ?**.

Если вспомнить основное положение теории и следствие рассмотрения стационарности по промежуточному продукту для схемы двухстадийной последовательной реакции с обратимостью на первой стадии при малой скорости второй стадии, то можем скорость активации считать примерно равной скорости дезактивации и тогда, т.к.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K^*, \text{ получаем для низких давлений } k_{\text{бимол.}} = \frac{q_2^*}{q_2} k_{-1} e^{-\Delta E / RT}. \text{ При этом мы}$$

учитываем только колебания и неадиабатические вращения. Если выбрать за начало

отсчета энергию основного состояния исходных молекул, то  $k_{\text{бимол.}} = \frac{q_2^*}{q_2} k_{-1} e^{-\frac{E_o}{kT}}$ , а

$$\frac{q_2^*}{q_2} \gg 1, \text{ т.к. сумма по состояниям } A^* \text{ больше суммы для } A \text{ (с ростом энергии растет}$$

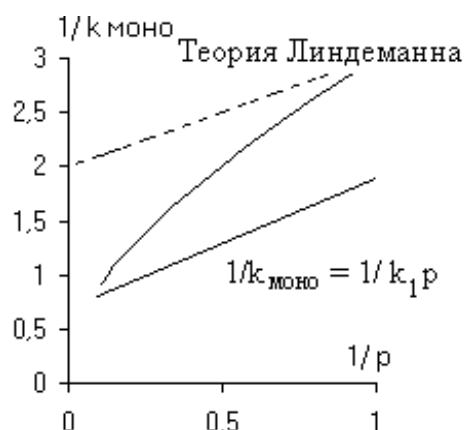
плотность уровней - вырожденность больше). Т.е. это отношение сумм, в сущности,

аналог поправки  $\left(\frac{E_o}{kT}\right)^{s-1} / (s-1)!$  в схеме Линдемана - Хиншельвуда.

Теперь можем объяснить кривую на графике  $1/k_{\text{моно}}$  от  $1/p$ . Общая формула зависимо-

$$\text{сти } \frac{1}{k_{\text{моно.}}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{[M]}. \text{ Для анализа построим сначала зависимость } 1/k = 1/k_1 p$$

- нижняя прямая. При больших  $p$   $k_a$  будет велико (мало)? Верхняя пунктирная прямая
- расчет при значении  $k_a$  в пределе малых давлений.



Для практических расчетов по теории РРКМ надо считать суммы по состояниям исходных молекул и активированного комплекса, число энергетических уровней и задавать энергию активации. Расчет сумм по состояниям АК встречает те же трудности, что и ТАК: надо задавать геометрию АК и делать допущения о частотах колебаний.

Рассмотрим, как можно рассчитать число состояний с определенной энергией. Первое допущение состоит в том, что считают колебания и вращения независимыми и число вращательно-колебательных уровней  $W(E_{vr})$  равно:

$$W(E_{vr}) = \sum_{E_v=0}^{E_{vr}} P(E_v) W_r(E_{vr} - E_v), \text{ здесь } \sum_{E_v=0}^{E_{vr}} P(E_v) - \text{сумма (число) колебательных}$$

уровней с энергией от 0 до  $E_{vr}$ . Так вращательных уровней меньше, то записывают число вращательных уровней как  $W_r(E_{vr} - E_v)$  - для вращений с энергией от  $E_v$  до  $E_{vr}$ . Расчеты показали, что при  $E$  выше 300 кал/моль (при комнатной температуре  $E$  трех вращений 900 кал/моль) достаточно хорошо (в пределах ошибки 2%) число вращательных состояний определяется формулой классических ротаторов:

$$W(E_r) = \left( \frac{8\pi^2 I_A}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_B}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_C}{h^2} \right)^{1/2} E_v^{3/2}. \text{ Предполагается, что числа сим-}$$

метрии входят в коэффициент  $L^\#$ . Для хлористого метила при энергии 600 кал/моль число уровней примерно 7000. Не строгость метода - допущения о жестких ротаторах и свободного вращения.

В классическом приближении гармонических осцилляторов расчет числа уровней ве-

дут по формуле:  $W(E_v) \approx \frac{E_v^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i}$ . Для расчета числа колебательных уровней класси-

ческое приближение плохо работает: формула дает большую ошибку при малых значениях энергии.

### Расчет SO<sub>2</sub>.

Для COCl<sub>2</sub> при энергии 10 ккал/моль число уровней уже 1045, а при энергии 60 ккал/моль для подобной молекулы CHCl<sub>3</sub> число уровней составляет 2,57.10<sup>8</sup>. Очевидно, что вручную это сделать практически невозможно, а расчет на ЭВМ будет дорогим, а главное, ненужным, т.к. имеются формулы для приближенного, но достаточно точного расчета.

Наиболее точным приближением является формула Виттена-Рабиновича:

$$W(E_v) = \frac{(E_v + aE_z)^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i}, \text{ где } a = 1 - \frac{(s-1)\langle v^2 \rangle}{s\langle v \rangle^2} \omega(E_v / E_z). \quad a < 1. \text{ Здесь учитывают}$$

только некоторую долю энергии нулевых колебаний - а. Для ее расчета рассчитывают среднюю частоту и средний квадрат частоты, а также используют функцию связи а и

$$\text{энергии: } \omega(E_v / E_z) = \left[ 5E_v / E_z + 2,73(E_v / E_z)^{1/2} + 3,51 \right]^{-1}, \quad (0,1 < E_v / E_z < 1,0)$$

$$\text{и } \omega(E_v / E_z) = \exp \left[ -2,4191(E_v / E_z)^{1/4} \right], \quad (1,0 < E_v / E_z < 8,0). \text{ Для дальнейших}$$

упрощений близкие частоты группируют до одного значения. Ниже приведены результаты расчета числа колебательных состояний для молекулы циклопропана, полученные разными способами.

E <sub>v</sub> ккал/моль	Класс.приб.	Маркус-Райс	Витт.-Раб.	Точно
0	4.10 <sup>-5</sup>	545.10 <sup>2</sup>	7,17.10 <sup>2</sup>	8,02.10 <sup>2</sup>
30	0,02	20,9.10 <sup>6</sup>	2,65.10 <sup>6</sup>	2,69.10 <sup>6</sup>
50	8,2.10 <sup>2</sup>	21,5.10 <sup>8</sup>	6,15.10 <sup>8</sup>	6,12.10 <sup>8</sup>
100	1,72.10 <sup>9</sup>	9,94.10 <sup>12</sup>	5,9.10 <sup>12</sup>	5,84.10 <sup>12</sup>
200	3,61.10 <sup>15</sup>	4,27.10 <sup>17</sup>	3,56.10 <sup>17</sup>	3,54.10 <sup>17</sup>

При этом использовали группировку 21-й частоты: 3221 см<sup>-1</sup> - 6, 1478 - 3, 1118 - 7, 878 - 3, 749 - 2. E<sub>z</sub>=51,061 ккал/моль.

Таким образом, можно достаточно точно рассчитать число энергетических уровней как для активной молекулы, так и для АК.

Для выбора значения  $E_0$  используют то соображение, что в пределе высоких давлений уравнение для константы скорости по теории РРКМ совпадает с ТАК. Тогда, зная опытное значение энергии при больших давлениях ( $E_\infty$ ), находят  $E_0$ :

$$E_\infty = E_0 + kT + kT^2 \frac{d \ln(q_1^\# q_2^\# / q_1 q_2)}{dT} = E_0 + kT + \langle E^\# \rangle - \langle E \rangle, \text{ т.к.}$$

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \cdot kT - \text{средняя энергия относительного поступательного движения.}$$

Средние энергии вращений и колебаний находят из оценки вращательных и колебательных сумм по состояниям:

$$\langle E_v \rangle = kT^2 \frac{d \ln q_v}{dt} \text{ и } \langle E_r \rangle = kT^2 \frac{d \ln q_r}{dt}. \text{ Поскольку может быть неопределенность}$$

в оценке сумм по состояниям АК и за счет предположений о его строении, и за счет того, что АК может быть несколько, выбор энергии активации достаточно произволен. Для оценки свойств АК используют приближение, уже описанное в ТАК как ПС-ЭС. (s - символ одинарной связи).  $r = r_s - 0.26 \ln(n)$ , n - порядок связи, но не по теории МО, силовая постоянная валентных колебаний  $F = F_s 10^{(r_s - r)/b_{i,j}}$ ,  $b_{i,j}$  для большинства реакций равно  $0.60 \pm 0.05$ . Для деформационных и крутильных колебаний, к сожалению, таких простых и достаточно точных корреляций нет. Используют также различные полуэмпирические соотношения и правила органической и неорганической химии. При удачном подборе свойств АК теория РРКМ достаточно точно передает зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от давления.

Для изомеризации 1,1-дихлорциклопропана в интервале давлений 0,1 - 100 мм.рт.ст. и температурах 632,4 и 697,6 К практически совпали опытные и расчетные значения константы скорости мономолекулярной реакции. Предел константы -  $k_\infty$  имеет при этих температурах порядок  $10^{-3}$  1/с. Причем расчеты значения константы  $k_a$  ( $k_2$ ) показали, что действительно наблюдается ее рост с увеличением разницы энергии частиц активированного комплекса и барьера  $E^\#$ .

$E^\#, \text{ ккал/ моль}$	0,025	5,025	10,025	20,025	30,025	39,975
$k_a \{1/c\}$	$3,06 \cdot 10^2$	$1,32 \cdot 10^5$	$3,03 \cdot 10^6$	$1,32 \cdot 10^8$	$1,45 \cdot 10^9$	$7,92 \cdot 10^9$