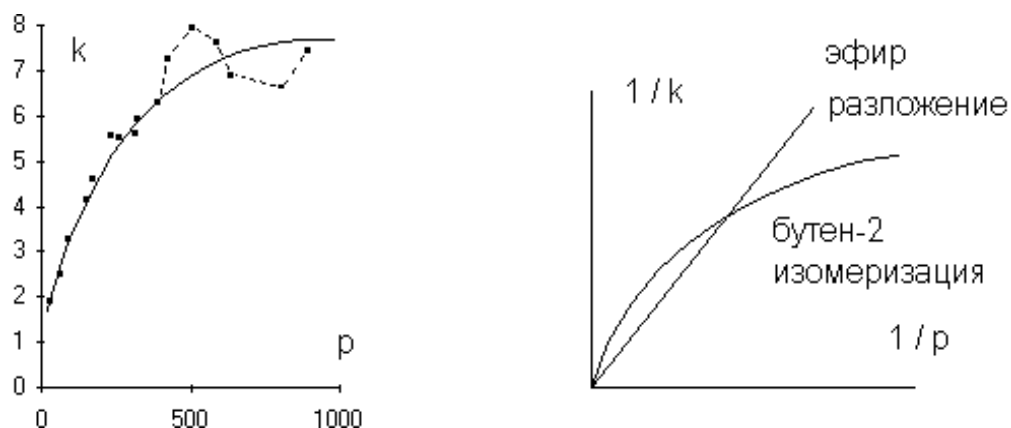


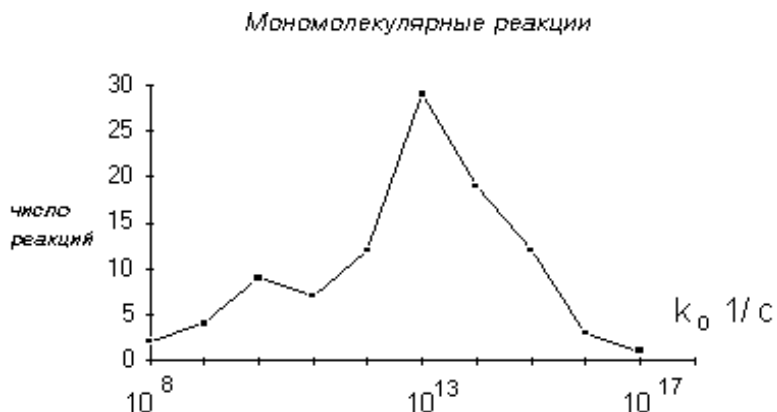
Мономолекулярные реакции

Кинетика реакции описывается первым порядком. Формально для протекания реакции не требуется соударения молекул. Но непонятно:

1. Откуда может молекула приобрести энергию активации, значения которой для подобного типа реакций могут быть велики: десятки ккал/моль.
2. Добавление инертного газа, снижающее концентрацию реагирующих веществ, напротив, увеличивает скорость реакции.
3. Константа скорости мономолекулярных реакций зависит от давления. В качестве примера приведем данные Хиншельвуда по разложению диэтилового эфира при 777K. (левый рисунок)



4. При высоких давлениях реакция идет по 1му порядку, а при низких - по 2му.
5. Энергия активации при разных давлениях разная.
6. В ряде случаев (например изомеризация бутена-2) в обратных координатах концентрация-константа в начале наблюдается практически прямолинейная зависимость, а затем отклонение в сторону больших значений константы. (правый рисунок выше)



7. Другой интересный опытный факт был обнаружен при анализе 100 мономолекулярных реакций: у 60 значение предэкспоненциального множителя

составляет $10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$. (период колебания). Надо объяснить 7 опытных фактов.

Теория активных соударений не даст ничего кроме второго порядка.

Применение теории активированного комплекса. Схема данного превращения

$A \leftrightarrow A^\ddagger \rightarrow P$. Считая, что суммы по состояниям реагирующей молекулы и АК примерно равны, для константы скорости мономолекулярной реакции можем получить

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} \exp(-E_o / RT) = \frac{kT}{h} \frac{Q_{\Pi}^\ddagger Q_{\text{вр}}^\ddagger Q_{\text{к}}^\ddagger}{Q_{\text{Ап}} Q_{\text{Ав}} Q_{\text{Ак}}} \exp(-E_o / RT) \text{ и т.к. в АК на 1 ко-}$$

лебание меньше, $k = \frac{kT}{h} [1 - \exp(-hv / kT)] \exp(-E_o / RT)$. При $hv \ll kT$ разлагая

$\exp(-hv/kT)$ в ряд получим $k = \nu \exp(-E_o / RT)$. Значение ν обычно 10^{13} 1/с . При $hv \gg kT$ очевидное $\exp(-hv/kT) \approx 0$ и получим $k = (kT/h) \exp(-E_o / RT)$. Значение kT/h при 500 К также примерно равно 10^{13} 1/с . Таким образом, ТАК дает правильный порядок величины k_o , но не объясняет все другие опытные факты, в частности природу активации.

Схема Линдемманна (1922 г.).

(1) $A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M$. Первая стадия - активация превращающихся в соударениях, причем М – исходная молекула, продукт или любая примесь, в том числе и стенка. Концентрацию М можно отождествить с общей концентрацией всех частиц в системе или с общим давлением. Константа скорости считается по ТАС.

(2) $A^* + M \xrightarrow{k_{-1}} A + M$. Стадия дезактивации происходит при соударении, причем при каждом ударе теряется весь избыток энергии по сравнению с задаваемым равновесным распределением - гипотеза сильных соударений. Тогда константа скорости просто равна числу соударений.

(3) $A^* \xrightarrow{k_2} \sum P$. На третьей стадии предполагается, что активное состояние исходной молекулы существует некоторое время (задержка по времени) и оно необратимо распадается на сумму продуктов. Необходимость задержки во времени существования активной частицы обусловлена требованием перераспределения энергии. Например, при распаде этана на два метильных радикала в соударениях возбуждаются связи С-Н, а разрывается связь С-С. Т.е. должна перераспределиться энергия, для чего необходимо некоторое время (несколько колебаний). Эта стадия, как и 2-ая, не требует энергии активации, константа скорости k_2 не зависит от энергии активной молекулы.

Далее предполагается стационарность по активированным молекулам исходно-

го вещества: $\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0$, отсюда выражаем

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \text{ и скорость реакции: } r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}.$$

Тогда эффективная константа скорости мономолекулярной реакции:

$$k_{\text{моно.}} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} \text{ или в преобразованном виде } k_{\text{моно.}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 / [M]}. \text{ Зависи-}$$

мость эффективной константы от давления в обратных координатах задается в виде:

$$\frac{1}{k_{\text{моно.}}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{[M]}, \text{ т.е. получаем уравнение прямой.}$$

Аналогичный вывод можно провести, если в качестве М рассматривать вторую молекулу А. При этом $k_{\text{моно.}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}A + k_2}$.

Из преобразованного выражения видно, что константа скорости мономолекулярной реакции будет расти с ростом давления (чем больше М, тем меньше знаменатель). Понятно также, что инертный газ, выступая в роли частицы М, может увеличивать константу. Схема объясняет и смену порядка при изменении давления.

При больших давлениях при $k_{-1}[M] \gg k_2$ приближенно $r \approx \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k_{\infty}[A]$ - 1-ый

порядок, $k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$, а если выполнимо условие $k_{-1}[M] \ll k_2$ ([М] мала), прибли-

женно $r \approx k_1[A][M]$ - т.е. 2-ой порядок. $k_{\text{моно.}} = k_1 = k_{\text{бимол.}}$

Таким образом, схема Линдемманна качественно объясняет большинство экспериментальных фактов: причину активации за счет соударений, смену порядка, влияние инертного газа, зависимость измеряемой константы скорости от давления. Но данная модель не объясняет разницу в энергиях активации при больших и малых давлениях. График зависимости $1/k_{\text{моно.}}$ от $1/[M]$ должен быть прямой (выполнимо для разложения эфира), но как объяснить опытные данные для бутена-2? Как теория согласуется с другими фактами?

Прежде всего попробуем оценить порядок величины k_2 . При росте давления (концентрации М) опытная величина константы скорости будет стремиться к пределу:

$k_{\text{моно.}} = k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$. Т.е. $k_2 = \frac{k_{\infty} k_{-1}}{k_1}$. В соответствии с предположениями вывода по

ТАС $k_1 = Z_{01} e^{-\frac{E_{\text{ТАС}}}{RT}}$, а $k_{-1} = Z_{0-1} \approx Z_{01}$. По Аррениусу $k_{\infty} = A_{\infty} e^{-\frac{E_{\infty}}{RT}}$. Энергия активации не должна зависеть от давления, т.е. примем, что $E_{\infty} = E_{\text{ТАС}}$ и тогда $k_2 \approx A_{\infty}$. Экспериментально найдено, что член A_{∞} для большинства реакций равен $10^{12-14} \text{ с}^{-1}$. Для необратимой реакции первого порядка обратная величина константы скорости есть среднее время жизни молекулы, т.е. получаем, что время жизни АК соответствует периоду колебания и схема Линдемманна не подтверждает одно из основных положений модели - задержка во времени для АК. Однако этим получаем значение $k_{\text{о моно.}}$, соответствующее опытным данным.

Теперь посмотрим как согласуется модель с другими опытными данными. Эффективная константа скорости мономолекулярной реакции $k_{\text{моно}}$ может быть выражена формулой по правилам формальной кинетики:

$$k_{\text{моно.}} = \frac{1}{[A]} \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{k_1 [M]}{1 + k_{-1} [M] / k_2} = \frac{k_1}{\frac{1}{[M]} + k_{-1} / k_2}.$$

При уменьшении концентрации М эффективная константа скорости $k_{\text{моно}}$ уменьшается.

Степень уменьшения выражают обычно отношением к предельному значению эффективной константы скорости:

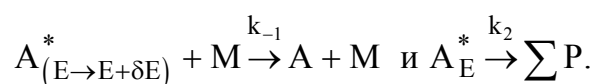
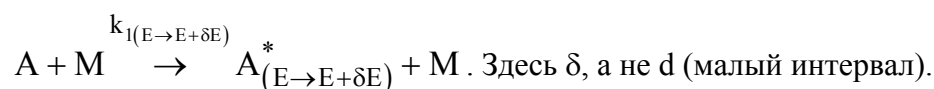
$$\frac{k_{\text{моно.}}}{k_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_{-1} [M]}}$$

и вводят понятие давление перехода, при котором эффективная константа $k_{\text{моно}}$ равна половине k_{∞} : при замене [М] полным давлением имеем: $p_{1/2} = k_2 / k_{-1} = k_{\infty} / k_1$.

Для изомеризации цис-бутена-2 в транс-форму опытным путем было найдено, что предельная величины константы скорости при больших давлениях и 469°C равна $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации составляет 62,8 ккал/моль. Для расчета по ТАС диаметр соударения принимаем 5 \AA и тогда величина k_1 может быть вычислена по формуле $k_1 = 7,66 \cdot 10^6 e^{-62800/RT} \text{ с}$ размерностью 1/мм.рт.ст. В таких условиях $p_{1/2}$ равняется $9 \cdot 10^6 \text{ мм.рт.ст.}$, а опыт дает 0,04 мм.рт.ст. Расхождение составляет более 8 порядков. Если посмотреть на формулу, определяющую $p_{1/2}$, то понятно, что расчет константы скорости первой стадии дает очевидно заниженную величину. Поскольку молекула бу-

тена большая и степеней свободы много, то логичным шагом является предположение об участии внутренних степеней свободы в активации. Вспомним теперь как можно увеличить число активных соударений, если рассматривать распределение энергии по нескольким степеням свободы, о чем уже говорилось в разделе “Кинетическая теория газов”. Такую поправку в схему Линдемманна ввел Хиншельвуд (1927 г.).

Схема реакции по модели Линдемманна-Хиншельвуда имеет вид:



Предполагается, что молекула активируется в небольшой интервал энергий и константа скорости первой стадии зависит от энергии. Доля молекул с энергиями в таком интервале с произвольным распределением энергии по s степеням свободы опре-

деляется формулой: $\frac{dN}{N} = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \left(\frac{\delta \varepsilon}{kT} \right)$. С другой стороны доля актив-

ных молекул в предположении равновесия активация - дезактивация для молекул в заданном интервале энергий равна $\delta k_{I(\varepsilon \rightarrow \varepsilon+\delta \varepsilon)} / k_{-1}$. Если приравнять два выражения для доли активных молекул, считая малым интервал, в который возбуждается молекула и при больших $E_{\text{актив}}$ заменить $\delta k_{I(\varepsilon \rightarrow \varepsilon+\delta \varepsilon)}$ на $dk_{I(\varepsilon \rightarrow \varepsilon+\delta \varepsilon)}$ и проинтегрировать по изменению энергии от $E_{\text{ТАС}}$ до бесконечности, то имеем формулу:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \int_{E_{\text{ТАС}}}^{\infty} \frac{dk_1}{k_{-1}} = \int_{E_{\text{ТАС}}}^{\infty} \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E}{RT} \right)^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{dE}{RT} \right)$$

Здесь мы допустили небольшую нестрогость - приращение заменили на дифференциал, но поскольку энергии активации велики и число энергетических уровней велико, то их распределение можно считать непрерывной функцией.

Заменяя переменную на экспоненту и интегрируя по частям, получаем:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \left[\frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_{\text{ТАС}}}{RT} \right)^{s-1} + \frac{1}{(s-2)!} \left(\frac{E_{\text{ТАС}}}{RT} \right)^{s-2} + \dots \right] e^{-\frac{E_{\text{ТАС}}}{RT}}. \text{ Для упрощения форму-}$$

лы положим, что $E_{\text{ТАС}} \gg (s-1)kT$, что не совсем строго: при $s=10$ для $(s-1)RT$ проучим примерно 10 ккал/моль, что уже не так уж пренебрежимо с величиной энергии актива-

ции. Но допустим, что это приближение строго. Тогда

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_{\text{TAC}}}{RT} \right)^{s-1} e^{-\frac{E_{\text{TAC}}}{RT}} \text{ и полагая } Z_{-1} \approx Z_1, \text{ получаем выражение для кон-}$$

$$\text{станты скорости активации: } k_1 = \frac{Z_{01}}{(s-1)!} \left(\frac{E_{\text{TAC}}}{RT} \right)^{s-1} e^{-\frac{E_{\text{TAC}}}{RT}}. \text{ Отличие данного выра-}$$

$$\text{жения от ТАС определяется величиной } \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_{\text{TAC}}}{RT} \right)^{s-1}, \text{ которая уже при неболь-}$$

ших s может быть велика. Константа скорости в пределе больших давлений соответст-

$$\text{венно равна: } k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{k_2}{(s-1)!} \left(\frac{E_{\text{TAC}}}{RT} \right)^{s-1} e^{-\frac{E_{\text{TAC}}}{RT}}. \text{ Вспомнив, как мы связывали}$$

E_{TAC} и E_{Ap} , легко получить дифференцированием логарифма константы соотношения

$$(Z = f(T)^{1/2}): \text{ при низких давлениях } E_{\text{бимол.}} = E_{\text{TAC}} - \left(s - \frac{3}{2} \right) RT \text{ и при высоких дав-}$$

$$\text{лениях } E_{\infty} = E_{\text{TAC}} - (s-1)RT.$$

Разница между аррениусовской величиной энергии активации и соответствующими значениями энергии по модели Линдемманна-Хиншельвуда может быть достаточно большой, а между энергиями активации при больших и малых давлениях не так велика. Хотя опытные данные часто такому предположению о малой разнице энергий активации при низких и высоких давлениях не соответствуют. Дело в недостаточности модели Хиншельвуда.

Отметим сразу, что вывод проведен при произвольном распределении энергии по степеням свободы. А понятно, что энергия должна распределиться определенным образом. Если рассчитать вероятность распределения по определенным степеням свободы, то иногда получается величина равная или близкая обратной величине поправки Хиншельвуда.

Однако посмотрим как поправка Хиншельвуда улучшила модель Линдемманна. Мы видели, что по модели Линдемманна расчет константы скорости превращения активных молекул не давала задержки по времени. По Хиншельвуду определение величины k_2 ($k_2 = k_{\infty} k_{-1} / k_1$) при значении 10^{13} с^{-1} предэкспоненциального множителя при высоких давлениях и энергии активации при больших давлениях, нормированной на

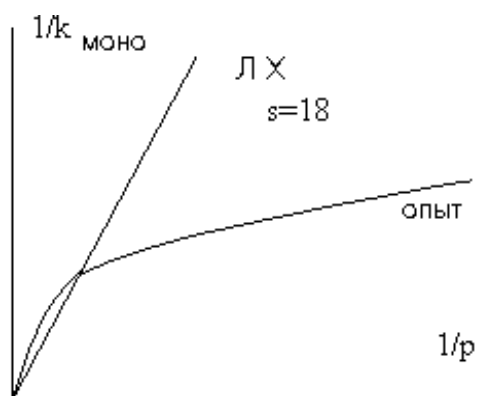
RT и равной 40, при $s=1$ естественно дает значение $k_2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, но при s , равном 5 и 10 соответственно $10^{9,5}$ и $10^{6,5} \text{ с}^{-1}$, что уже дает значительное время жизни активной молекулы, чтобы в ней произошло перераспределение энергии. Модель дает разницу в энергиях активации при малых и больших давлениях, но не всегда эта разница соответствует опытам. Теперь посмотрим, как описываются экспериментальные данные по зависимости эффективной константы скорости от давления и какая величина получается для $p_{1/2}$.

Зависимость эффективной константы скорости от концентрации (давления)

$$\frac{1}{k_{\text{моно.}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_1 p}.$$

должна дать в соответствующих координатах прямую. Если

вспомнить графики в начале раздела, то опытные данные в достаточно широком изменении концентраций при разложении диэтилового эфира действительно ложатся на прямую в координатах данного уравнения. Но для цис-транс изомеризации бутена прямолинейный участок очень узкий.



Это первое несогласование опыта и модели.

Во вторых, хорошее совпадение значений давления перехода получается при числе степеней свободы s , равным 18, а в молекуле бутена-2 30 колебаний всего. Модель Хиншельвуда не дает строгих правил выбора числа степеней свободы. Наряду с тем, что при выводе не учитывается необходимость опреде-

ленного распределения энергии по степеням свободы все это делает на современном этапе модель Хиншельвуда ценной только в одном отношении: константа скорости первой стадии зависит от энергии молекул.

Из вида формулы очевидно, что увеличение константы скорости активации k_1 будет менять наклон прямой. Если считать k_1 и k_{-1} постоянными при изменении давления, то очевидно, что для правильного описания опытных данных надо уменьшать k_2 с уменьшением давления, т.е. искать способ изменять константу распада активных частиц k_2 с изменением давления: учесть достаточно очевидную ее зависимость от энергии активной частицы. Ясно, что чем больше у активной молекулы энергии выше порогового значения, тем быстрее она должна распадаться. Увеличение p дает увеличе-

ние числа соударений и очевидно может увеличить энергию активных частиц. Т.е. при увеличении давления k_2 должна расти.

Такие попытки предпринимались Слэтером (в наборе гармонических осцилляторов считается вероятность превышения порогового значения энергии с последующим разрывом связи), Касселем, Райсом и Рамспергером (расчет вероятности концентрации энергии на определенной связи). Окончательно в 50-х годах была создана теория РРКМ: усовершенствованная Маркусом модель Касселя, Райса и Рамспергера, развитие и усовершенствование которой продолжается и сейчас.

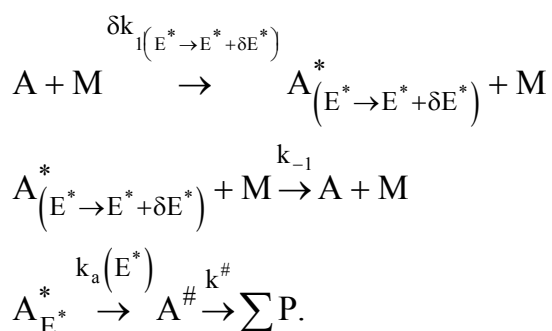
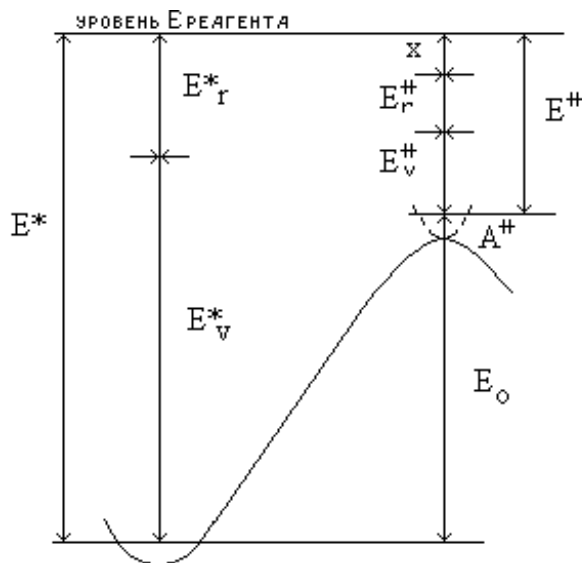


Схема мономолекулярной реакции во многом аналогична модели Линдемманна-Хиншельвуда, но добавлена стадия, учитывающая перераспределения энергии в активной молекуле. Предполагается, что молекула активируется в соударениях, причем

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:



В теории РРКМ используют аппарат статистической механики (случайное время жизни активных молекул). Расчет ведется с учетом числа состояний с различным распределением энергии. Отсюда понятно, что важна только энергия, которая может перераспределяться. Энергия нулевых колебательных уровней и поступательная энергия исходной молекулы фиксированы. Колебательная энергия, кроме фиксированной нулевой, может

свободно перераспределяться и поэтому обозначается как текущая энергия. Вращения делят на два типа: адиабатические, при которых набор квантовых чисел не меняется и которые не обмениваются энергией, и неадиабатические, при которых меняется момент инерции и которые влияют на скорость реакции. Активные молекулы при соударениях приобретают энергию E^* , которая выше E_0 . E^* включает текущие колебательную и вращательную энергии. Полная текущая энергия АК включает кроме соответствующих колебательных и вращательных вкладов энергию движения АК по координате реакции: ($E_x \equiv x$) и отличается от E^* на E_0 . В зависимости от уровня энергии реагента соотношения между различными видами энергии в АК могут быть различными. В принципе уровень энергии реагента может быть равен бесконечности, хотя в практических расчетах достаточен учет превышения энергии над уровнем барьера активации E_0 на 30-40 ккал/моль. Вклад от частиц с большей энергией меньше 5 %. И как показали расчеты, основной вклад в величину константы скорости дают частицы с энергией, превышающей барьер \sim на 5 ккал/моль.

Поскольку АК (стационарность по АК) распадается со скоростью образования, то скорость всего процесса определяется скоростью стадии перехода активной молекулы в АК, т.е. уравнение для константы скорости по виду не отличается от решения схемы Линдемманна - Хиншельвуда. Первое упрощение заключается в том, что заменяем суммой интегралом и δ на d (переход от дискретности к непрерывности), т.к. уровней энергии много и разница между ними мала:

$$k_{\text{моно.}} = \frac{1}{[A]} \left(- \frac{d[A]}{dt} \right) = \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{k_a dk_1 / k_{-1}}{1 + k_a / (k_{-1}[M])}. \text{ Здесь для сокращения записи опу-}$$

щены индексы, относящиеся к энергии у констант скорости стадий активации и пере-
хода 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 равнове-
сия А и А* через отношение сумм по состояниям, но в которых рассматривают толь-
ко вклад степеней свободы, отвечающих за процесс перераспределения энергии.

$$\frac{dk_1}{k_{-1}} = \frac{q^*}{q_2} = \frac{\sum_{E^* \rightarrow E^* + \delta E^*} g_i \exp(-E_i / kT)}{q_2}. \text{ Поскольку по схеме процесса интервал энергии,}$$

в который активируются молекулы, мал, то можем считать, что $E_i = E^*$ на этом интер-

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

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 CO_2 при возбуждении на 10 ккал/моль будет только 25 колебательных уровней и допущение о непрерывности распределения энергетических уровней, конечно, не имеет смысла. Таким образом, расчет отношения скоростей активации и дезактивации сводится к расчету суммы по состояниям исходной молекулы и плотности квантовых уровней.

Расчет $k_{(a)}$.

Основой расчета служит уже использованное допущение стационарности кон-

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

Здесь предположили, что стационарная концентрация активированного комплекса, пересекающего барьер в сторону продуктов, равна 1/2 концентрации при установившемся равновесии активной молекулы и АК. В равновесии АК с равной вероятностью должен распадаться в продукты и превращаться в A^* . В сущности учитываем равновесную вероятность поступательного движения по обоим направлениям по координате реакции. Теперь надо учесть, что в АК энергия может быть распределена между разными степе-

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

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

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 рас-

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

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

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

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 выражение 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. Так при изомеризации циклопропана 6 атомов водорода могут сместиться к двум атомам углерода: т.е. возможно 12 элементарных актов. Все эти пути одинаковы энергетически и по скорости. Это учитывается введением коэффициента $L^{\#}$ - число кинетически равнозначных путей реакции.

Для циклопропана он равен произведению чисел симметрии исходной молекулы ($3 \cdot 2 \cdot 2 = 12$). Окончательно получаем:

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

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

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 суммируют.

$$\int_{E^{\#}=0}^{\infty} \exp(-E^{\#} / kT) dE^{\#} = kT \exp(-E_{vr}^{\#} / kT) \text{ Т.к. при } E = \infty \text{ верхний предел равен } 0, \text{ то знак } +. \text{ Тогда}$$

$$k_{\infty} = \frac{L^{\#} q_1^{\#} \exp(-E_o / kT)}{h q_1 q_2} kT \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{\infty} P(E_{vr}^{\#}) \exp(-E_{vr}^{\#} / kT)$$

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 большой вероятностью 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:

$$k_{\text{моно.}} = \frac{1}{[A]} \left(- \frac{d[A]}{dt} \right) = \int_{E^*=E_o}^{\infty} \frac{k_a dk_1 [M] / k_{-1}}{1 + k_a / (k_{-1} [M])} = \int_{E^*=E_o}^{\infty} \frac{k_a dk_1 k_{-1} [M]}{k_{-1} (k_{-1} [M] + k_a)} \text{ и при } [M]$$

$$\rightarrow 0 \quad k_{\text{моно.}} = \int_{E^*=E_o}^{\infty} dk_1 [M], \text{ а при } [M] \rightarrow 0: k_{\text{бимол.}} = \int_{E^*=E_o}^{\infty} dk_1, \text{ т.к. } k_{\text{бимол.}} [M] = k_{\text{моно.}}$$

Этот результат означает, что при низких давлениях реагируют все активные молекулы - опытная энергия активации будет меньше, чем при высоких давлениях. Скорость реакции определяется скоростью активации. Если вспомнить основное положение

ние теории и следствие рассмотрения стационарности по промежуточному продукту для схемы последовательной двухстадийной реакции с обратимостью на первой стадии при малой скорости второй стадии, то можем скорость активации считать примерно

равной скорости дезактивации и тогда, т.к. $\frac{k_1}{k_{-1}} = K^*$, получаем для низких давлений

$$k_{\text{бимол.}} = \frac{q_2^*}{q_2} k_{-1} e^{-\Delta E/RT}. \text{ При этом мы учитываем только колебания и неадиабатиче-}$$

ские вращения. Если выбрать за начало отсчета энергию основного состояния исход-

ных молекул, то $k_{\text{бимол.}} = \frac{q_2^*}{q_2} k_{-1} e^{-\frac{E_0}{kT}}$, а $\frac{q_2^*}{q_2} \gg 1$, т.к. сумма по состояниям A^* боль-

ше суммы для A (с ростом энергии растет плотность уровней - вырожденность боль-

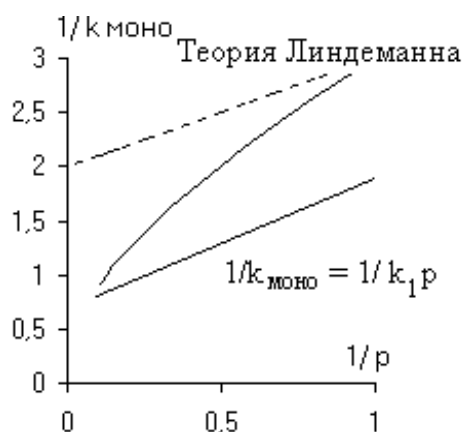
ше). Т.е. это отношение сумм, в сущности, аналог поправки $\left(\frac{E_0}{kT}\right)^{s-1} / (s-1)!$ в схеме

Линдемана - Хиншельвуда.

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

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

нижняя прямая. При больших p будет велико k_a и добавка к прямой мала. При малых p получили, что k_a мало и добавка больше. Верхняя пунктирная прямая - расчет при значении k_a в пределе малых давлений.



Повторим основные допущения

теории РРКМ.

1. Свободный обмен энергии между степенями свободы, в первую очередь между осцилляторами. Обычно для этого достаточно временного отрезка 10^{-11} с.

2. Сильные соударения, что предполагает передачу в каждом ударе энергии много больше kT . Обычно молекулы при

соударениях передают ~ 5 ккал/моль, а поскольку при расчетах основной вклад в константу дают молекулы с таким избытком энергии над барьером, то предположение достаточно обоснованное.

3. Равновесие на первой стадии. Обычно это обосновывают тем, что тут нужно не термодинамическое равновесие, а максвелл-больцмановское распределение по энергиям и с привлечением принципа микрообратимости утверждается, что потоки молекул в противоположном направлении не зависят друг от друга. Молекулы входят в область АК со скоростью термодинамического равновесия. Были проведены расчеты с учетом неравновесности. Показано, что при $E_0 > 10RT$ приближение не дает большой ошибки. Так, при $E_0 \approx 5RT$ ошибка в константе скорости составляла 8%.

4. Случайное время жизни активной молекулы до превращения в АК. Это нужно для того, чтобы переход A^* в $A^\#$ можно было рассматривать статистически. Анализ опытных данных показал, что приближение хорошо работает за исключением редких случаев, когда E_0 / RT очень мало или для двухатомных и некоторых трехатомных молекул (тут не надо значительной задержки во времени, необходимой для перераспределения энергии). Обычно же случаи быстрого распада после активации редки, а тогда есть некоторый интервал времени жизни активной частицы, внутри которого осуществляется случайное распределение времени жизни по экспоненциальному закону. Вероятность распределения времен жизни имеет вид: $P(\tau) = k_a \exp(-k_a \tau)$.

5. Непрерывная функция распределения числа квантовых состояний на единицу энергии. Очевидно, что это приближение достаточно обосновано при большом числе состояний и применимо для расчета только для активных молекул при энергиях несколько десятков ккал/моль.

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 свободных вращениях.

В классическом приближении гармонических осцилляторов расчет числа уровней ведут по формуле: $W(E_v) \approx \frac{E_v^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i}$. Для расчета числа колебательных уровней

классическое приближение плохо работает: формула дает большую ошибку при малых значениях энергии. Строго говоря, число колебательных уровней "просто" рассчитать перебором энергии для всех состояний. Возьмем молекулу SO_2 . Частоты колебаний равны 1361, 1151 и 524 см^{-1} или 3,891, 3,291 и 1,498 ккал/моль. Возьмем для примера возбуждение на 10 ккал/моль сверх основного состояния. Тогда основное состояние - 1 уровень. Возбудим 1-й колебательный уровень частота $524 \text{ см}^{-1} = 1,498 \text{ ккал/моль}$. 2-й = 2,996 ккал/моль. До 10 ккал/моль можно возбудить 6 уровней - всего уже семь. Возбудим вторую частоту - здесь последовательно возбуждая 1-ю частоту, получим еще 5 уровней и т.д. Всего, последовательно перебирая все возможности комбинаций возбуждения колебательных состояний, получим 25 уровней. Понятно, что с увеличением числа колебаний и энергии возбуждения это число стремительно растет. Для COCl_2 при энергии 10 ккал/моль число уровней составит уже 1045. А для похожей молекулы CHCl_3 при энергии 60 ккал/моль число уровней составляет $2,57 \cdot 10^8$. 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.

Маркус и Райс предложили учесть то обстоятельство, что квантовый осциллятор имеет энергию $E_v + E_z$, где E_z - энергия нулевых колебаний. Тогда

$$W(E_v) \approx \frac{(E_v + E_z)^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i}, \text{ где } E_z = \prod_{i=1}^s \frac{1}{2} h\nu_i. \text{ Но формула также дает ошибку.}$$

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 определяют 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_v ккал/моль	Классическое приближение.	Маркус - Райс	Виттен- Рабинович	Точно на ЭВМ
0	$4 \cdot 10^{-5}$	$545 \cdot 10^2$	$7,17 \cdot 10^2$	$8,02 \cdot 10^2$
30	0,02	$20,9 \cdot 10^6$	$2,65 \cdot 10^6$	$2,69 \cdot 10^6$
50	$8,2 \cdot 10^2$	$21,5 \cdot 10^8$	$6,15 \cdot 10^8$	$6,12 \cdot 10^8$
100	$1,72 \cdot 10^9$	$9,94 \cdot 10^{12}$	$5,9 \cdot 10^{12}$	$5,84 \cdot 10^{12}$
200	$3,61 \cdot 10^{15}$	$4,27 \cdot 10^{17}$	$3,56 \cdot 10^{17}$	$3,54 \cdot 10^{17}$

При этом использовали группировку 21-й частоты: 3221 см^{-1} - 6, 1478 - 3, 1118 - 7, 878 - 3, 749 - 2. $E_z = 51,061$ 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 выведенным в ТАК. Тогда, зная опытное значение энергии при больших давлениях (E_∞), находят E_0 :

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

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

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 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 ± 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.

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

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