

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра физической химии

А.А. Кубасов

Химическая кинетика и катализ.

Часть 2.

Теоретические основы химической кинетики

Допущено

Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию  
в качестве учебного пособия для студентов  
химических факультетов университетов, обучающихся  
по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 - Химия

Москва 2005 г.

Рецензент:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник А.Н. Пряхин

Под редакцией академика РАН, профессора В. В. Лунина

Утверждено кафедрой физической химии

Химического факультета МГУ

## Предисловие

Настоящее учебное пособие является второй частью учебного пособия по программе дисциплины «Физическая химия. Кинетика и катализ».

В основу издания положено содержание лекций, читаемых автором в течение многих лет на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова студентам специализированной 410 группы «Высокомолекулярные соединения», а также материал, используемый автором при проведении семинаров (по физической химии - для студентов специализированной физико-химической 311 группы, и по математическим методам в химии – для студентов специализированной 413 группы химиков - вычислителей). Отдельные разделы использованы в спецкурсе для дипломников 414 группы.

Настоящий выпуск содержит материал по разделу *«Теоретические Основы Химической Кинетики»*.

Изложены основные понятия и постулаты кинетической теории газов, теория активных соударений и ее современное состояние, теория активированного комплекса и свойства поверхности потенциальной энергии, особенности теоретического рассмотрения мономолекулярных реакций (теория РРКМ), тримолекулярных реакций и реакций в растворах. Материал выпусков данного учебного пособия несколько шире читаемого автором лекционного курса и предназначен для более подробного изучения отдельных ключевых вопросов физической химии.

Автор глубоко благодарен проф. Н.Ф. Степанову, с которым неоднократно обсуждались различные вопросы представляемого материала и особенно теории активированного комплекса, расчета и свойств поверхности потенциальной энергии, а также проф. Б.В. Романовскому и доц. Л.Е. Китаеву за ценные замечания при обсуждении отдельных вопросов курса.

Автор благодарен м. н. с. Е.Я. Ермаковой, помощь которой при редактировании и оформлении текста сделала возможной подготовку книги к изданию.

Особая признательность автора студентам 311, 410, 413 и 414 групп химического факультета МГУ, работавшим с книгой в ее электронном варианте и сделавшим ряд очень полезных замечаний и дополнений.

Автор был бы признателен за предложения от читателей, направленные на совершенствование учебного материала.

Автор был бы признателен за предложения от читателей, направленные на совершенствование учебного материала.

## **Глава 1. Общие положения.**

- Химическая кинетика как наука решает три основных вопроса:
- описание поведения системы при протекании химического превращения во времени (феноменологическая кинетика),
- расчет константы скорости и энергии активации простой реакции (теоретическая кинетика, химическая физика) и
- описание поведения реагирующей системы в условиях тепло – и массопереноса (макрокинетика).

Основная задача современной теоретической кинетики – расчет константы скорости и энергии активации химической реакции по свойствам реагирующих молекул. Этот раздел тесно связан с различными разделами строения вещества и молекул, прежде всего с квантовой химией, и со статистической термодинамикой, как правило, с использованием классической функции распределения Максвелла-Больцмана, классическая модель.

*Примечание. В данном разделе принимаем, что в ходе превращения объем реакционного пространства не меняется и скорость реакции можно определять как изменение концентрации.*

Вспомним те положения кинетической теории газов, на основании которых были построены первые теории химической кинетики и которые используются для обоснования некоторых допущений в более современных.

В кинетической теории газов в ее классическом варианте используют модели:

1. Рассматривают газ идеальных частиц, не взаимодействующих между собой и не имеющих размер. Очевидно, что допущение справедливо при малых давлениях и высоких температурах.
2. Молекулы представляют в виде жестких сфер, имеющих строго заданный диаметр и способных только к упругим соударениям. Модель явно не

применима к плотным газам.

3. Допускается наличие сил притяжения между жесткими сферическими молекулами. Расстояние наибольшего сближения молекул определяется их средним диаметром, притяжение описывается потенциалом типа Сезерленда.

4. В дополнение к предыдущей модели допускается возможность отталкивания частиц. Для расчетов используют какой-либо из потенциалов межмолекулярного взаимодействия (чаще всего это потенциал Леннарда-Джонса (рис. 1)). Силы, действующие между молекулами, при использовании потенциала типа Леннарда-Джонса определяются по следующей формуле:  $F(r) = -\frac{a}{r^7} + \frac{b}{r^{13}}$ , где  $a$  и  $b$  – некие параметры,  $r$  – расстояние между молекулами. (Степени не обязательно равны 7 и 13).

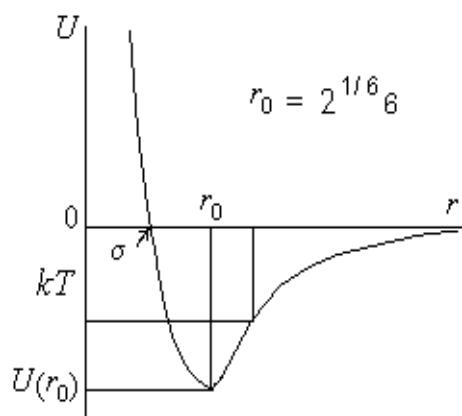


рис. 1

Первое слагаемое характеризует силы притяжения, второе – отталкивания. Сила взаимодействия между молекулами равна производной потенциальной энергии по расстоянию:  $F(r) = -dU / dr$  и потенциал определяют как

$$U = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где  $\sigma$  (газокинетический диаметр) – расстояние,

при котором ветвь отталкивания пересекает ось  $r$  при нуле потенциала (ноль при  $r \rightarrow \infty$  соответствует диссоциации молекулы),  $\varepsilon = U(r_0)$  – глубина потенциальной ямы. При  $r = r_0$  потенциальная кривая имеет минимум. Введение такого потенциала усложняет решение задачи, поэтому часто используют более простое приближение, упрощающее интегрирование (см п.5).

5. Модель прямоугольной потенциальной ямы. Допускают, что энергия

притяжения на расстоянии от  $\infty$  до стенки ямы,  $r_0$ , равна нулю. На дне ямы, в интервале  $r_r < r < r_0$  она равна  $U(r) = U_0$ , а после этого ( $r_r$ ) энергия отталкивания становится бесконечной величиной.

Рассмотрим поведение частиц "идеального" газа (отсутствуют взаимодействия, но молекулы имеют определенные размеры). В основе выводов лежит закон Больцмана распределения молекул по энергиям, известный из статистической термодинамики и выведенный для системы с полной энергией  $E$  и постоянным объемом  $V$ :

$$dN_i = N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}, \text{ где } g_i - \text{ вырожденность состояния с}$$

энергией  $\varepsilon_i$  (число состояний с одинаковой энергией  $\varepsilon_i$ ),  $\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$  – сумма по состояниям. Полная энергия  $E = \sum \varepsilon_i dN$ , где  $dN$  – доля молекул, обладающих энергией  $\varepsilon_i$  при температуре  $T$ . Частица идеального газа обладает одним видом энергии – энергией поступательного движения, которая по координате  $x$  равна:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad \text{где } \dot{x} = \frac{dx}{dt}.$$

Тогда статистический вес состояния или его вырожденность на отрезке  $h$

(длина элементарной ячейки) определим как:  $g_i = \frac{m dx dx}{h}$ . Доля молекул с ко-

ординатами  $(x, x + dx)$  и скоростями  $(\dot{x}, \dot{x} + d\dot{x})$  будет равна

$$\frac{dN}{N} = A \frac{m \cdot d\dot{x} \cdot dx}{h} e^{-\frac{m \dot{x}^2}{2kt}}. \text{ Коэффициент пропорциональности, } A, \text{ можно опреде-}$$

лить, интегрируя полученное выражение по скорости от  $-\infty$  до  $+\infty$  (не строго, но не вносит большой ошибки) и по отрезку координаты от нуля до  $a$ . Здесь  $A$  – обратная величина поступательной суммы по состояниям для одной степени

свободы:  $A = \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2} a}$ . Подставляя это выражение в формулу, получим

$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mx^2}{2kT}} dx.$$

График функции приведен на рис. 2. Видно, что наиболее вероятная скорость по направлению равна нулю, что и понятно, поскольку исходя из нуля значения координаты  $v$  движение возможно по обоим направлениям. Пользуясь определением среднего, найдем среднюю скорость движения по направлению:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x dN}{N} = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad (\text{величину,}$$

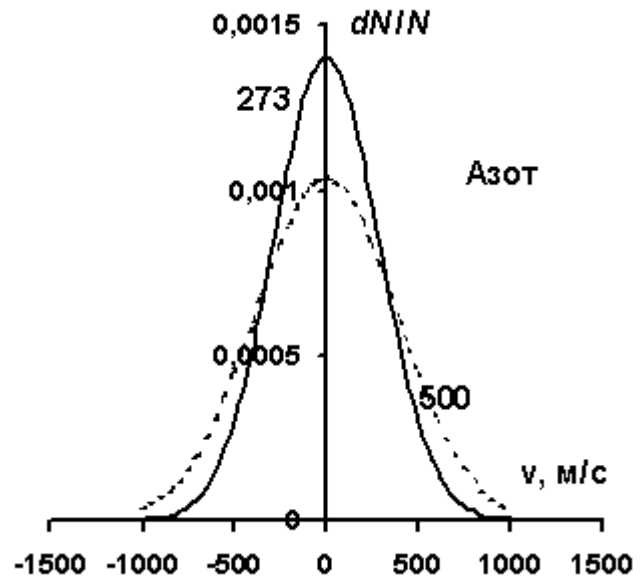


рис. 2

используемую в теории активирован-

ного комплекса) и среднее квадрата скорости по направлению **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..** Тогда средняя энергия движения по направлению будет равна **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования..**

Отсюда следует, что энергия относительного движения двух частиц будет равна  $kT$ . Рассмотрим движение частиц по всем направлениям, т.е. трехмерное.

$$\text{Тогда} \quad \frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dx dy dz, \quad \text{где} \quad c^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{или}$$

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc.$$

Эта формула выражает закон Максвелла рас-

пределения молекул по скоростям (рис. 3).

График функции имеет максимум, положение которого (наиболее вероятная скорость) вычисляется из равенства нулю производной  $dN/N$  по  $c$ :

$$c_{\text{наиб.вер}} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}, \text{ средняя скорость}$$

будет равна  $\bar{c} = \frac{3kT}{m}$ , а среднее квадрата

скорости  $\bar{c}^2 = \frac{3kT}{m}$ . Тогда среднеквадра-

тичная скорость определится как:  $\left(\bar{c}^2\right)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$ , а отношение трех выражений есть 1 : 1,128 : 1,224.

Средняя скорость относительного движения понадобится нам в теории активных соударений, а средняя квадратичная скорость используется для расчета давления и энергии газа:  $pV = RT = \frac{1}{3}N_o m \bar{c}^2$ ,  $E = \frac{1}{2}N_o m \bar{c}^2 = \frac{3}{2}RT$ .

Вероятность того, что абсолютная величина скорости лежит в интервале  $c_1 - c_2$  определяется функцией:

$$W(c_1, c_2) = \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) c^2 dc = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp(-t^2) t^2 dt, x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} c.$$

Здесь  $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp(-t^2) dt$  – функция ошибок. На границах интервала из-

менения  $x$ :  $erf(0) = 0$ ,  $erf(\infty) = 1$ . При  $x \ll 1$  разложение экспоненты в ряд дает

$$\text{формулу } erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \left(1 - \frac{x^2}{3} + \frac{x^5}{215} \dots\right), \text{ а при } x \gg 1 \text{ } erf(x) \approx 1 - \frac{\exp(-x^2)}{x\sqrt{\pi}}.$$

Экспериментальное подтверждение распределения Максвелла-Больцмана (1955). Вылетающие через отверстие молекулы газа (рис. 4) имеют

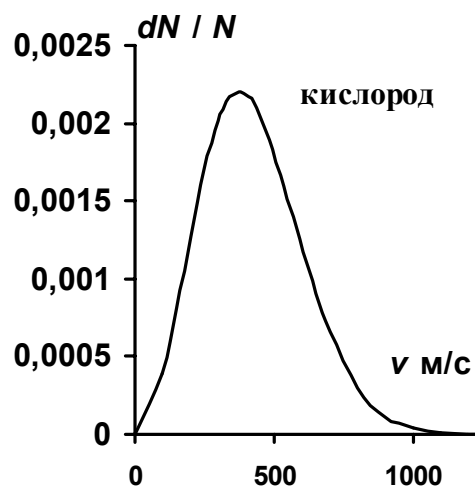


рис. 3



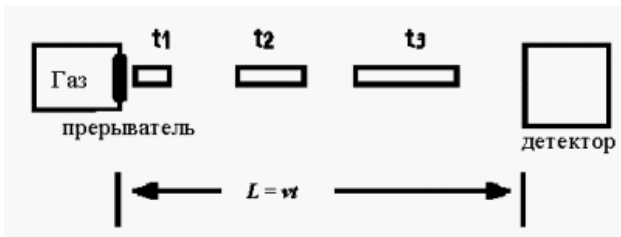


рис. 4

разную скорость (распределение по скоростям определяют измерением доплеровского сдвига спектральных линий).

Распределение времени попадания на детектор,  $q(t)$ , связано с распределением по скорости,  $h(v)$ :  $q(t)dt = h(v)dv$ . Длина пути есть  $L = vt$ . Используя

дельта функцию Дирака, отсюда получаем:  $\int_0^{\infty} dv h(v) \delta(v - L/t) = h(L/t)$ . Т.е. изме-

рение  $q(t)$  позволяет определить функцию  $h$  по соотношению:

$$h(L/t) = q(t) \left| \frac{dt}{dv} \right| = q(t) t^2 / L. \text{ Поток получаем умножением амплитуды распреде-}$$

ления времени прибытия на детектор,  $t$ , на фактор  $t^2/L$ .

## Глава 2. Расчет числа соударений.

### Параграф 1. Число двойных соударений.

Теперь можно решить задачу по расчету числа соударений молекул  $A$  с молекулами  $B$  в газе. Примем модель жестких сфер с диаметром  $d$  (рис. 5). Будем считать, что молекулы  $A$  – движутся, а  $B$  неподвижны. Задача относительного движения двух частиц в классической механике сводится к задаче о движении одной частицы, скорость которой зависит от приведенной массы. Положим, что скорость молекул  $A$  равна средней величине скорости.

Соударением будем считать сближение молекул на расстояние, равное или меньшее полусумме их диаметров. За единицу времени комплекс  $AB$  (сечение радиусом

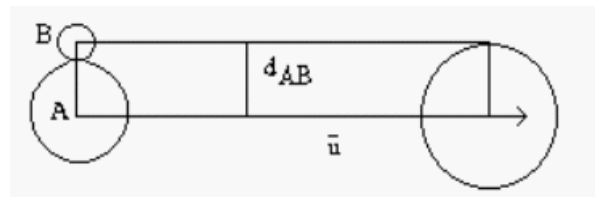


рис. 5

$d_{AB} = (d_A + d_B)/2$ ) пройдет путь равный относительной скорости движения. Общее число соударений  $A$  и  $B$  будет равно произведению этого объема на число

молекул  $B$  в единице объема:  $z = \pi d_{AB}^2 \bar{u} n_B$ , где  $\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$  - средняя относи-

тельная скорость движения двух молекул, а  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  - приведенная масса.

В расчетах часто используют понятие сечения соударения:  $\sigma = \pi d^2$ .

Таким образом, число соударений молекулы  $A$  со всеми  $B$  в единицу времени можно рассчитать по формуле:

$$z = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} n_B = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} n_B.$$

Подстановка значений дает для молекулы кислорода  $6,32 \cdot 10^9$  соударений в секунду при стандартных условиях. По этой формуле можно рассчитать среднее время между соударениями как величину, обратную  $z$  ( $\tau = 1/z$ ), и равную примерно  $10^{-10}$  с и длину свободного пробега молекулы  $A$  -  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{\bar{u}_A}{\bar{c}_A} = \frac{\bar{u}_A \mu^{1/2}}{d_{AB}^2 n_B (8\pi kT)^{1/2}} = \frac{1}{\pi d_{AB}^2 n_B \sqrt{\left(1 + \frac{M_A}{M_B}\right)}}$$

Для столкновений молекулы с другими молекулами того же сорта получим:  $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_A^2 n_A}$ . (Иногда множитель  $1/\sqrt{2}$  не учитывают).

В смеси газов полное число соударений молекул  $A$  и  $B$  будет рассчитываться следующим образом:

$$Z_{AB \text{ полн}} = d_{AB}^2 \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} N_A N_B + \frac{d_A^2}{2} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{2}{M_A}\right)} N_A^2 + \frac{d_B^2}{2} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{2}{M_B}\right)} N_B^2 = Z_{AB} + Z_{AA} + Z_{BB}$$

Первое слагаемое соответствует соударениям разных молекул, второе и третье – одинаковых. Множитель  $1/2$  введен для того, чтобы не учитывать соударения одинаковых молекул 2 раза. Важно отметить, что наряду с соударениями, которые могут привести к превращению, происходит практически равное им по величине количество соударений одинаковых молекул, способствующих восстановлению статистически равновесного распределения поступательной энергии.

При комнатной температуре и давлении  $10^{-3}$  мм.рт.ст. длина свободного пробега молекул кислорода равна 5,3см. Т.е. при низких давлениях длина свободного пробега будет соизмерима с размерами сосуда и придется учитывать удары о стенку. Скорость ударов о стенку равна скорости по направлению, умноженной на концентрацию частиц в газе:  $z_w = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$  и, используя  $p = nkT$ ,

получим  $z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$ . Эта формула Герца-Кнудсена позволяет рассчитать

число ударов молекулы газа в 1с со стенкой площадью  $1\text{см}^2$ , и часто использу-

ется в адсорбции для вычисления адсорбционного коэффициента.

Полное число соударений молекулы  $A$  со всеми другими будет суммой 1-го и 2-го слагаемых, деленной на  $N_A$ . Длину свободного пробега в смеси газов получаем делением средней скорости движения на число соударений:

$$\lambda = \frac{\sqrt{8kT/\pi M_A}}{Z_{AB} + 2Z_{AA}} = \frac{1}{\pi d_{AB}^2 (\sqrt{1 + M_A/M_B}) N_B + \sqrt{2} \pi d_A^2 N_A}.$$

Здесь учитывается, что соударение  $A - A$  отражает движение двух молекул, и поэтому  $Z_{AA}$  должно быть удвоено.

В результате расчетов получено, что время между соударениями примерно  $10^{-10}$  с. Если принять, на основании анализа уравнения Леннард-Джонса, что взаимодействия происходит только между молекулами, расстояние между которыми  $\approx 1\text{\AA}$  или менее, то время соударения составит  $10^{-13}$  с (деление пути на скорость движения). Значение расстояния  $1\text{\AA}$  оценивается как разность  $r_0$  и величины  $r$ , при которой потенциальная энергия взаимодействия становится равной  $kT$ . Т.е. между актами соударения молекула живет достаточно долго, ее свойства не зависят от присутствия других частиц (статистическая независимость) и распределение энергии между внутренними степенями свободы успевает восстановиться. (Для установления статистического равновесия требуется порядка 100 вращений или колебаний, характерное время которых  $10^{-13}$  с). Но поступательная энергия перераспределяется только в соударениях.

Выражение для  $z$  позволяет рассчитать число соударений одной молекулы  $A$  с молекулами  $B$ . Чтобы вычислить полное значение двойных соударений, этих молекул надо умножить  $z$  на число молекул  $A$ :

$$Z_{AB} = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} n_A n_B. \text{ Для одинаковых молекул } Z_{AB} \text{ надо по-}$$

делить на 2, поскольку соударения  $A(1)$  с  $A(2)$  и  $A(2)$  с  $A(1)$  одинаковы

$$Z = 2d^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M} \right\}^{1/2} n^2. \text{ Размерность } Z = \{1/(\text{объем} \cdot \text{время})\}. \text{ Используем Дж} =$$

кг·м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>. Для O<sub>2</sub> при стандартных условиях Z равно 1,29·10<sup>8</sup> моль/л.с. В расчетах диаметр молекулы принят 3,61Å.

### **Параграф 2. Число тройных соударений.**

На основе кинетической теории газов при некоторых дополнительных допущениях можно вычислить и число тройных соударений. Если представить двойное соударение молекул как соприкосновение двух твердых сфер, то пришлось бы согласиться с тем, что такое соударение протекает почти мгновенно и вероятность одновременного соударения трех частиц практически равна нулю. Для решения задачи о тройном соударении Толмен ввел представление о том, что молекулы при соударении находятся в состоянии столкновения на некотором, небольшом расстоянии между их жесткими сферами (рис. 6) ( $\delta$  – толщина шарового слоя).

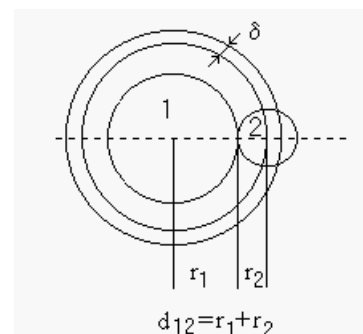


рис. 6

Основанием для таких рассуждений является следующее рассуждение. Если энергия взаимодействия, определяемая по формуле зависимости потенциала от межмолекулярного расстояния, превышает значение тепловой энергии  $kT$ , то на расстоянии, отличном от равновесного на величину  $\delta$ , молекулы еще взаимодействуют друг с другом. Т.е. предполагается, что пока центр второй молекулы находится в объеме такого шарового слоя, молекулы находятся в

состоянии соударения, время которого равно:  $\tau = \delta \left( \frac{2\pi\mu}{kT} \right)^{1/2}$ ,  $1/\tau$  – вероятность

разрушения комплекса в 1с. Для нейтральных молекул, для которых применим потенциал взаимодействия Леннард-Джонса, обычно толщина  $\delta$  примерно равна 1Å. Для ионов в газовой фазе, где взаимодействие определяется кулоновскими силами, при комнатной температуре это расстояние будет составлять примерно 550Å.

При выводе этого уравнения мы используем понятие скорости по направ-

лению. Объем шарового слоя около одного комплекса очевидно равен  $4\pi d_{12}^2 \delta$ . Для  $n_1$  молекул общий объем шарового слоя  $4\pi d_{12}^2 \delta n_1$ . Это будет вероятность пребывания молекулы 2-го типа около молекулы 1-го (вероятность столкновения). Одновременно будет существовать  $4\pi d_{12}^2 \delta n_1 n_2$  двойных комплексов. Аналогично найдем вероятность столкновения молекул 2-го и 3-го типов:  $4\pi d_{23}^2 \delta n_3$ . Число тройных комплексов, равное произведению этой вероятности на число двойных комплексов, будет равно:  $4\pi d_{12}^2 \delta n_1 n_2 \cdot 4\pi d_{23}^2 \delta n_3 = 16\pi^2 d_{12}^2 d_{23}^2 \delta^2 n_1 n_2 n_3$ . Тройной комплекс разрушается при разрушении любой составляющей его пары, и вероятность разрушения равна сумме вероятностей

разрушения для каждой пары:  $\frac{1}{\tau_{123}} = \frac{1}{\delta} \left( \frac{kT}{2\pi\mu_{12}} \right)^{1/2} + \frac{1}{\delta} \left( \frac{kT}{2\pi\mu_{23}} \right)^{1/2}$ . Число об-

разующихся комплексов при равновесии равно числу разрушающихся и, умножая число тройных комплексов на вероятность их распада, получим число

тройных соударений:  $Z_{123} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2} d_{12}^2 d_{23}^2 \delta (kT)^{1/2} \left\{ \frac{1}{\mu_{12}^{1/2}} + \frac{1}{\mu_{23}^{1/2}} \right\} n_1 n_2 n_3$ . Раз-

мерность  $Z_0$  {1/см<sup>3</sup>с}. Для молекулы массой 30, диаметром 3Å при 300К получаем  $Z_0$  равное  $4,15 \cdot 10^{-32}$  см<sup>6</sup> молекула<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> или  $1,49 \cdot 10^{10}$  л<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>, что существенно меньше числа двойных соударений.

Сравним теперь результаты расчета числа соударений и опытные данные Боденштейна по разложению *HI*. При 556К и концентрации 1 моль/л им получена величина скорости  $4 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>. Предположим, что разложение молекулы происходит при каждом соударении. Поскольку разлагаются две молекулы, то скорость должна быть равной  $2Z$ . Примем диаметр молекулы 3,5Å. Тогда расчет скорости дает величину  $1,19 \cdot 10^{29}$  см<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>, т.е. примерно на 18 порядков больше. Очевидно, что представление о том, что при каждом соударении про-

исходит химическая реакция, достаточно примитивно – не учитываются необходимость определенной ориентации молекул для протекания реакции и выполнения условия оптимального распределения энергии в промежуточном соединении, квантовые препятствия, о которых будем говорить ниже. Не успеет восстановиться статистически равновесное распределение поступательной составляющей энергии. Не получим и совпадения с опытными фактами в том, что реакции ускоряются с ростом температуры гораздо быстрее, чем может увеличиваться число соударений [ $Z = f(T)^{1/2}$ ].

### **Параграф 3. Расчет числа энергетически активных соударений.**

Из формальной кинетики нам известен закон Аррениуса – экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры. Форма уравнения, отражающего эту зависимость, предполагает, что превращения претерпевают молекулы, имеющие энергию большую или равную определенному значению – энергии активации. Попробуем рассчитать число соударений, если будем принимать во внимание только те из них, энергия которых равна или больше определенной величины. При соударении двух молекул, считая одну из них неподвижной, и что только кинетическая энергия определяет образование активных частиц, можно записать для энергии вдоль линии, соединяющей центры молекул, через составляющие скорости по этой линии формулу из двух квадратичных слагаемых:  $E = \frac{m_A(v_A')^2}{2} + \frac{m_B(v_B')^2}{2}$ . Закон распределения для доли частиц, имеющих двумерную скорость в интервале от  $c$  до  $c + \delta c$  по всем направлениям,

будет иметь вид:  $\frac{dN}{N} = \frac{m}{kT} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} cdc$ . Вспомним, что  $\varepsilon = \frac{mc^2}{2}$ , тогда

$\frac{dN}{N} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$ , т.е. получили долю молекул, энергия которых лежит в малом

интервале. Интегрируем от определенного значения энергии до  $\infty$ :  $N_{\varepsilon} = Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$

или  $N_E = Ne^{-\frac{E}{RT}}$ . При  $E = 84$  кДж/моль и 289К экспонента равна  $2,14 \cdot 10^{-15}$ .

Анализ этой формулы позволяет сделать ряд важных выводов:

- доля молекул с энергией большей или равной определенному значению задается бoльцмановским множителем, т.е. общее число соударения надо умножить на  $\exp(-E/RT)$ ,
- между активными соударениями происходит много неактивных, и, вследствие этого, успеваеТ восстанавливаться распределение Максвелла-Больцмана молекул по значению поступательной энергии.

Таким образом, химическое превращение в таких условиях можно рассматривать как взаимодействие частиц, распределение различных видов энергии в которых описывается статистической термодинамикой и определяется температурой системы.

Такой вид распределения справедлив для любого случая, когда энергия задается двумя квадратичными слагаемыми. Например, для колебаний в молекулах в приближении гармонического осциллятора энергия выражается через два квадратичных слагаемых:  $\varepsilon_{\text{колеб.}} = U(q) + T = \frac{1}{2}K_c q^2 + \frac{1}{2}\mu q^2$ , где  $U(q)$  – потенциальная энергия,  $T$  – энергия движения атомов,  $K_c$  – квазиупругая постоянная,  $q$  – отклонение от положения равновесия,  $\mu$  – приведенная масса.

Основной вывод из этой формулы состоит в том, что экспериментально полученное число соударений с энергией большей или равной определенному значению будет много меньше, чем дает предыдущий расчет.

Рассмотрим теперь случай, когда в активации может участвовать и энергия колебаний. Пусть в молекуле есть  $s$  степеней свободы, и энергия каждой может быть записана двумя квадратичными слагаемыми (движение частицы относительно другой и их взаимодействие). Впервые этот вывод был сделан



Хиншельвудом при рассмотрении кинетики мономолекулярных реакций.

Вероятность того, что энергия степени свободы при  $\varepsilon_i \ll kT$  лежит в определенном узком интервале  $\varepsilon_i \leftrightarrow \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ . в соответствии с классической моделью выразится следующим образом:  $p(\varepsilon_i) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} d\varepsilon_i$ . Вероятность сосредоточения на  $s$  степенях свободы определенных значений энергии  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_s$ , также лежащих в этом интервале, будет выглядеть так:

$p(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_s) = \frac{1}{(kT)^s} e^{-\frac{\sum \varepsilon_i}{kT}} d\varepsilon_1, d\varepsilon_2, \dots, d\varepsilon_s$ . Вероятность того, что энергия молекулы лежит в определенном узком интервале будет  $s-1$  кратный интеграл:

$P(\varepsilon) = (1/kT)^s \iint_{\varepsilon \leq \sum \varepsilon_i \leq \varepsilon + d\varepsilon} e^{-\sum \varepsilon_i / kT} d\varepsilon_1, d\varepsilon_2, \dots, d\varepsilon_s$ . После интегрирования (кратный интеграл от 0 до  $E$  равен  $E^s/s!$ ) получаем:  $P(\varepsilon) = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1} e^{-\varepsilon/kT} d(\varepsilon/kT)$ .

Вычисление числа активных соударений (интегрируем  $P(\varepsilon)$  от значения  $\varepsilon_0$  до бесконечности и умножаем на  $Z$ ) в таком случае дает формулу:

$Z_E = Z \left[ \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} + \frac{(E/RT)^{s-2}}{(s-2)!} + \dots + 1 \right] e^{-E/RT}$ . Если число степеней свободы равно 1 (только поступательное движение), то, поскольку факториал нуля равен 1, получим результат, выведенный первоначально.

Поскольку энергия активации химических реакций обычно много больше  $kT$ , Хиншельвуд ввел следующее упрощение: при  $E \gg RT$  отношение первого слагаемого ряда ко второму будет равно  $\frac{E}{RT(s-1)} \gg 1$ , второго к третьему -

$\frac{E}{RT(s-2)} \gg 1$  и т.д. И тогда, отбросив все слагаемые кроме первого, имеем:

$$Z_E = Z \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-E/RT}. \text{ Отметим, что расчеты проведены при заданном}$$

распределении энергии по степеням свободы.

При вычислениях по этой формуле число соударений с энергией  $E$  заметно возрастает даже при не очень больших значениях  $s$ . Так, при 300К, энергии 88кДж/моль и  $s = 3$  число соударений возрастает в 620 раз, а при  $s = 4$  – в 7269 раз, т.е. становится больше на порядок. Очевидно, что при увеличении числа осцилляторов доля неактивных соударений будет уменьшаться, и предположение о выполнимости статистически равновесного распределения энергии уже становится не совсем строгим. Но при больших величинах энергии активации условие статистического равновесия будет выполняться.

Таким образом, на основании простых моделей мы получаем возможность вычислять число соударений молекул в газе при заданной температуре и концентрации.

Для этого необходимо знать массу молекул, что просто, и диаметр. В приближении жестких сфер диаметр молекулы можно оценить:

- по коэффициентам уравнения Ван-дер-Ваальса (коэффициент  $b$  равен учетверенному объему молекул и  $b = \frac{2}{3} \pi d^3 N_A$ , или  $b = \frac{V_k}{3} = \frac{RT_k}{8p_k}$ );
- по параметрам потенциала Леннард-Джонса;
- расчетами Бриглеб-Стюартовских моделей молекул;
- по физическим свойствам газов: теплопроводности, диффузии, вязкости, зависящим от размеров молекул. Так, свободный пробег молекул связан с вязкостью газа формулой:  $\eta = \frac{1}{3} \bar{c} \rho \lambda$ , где  $\eta$  – вязкость газа,  $\bar{c}$  – средняя скорость движения молекул,  $\rho$  – плотность газа,  $\lambda$  – длина свободного пробега. Зная значение  $\lambda$ , можно рассчитать интересующий нас диаметр молекулы. Аналогичным образом его значение можно получить из уравнения, связывающего диаметр молекулы с плотностью конденса-

рованной фазы, предполагая плотную упаковку шаров:  $r = \sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}}{8} \frac{M}{\rho N_A}}$ ;

- по спектральным данным, но определенный таким методом диаметр молекулы, при подстановке в формулы для расчета числа соударений обычно умножают на 1,5.

Теперь можно сформулировать простейший вариант кинетической теории расчета константы скорости химических реакций – теорию активных соударений, в которой расчет значения константы скорости химической реакции проводится с использованием кинетической теории газов, позволяющей рассчитывать число соударений частиц при заданной температуре. Частицы представляются как жесткие сферы, испытывающие притяжение, а химическое взаимодействие происходит при их непосредственном контакте. Важным является представление о том, что при соударении к реакции приводят только те, в которых частицы обладают избытком энергии по сравнению со средним значением при заданной температуре – введение понятия «энергия активации». При рассмотрении основных положений теории следует учесть, что она первой и была создана примерно 100 лет назад, когда не были сформулированы квантовые подходы к анализу атомно-молекулярных систем. Однако основные представления о характере взаимодействия молекул, заложенные в теорию активных соударений, используются в последующих теоретических построениях при описании динамики элементарного акта химической реакции.

### **Глава 3. Теория активных соударений (ТАС).**

#### **Параграф 1. Основные положения.**

Очевидна идея о том, что химическое превращение происходит при соприкосновении молекул, поскольку самопроизвольный распад молекул может быть только исключением. Предполагается, что скорость реакции равна числу соударений с энергией, не меньшей энергии активации. Тем самым, мы считаем, что протекание превращения не нарушает статистического равновесного распределения молекул по энергиям. Это справедливо только в том случае, когда скорость превращения много меньше скорости перераспределения энергии. Сопоставление общего числа соударений и числа активных показывает, что между актами реакции, требующей энергии активации, происходит большое число неактивных соударений. Т.е. допущение о равновесии не кажется невероятным, поскольку перераспределение поступательной энергии происходит при каждом или нескольких ударах. Подробнее об этом будет написано позже.

Основные уравнения теории активных соударений были получены Траутцом, 1916 г, и Льюисом, 1918 г.

#### **Параграф 2. Расчет скорости реакции в рамках ТАС.**

Очевидно, что скорость реакции ( $A + B \rightarrow$  продукты) равна

$$r = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} n_A n_B e^{-E/RT} \text{ и для одинаковых молекул:}$$

$$r = 2d^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M} \right\}^{1/2} n^2 e^{-E/RT}. \text{ Тогда константы скорости выразятся как:}$$

$$k = d_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E/RT}, \text{ а для одинаковых молекул –}$$

$$k = 2d^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M} \right\}^{1/2} e^{-E/RT}. \text{ Окончательно, константа скорости } k = Z_0 e^{-E/RT},$$

где  $Z_0$  соответствует общему числу соударений при концентрациях, равных 1.

Таким образом, основной модели ТАС является представления о молекулах как жестких сферах, не влияющих друг на друга и имеющих конечный диаметр (последнее, строго говоря, не верно, так как нельзя четко определить границы электронных оболочек). При соударениях происходят упругие удары. Реагируют молекулы, имеющие энергию большую или равную энергии активации. По законам классической механики при упругом ударе на молекулу  $B$  от молекулы  $A$  может быть передана доля энергии последней:

$$\alpha = 1 - \left[ \frac{(m_A - m_B) - 2m_B v_B / v_A}{m_A + m_B} \right]^2 \text{ или, если } B \text{ неподвижна } (v_B = 0), \alpha = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2}.$$

Если массы молекул одинаковы, то отношение равно единице и вся энергия от одной передается к другой. Если же масса одной из них много больше другой, то количество передаваемой энергии ничтожно мало, т.е. равновесное распределение в таких ударах будет восстанавливаться медленно. С помощью такого механизма хорошо описываются реакции обмена. С процессами присоединения типа  $A + B$  дело обстоит сложнее. При этом получается молекула  $AB^*$ , обладающая избыточной энергией, т.е. необходима стадия передачи ее на другую молекулу  $M$  или стенку. Присоединение типа **атом + атом** вообще возможно лишь при участии третьей частицы.

#### Время релаксации поступательной ( $t$ ) энергии.

Перераспределение поступательной энергии происходит только при соударениях частиц. Энергия, передаваемая частицей  $A$  неподвижной частице  $B$ ,

$$\Delta \varepsilon_t = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \varepsilon, \text{ где } \varepsilon = \frac{m_A v^2}{2}, \text{ а } v = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} - \text{среднеквадратичная скорость.}$$

Усреднение по всем сечениям уменьшает  $\Delta \varepsilon_t$  в 2 раза. Время релаксации:

$$\tau_t = \frac{3}{2} \frac{(m_A + m_B)^2}{4m_A m_B} \tau_o, \text{ где } \tau_o - \text{время свободного пробега, равное } 1/z, \text{ а } z - \text{число}$$

соударений частиц  $A$  с частицами  $B$ . При равной или близкой по величине массе

частиц  $\tau_t = \frac{3}{2} \tau_o$ , т.е. величина порядка  $10^{-10}$  с. При существенно разной величине масс частиц:  $\tau_t \approx \frac{m_{тяжелая}}{m_{легкая}} \tau_o > \tau_o$ .

не масс частиц:  $\tau_t \approx \frac{m_{тяжелая}}{m_{легкая}} \tau_o > \tau_o$ .

Если происходит неупругий удар, то часть кинетической энергии переходит на внутренние степени свободы (колебания, вращения), и в этом случае энергия активации может приобретаться за счет перераспределения кинетической. Доля энергии, переходящей на внутренние степени свободы, определяется

отношением:  $\beta \leq \frac{\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (v_A - v_B)^2}{m_A v_A^2 + m_B v_B^2}$ , или, если  $B$  неподвижна ( $v_B = 0$ ),

$\beta \leq \frac{m_B}{m_A + m_B}$ . При массе  $B$  много больше, чем  $A$ , энергия подвижной частицы

почти полностью переходит к неподвижной. Причем, в рассматриваемой модели предполагается, что происходят сильные соударения, т.е. при каждом ударе превращающаяся молекула получает энергию большую или равную энергии активации.

Обратим внимание на то, что ее величина в полученном нами уравнении отличается от опытной, аррениусовской энергии активации. Это и понятно. По

Аррениусу мы вводили энергию активации по уравнению:  $\frac{d \ln k_{опым}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$ .

Дифференцирование основной формулы ТАС дает:  $\frac{d \ln k_{ТАС}}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2} RT}{RT^2}$ , т.е.

$E_A = E + \frac{1}{2} RT$ . Разница невелика: при 500К она примерно 4 кДж/моль, что

обычно находится в пределах ошибки определения энергии активации в кинетических опытах, и часто этой разницей можно пренебречь.

Предположение о выполнимости равновесного распределения молекул по энергиям Максвелла-Больцмана позволяет получить очень важную формулу,

углубляющую наши представления об энергии активации.

В соответствии с классической моделью число активных столкновений

$$\text{определяется выражением: } Z_{\varepsilon_i, \text{актив.}} = \frac{Z_0 e^{-\varepsilon_i / kT}}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon / kT} d\varepsilon} \quad \text{и} \quad k(\varepsilon_i) = \frac{Z_0 e^{-\varepsilon_i / kT}}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon / kT} d\varepsilon}.$$

Суммирование заменили интегрированием, т.к. рассматривается энергия поступательного движения, а ее можно считать не квантованной. К реакции приведут соударения и с энергией, большей критической величины. Тогда для  $k$

$$\text{запишем: } k = \int_{\varepsilon_{\text{актив.}}}^{\infty} k(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{Z_0 \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon_i / kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon / kT} d\varepsilon}. \quad \text{Переходя к размерности моля и}$$

логарифмируя, получаем:  $\ln k = \ln Z_0 + \ln \int_{E_{\text{акт}}}^{\infty} e^{-E / RT} dE - \ln \int_0^{\infty} e^{-E / RT} dE$ . Продиф-

ференцируем по  $T$ , пренебрегая тем, что  $d \ln Z_0 / dT = 0,5T$ :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\frac{1}{RT^2} \int_{E_{\text{акт}}}^{\infty} E e^{-E / RT} dE}{\int_{E_{\text{акт}}}^{\infty} e^{-E / RT} dE} - \frac{\frac{1}{RT^2} \int_0^{\infty} E e^{-E / RT} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E / RT} dE}, \quad \text{т.е.}$$

$$\frac{\bar{E}_{\text{Ар}}}{RT^2} = \frac{\bar{E}_{\text{активн. молек}}}{RT^2} - \frac{\bar{E}_{\text{всех молек}}}{RT^2}.$$

Проанализируем полученное выражение: в первое слагаемое входит средняя энергия активных столкновений, а второе – средняя энергия всех столкновений. Отсюда очевидно, что аррениусовская энергия активации есть разность средних энергий активных и всех столкновений. При выводе мы пренебрегли зависимостью энергии от температуры, что на небольшом интервале допустимо. Для решения введем переменную  $x = E / RT$ . Тогда получаем подынтегральные выражения:  $x \exp(-x) dx$  и  $\exp(-x) dx$ , которые при интегрировании

дают  $[-(x + 1)\exp(-x)]$  и  $[-\exp(-x)]$ . После подстановки пределов и с учетом умножения  $E$  и  $dE$  на  $RT$  второе слагаемое даст  $RT$  (средняя энергия столкновений всех молекул), а первое:  $E + RT$ , т.е. энергия активации равна нижнему пределу энергии активных молекул.

Расчет по формуле ТАС при  $E_A = 191 \text{ кДж/моль}$  для разложения  $HI$  дал хорошее совпадение с опытом. При  $666,8 \text{ К}$  опытное значение  $k$   $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ 1/М.с.}$  Расчет при  $d = 3,5 \text{ \AA}$  и  $E = E_A - 1/2RT$  дал величину  $1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/М.с.}$  Безусловно, это великолепное совпадение.

### **Параграф 3. Сравнение вычисленных и опытных величин.**

Однако расчеты по теории активных соударений часто дают значения константы скорости, существенно отличающиеся от опытных величин. Причем они могут быть как больше, так и меньше опытных на несколько порядков. Если в обоих случаях получают близкие значения константы скорости, реакцию называют нормальной. Когда опытная величина больше расчета (быстрые реакции), можно предположить, что в процессе активации участвуют другие степени свободы – колебательные в первую очередь. (Понятия быстрых и медленных реакций здесь отличаются от использованных при анализе сложных реакций). Тогда использование расчета числа соударений с распределением энергии на  $s$  степенях свободы может существенно увеличить вычисляемую величину. Однако для получения совпадения с опытом нельзя заранее сказать, сколько степеней свободы надо учесть в расчете. Иногда их меньше, чем число колебаний в молекуле; так, при разложении озона требуется 9 степеней свободы при 6 колебаниях в двух молекулах озона. Т.е. следует привлекать вращательные степени свободы, что уже маловероятно.

Меньшие по сравнению с расчетом опытные значения констант скорости (медленные реакции) можно объяснить необходимостью определенной ориентации молекул, распределения энергии по степеням свободы, т.е. не каждое соударение с энергией, достаточной для протекания реакции, приводит к превра-



щению. Например, при взаимодействии  $CH_3$  и  $CD_4$  возможны ориентации I или II, но во втором случае реакция не идет, т.к. нет перекрывания орбиталей (рис. 7).

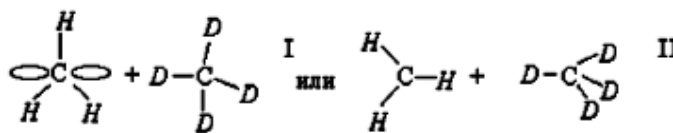


рис. 7

Или другой пример (рис. 8):

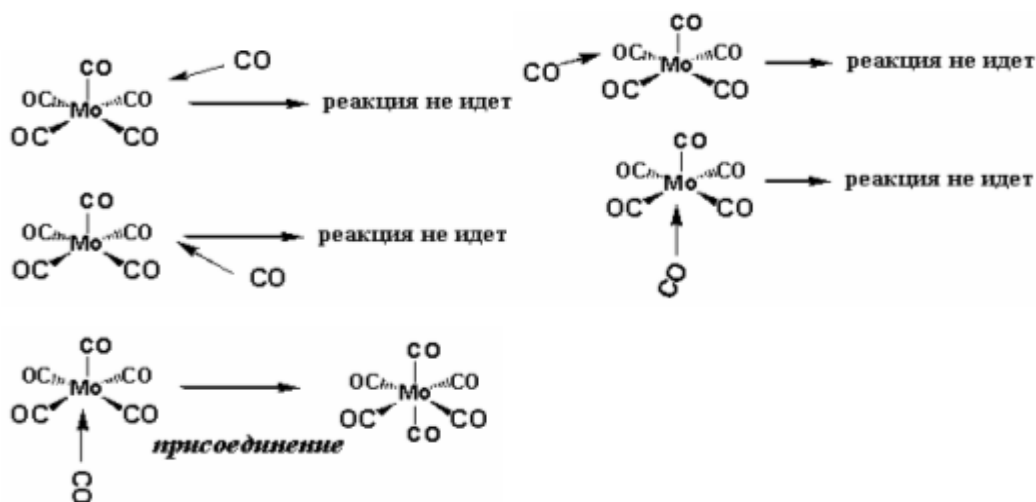


рис. 8

Эти соображения учитывают введением стерического множителя  $P$ , величина которого меняется в широких пределах: для  $(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4NBr$  его значение порядка  $5 \cdot 10^{-10}$ , а для разложения озона  $10^4$ .

Анализ литературных данных, проведенный Мелвин-Хьюзом, показал, что в растворах большая часть реакций протекает со скоростями, соответствующими расчетам по ТАС, и медленных реакций больше, чем быстрых.

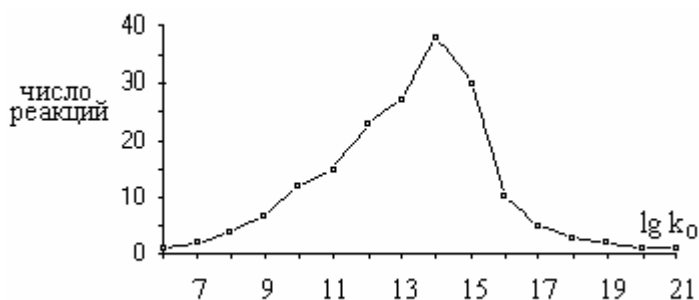


рис. 9

На рис. 9 приведено распределение 200 реакций по значению логарифма предэкспоненты в уравнении Аррениуса. Для 95 реакций значение  $k_0$  лежит в интервале  $10^{13}$ - $10^{15}$  см<sup>3</sup>/моль·с. и только для 5 реакций оно попадает в интервал

$10^{17}$ - $10^{18}$ . Примерно 80 реакций считаем нормальными. Известно, что самопроизвольность процесса определяется знаком изохорно-изотермического или изобарно-изотермического потенциалов, в которые, кроме изменения энтальпии, входит слагаемое, отражающее изменение энтропии реакции. В ТАС мы определяем константу только через энергетическую величину. Очевидно, что надо учитывать и влияние энтропии, что осуществляется в других теориях.

Из кинетической теории газов следует, что длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна квадратному корню из температуры, однако экспериментальные результаты показывают, что зависимость эта гораздо сложнее. Сезерленд предложил учитывать уменьшение размеров частиц по мере роста  $T$  формулой:  $d_T^2 = d_o^2 \left( 1 + \frac{\Phi}{RT} \right)$ , где  $\Phi$  – энергия взаимодействия между молекулами, величина которой до 1-2 кДж/моль,  $d_o$  – диаметр не взаимодействующей молекулы (при  $T \rightarrow \infty$ ). В основе модели лежит приближение притягивающихся жестких сфер. При выводе учитываются только парные взаимодействия молекул, что существенно ограничивает рамки применимости модели. С ростом  $T$  размер молекул будет уменьшаться. Например, для  $Cl_2$  энергия взаимодействия 2,92 кДж/моль и соответственно при 298К диаметр молекулы равен 5,43Å, при 1000К 4,28Å, а при  $T \rightarrow \infty$  3,68Å: т.к. кинетическая энергия растет, то молекулы могут сблизиться на меньшее расстояние. Отсюда следует уменьшение толщины шарового слоя в тримолекулярной модели с ростом  $T$ .

Основная заслуга ТАС состоит в том, что она позволила получить закон Аррениуса из молекулярной модели, дала физическое обоснование энергии активации и, в известной степени, предэкспоненциальному множителю. Теория позволяет в ряде случаев даже оценить величину константы скорости с хорошей точностью. Очевидно, что использованные допущения справедливы для реакций, в которых имеют место только дисперсионные взаимодействия. Сама формула показывает, что частота соударений не зависит от числа частиц. Это позволяет применить теорию для расчета констант скоростей некоторых реак-

ций протекающих и в жидкой фазе.

Отметим, что в современной теории РРКМ расчет константы скорости дезактивации образующейся на первой стадии частицы основан на использовании ТАС с добавлением коэффициента, учитывающего то обстоятельство, что весь избыток по сравнению с энергией активации, требующейся для превращения, теряется не в каждом соударении (глава 9, параграф 3).

Использование величины скорости движения частиц, получаемой на основе кинетической теории газов, в большинстве случаев оправдано. Наибольшие трудности вызывает оценка значений размеров реагирующих частиц, числа внутренних степеней свободы,  $s$ , и величины стерического множителя,  $P$ . Выбор значений  $s$ , как уже упоминалось, достаточно произволен. Так для взаимодействия метана с атомами хлора удовлетворительное совпадение с опытом достигается при значении  $s = 3$ , а атомами брома при  $s = 10$ . Предпринимались разные попытки дать обоснование выбору величины  $P$ . Так, Кассель предложил

использовать формулу  $P = \alpha \left( \frac{E - E^*}{E} \right)^n$ , где  $E^*$  - энергия активации, а  $n > 0$ .

Однако формула не достаточно обоснована и ее применение далеко не всегда дает удовлетворительный результат.

Надо учесть, что основы теории сформулированы около 100 лет назад, однако основные представления о характере взаимодействия молекул заложены в последующих теоретических построениях описания динамики элементарного акта.

## **Глава 4. Динамика молекулярных процессов.**

### **Параграф 1. Общие положения.**

Анализ результатов кинетической теории газов и теории активных соударений показывает, что общее число соударений много выше, приводящих к превращению. Длительность соударений также значительно меньше среднего времени между ними ( $10^{-12}$  –  $10^{-13}$  и  $10^{-10}$  с соответственно), т.е. молекулы могут существовать между соударениями достаточно длительное время, в течение которого систему из двух сталкивающихся частиц можно рассматривать изолированно от других и описывать уравнениями механики. Влияние остальных частиц учитываем только начальными условиями.

В ходе реакции во взаимодействие вступают активные молекулы, имеющие энергию большую или равную энергии активации. На первый взгляд, после их превращения процесс должен был бы остановиться. Но за время между соударениями успевает восстановиться равновесное распределение молекул по энергиям. Следует отметить, что при высоких температурах или низких значениях энергии активации скорость превращения можно сопоставить со скоростью релаксации и надо решать задачу с учетом обоих процессов, более того, в ряде случаев релаксация может быть лимитирующей стадией.

В экзотермических процессах распределение молекул по энергиям в ходе реакции может стать иным, чем начальное, т.к. при отводе тепла меньшем, чем выделение, система нагревается. В эндотермических реакциях – наоборот. Но в большинстве случаев равновесное распределение молекул по энергиям можно считать сохраняющимся в ходе превращения, что позволяет решить задачу о выводе уравнения для расчета константы скорости элементарного процесса на основе молекулярной динамики. Далее элементарным процессом будем считать соударение двух молекул в определенном энергетическом состоянии.

## Параграф 2. Бимолекулярные реакции.

В общем виде уравнение реакции можно записать как:

$A_{i,v_A} + B_{j,v_B} \rightarrow C_{lv_C} + D_{mv_D} + \Delta E_{i,j,l,m}$ , где  $\Delta E_{i,j,l,m}$  – изменение внутренней энергии при соударении в результате перехода определенной ее доли в энергию поступательного движения,  $A, B, C, D$  – молекулы,  $v_A, \dots, v_D$  – скорости их движения,  $i, j, l, m$  – характеризующие их наборы квантовых чисел.

В простом случае, когда реакция не происходит,  $A = C$  и  $B = D$ , возможны следующие элементарные акты. При соударении не изменились наборы квантовых чисел. Внутренняя энергия молекул при этом осталась той же, а кинетическая перераспределилась, что соответствует упругому удару.

На рис. 1 показана траектория частицы  $A$ , при этом  $B$  считаем неподвижной,  $b$  – прицельный параметр (расстояние при котором частицы соударяются, аналогично рассмотренному в ТАС),  $\Theta$  – угол рассеяния, (определяемый начальной скоростью частицы  $A$ ),  $k$  –

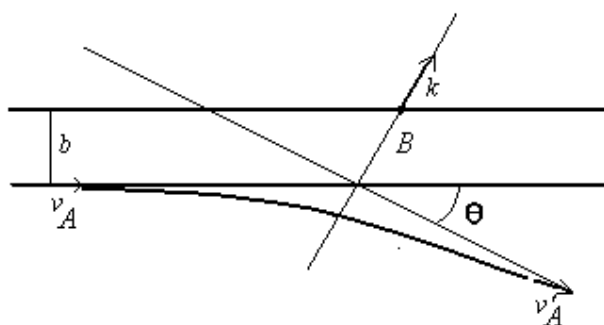


рис. 1

единичный вектор, направленный по биссектрисе угла между асимптотами начальной и конечной траектории. Скорость молекулы  $A$  при таком ударе меняется.

Если же хотя бы у одной молекулы изменился набор квантовых чисел, то удар будет неупругим, внутренняя энергия при этом примет другое значение. Возможна ситуация, при которой квантовые числа меняются без изменения внутренней энергии – резонансный удар, а при небольшом изменении внутренней энергии – квазирезонансный удар. При фиксированной скорости частиц

после удара они отразятся друг от друга и рассеются под разными углами по отношению к направлению сближения.

На рис. 2 представлена схема опытов с молекулярными пучками. Рассмотрим соударение, приводящее к реакции, в которой  $A_j$  является продуктом

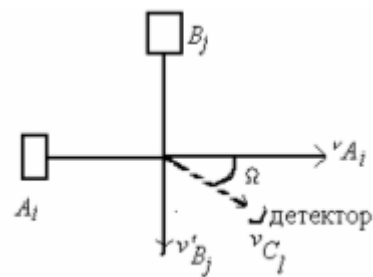


рис. 2

превращения. Поток образующихся частиц попадает на детектор и измеряется. Характеристикой этого процесса является дифференциальное сечение рассеяния – отношение числа молекул  $A$  и  $B$  в конечных состояниях  $l$  и  $m$ , рассеянных в некотором направлении в единичный телесный угол к единичному потоку молекул  $A$  и  $B$  в начальном состоянии  $i$  и  $j$ . Направление рассеяния задается двумя углами по отношению к вектору скорости. Дифференциальное сечение рассеяния, как функция углов, характеризует соударение в системе центра сталкивающихся масс,  $q_{i,j,m,l} = \frac{b}{\sin \Omega} \left| \frac{d\Omega}{db} \right|$ , где  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ,  $b$  – прицельный параметр, т.е. расстояние максимального сближения не взаимодействующих молекул.

Число молекул, рассеянных в единицу времени в единице телесного угла в направлении, задаваемом углами  $\varphi$  и  $\vartheta$ , будет произведением дифференциального сечения на относительный поток молекул  $A$  и  $B$  (размерность: число молекул, отнесенное к единице площади сечения и времени) в исходном квантовом состоянии:  $n = q_{i,j,l,m}(u, \varphi, \vartheta) u[A(u_i)][B(u_j)]$ , где  $u[A(u_i)][B(u_j)]$  – поток частиц,  $q_{i,j,l,m}$  – дифференциальное сечение рассеяния,  $\varphi, \vartheta$  – углы, определяющие рассеяние относительно вектора скорости.

Полное сечение рассеяния получим интегрированием по всем телесным

углам:  $\sigma_{i,j,l,m}(u) = \int_0^\pi q_{i,j,l,m}(u, \varphi, \vartheta) d\Omega$ , а число молекул  $A$ , рассеянных в едини-

цу времени во всех направлениях, умножением полного сечения рассеяния на

поток частиц  $A$  и  $B$ :  $\frac{d[A_l]}{dt} = \sigma_{i,j,l,m}(u)u[A_i][B_j]$ .

Т.к. относительная скорость движения молекул не является постоянной величиной, следует ввести функцию распределения молекул по скоростям:  $f_A(u_A)$  (аналогично и для  $B$ ). Полная скорость появления молекул  $A_l$  равна:

$$\frac{d[A_l]}{dt} = [A_i][B_j] \cdot \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u)u f_A(u_A)f_B(u_B)d^3u_A d^3u_B, \text{ где } f_A \text{ и } f_B \text{ – нормиро-}$$

ванные на единицу функции распределения молекул  $A$  и  $B$  по скоростям. Из статистической термодинамики имеем формулу:  $\frac{dN}{N} = fdu$ . Допустим, что

функции распределения не зависят от концентраций (вообще говоря, это нестро- го), тогда интеграл в предыдущей формуле должен быть константой

$$\frac{d[A_l]}{dt} = [A_i][B_j]k_{i,j,l,m}, \text{ где } k_{i,j,l,m} = \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u)uf_A(u_A)f_B(u_B)d^3u_A d^3u_B. \text{ Т.е.}$$

$k_{i,j,l,m}$  приобретает смысл микроскопической константы скорости. В литерату- ре обозначают ее также как уровневую (*state-to-state*) константу скорости. Ус- пехи спектральной техники и исследований методом скрещенных молекуляр- ных пучков позволяют в настоящее время рассчитывать значения микроскопи- ческой константы скорости.

Поскольку исходные молекулы будут иметь какое-то распределение мо- лекул по состояниям с различными наборами квантовых чисел, характеризуе- мое функцией распределения  $X(i)$ , то полная скорость реакции из всех началь- ных состояний во все конечные определится следующим образом:

$$\frac{d[C]}{dt} = [A][B] \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u)u f_A(u_A)f_B(u_B)d^3u_A d^3u_B.$$

Положим, что распределение молекул по квантовым состояниям, так же как и по скоростям, не зависит от их концентрации. Тогда  $\frac{d[C]}{dt} = [A][B]k$ , где

макроскопическая константа скорости будет выражаться как

$$k = \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \int_0^{\infty} \sigma_{i,j,l,m}(u) u f_A(u_A) f_B(u_B) d^3 u_A d^3 u_B.$$

На первый взгляд полученная формула не совпадает с уравнением Аррениуса, поскольку отсутствует экспонента с энергией активации в показателе. Однако если вспомним формулу распределения молекул по скоростям движения (по энергии поступательного движения) Максвелла-Больцмана, то становится понятным, что подстановка выражения функции распределения приведет к виду, аналогичному уравнению Аррениуса.

Полученная формула для макроскопической константы скорости позволяет рассчитать ее значение на основании функции распределения и модели для расчета сечения соударения. Тот же результат более строго можно получить из кинетического уравнения Больцмана.

Вывод уравнения константы скорости реакции на основании кинетического уравнения Больцмана.

Повторим допущения, использованные при выводе основной формулы расчета константы скорости по модели соударений.

- Время реакции много больше времени соударения – т.е. между этими событиями существует некий интервал.
- Функция распределения по скоростям не меняется за этот интервал времени.
- Функция распределения для двух частиц вычисляется через произведение функций для каждой них.
- Отсутствуют флуктуации числа частиц в бесконечно малых объемах.

Для простоты возьмем распределение молекул по энергиям Максвелла-Больцмана. Оно достаточно хорошо выполнимо при больших значениях энергии активации, т.е. для большинства химических реакций:

$$f(v)dv = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^2 dv. \text{ Тогда константа скорости реакции определя-}$$



ется как:  $k = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma_R(v) e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^3 dv$  и

$\sigma_R(v) = \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \sigma_{i,j,l,m}(u)$ . Заменяем  $\mu v^2/2$  на  $\varepsilon$  и тогда

$$k = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma_R(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

Для расчета константы скорости теперь надо задать сечение соударения

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} P(u, r) r dr, \text{ где } P - \text{вероятность реакции.}$$

Самый простой случай – модель жестких сфер. При этом реакция происходит, если энергия соударения больше энергии активации и прицельный параметр не больше диаметра соударения.  $P = 0$ , если  $r > r_1 + r_2$ , а в других случаях  $P = 1$ . В приближении жестких сфер рассмотрим кинетическую энергию частиц (квантовые числа при этом не меняются). Верхний предел интегрирования будет равен  $r_1 + r_2$ . Тогда в классическом варианте:  $\sigma = \pi b_{\text{макс}}^2 = \pi d^2$ . При заданных ограничениях сечение реакции определяется как

$$\sigma_R = \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon < \varepsilon_a \\ \pi d^2 (\varepsilon - \varepsilon_a) & \text{при } \varepsilon \geq \varepsilon_a \end{cases}.$$

Подставляя данные условия в формулу для константы скорости, получим выражение:

$$k = \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_{\varepsilon_a/kT}^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

Вынесем из-под интеграла  $e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$  и  $d\frac{\varepsilon}{kT}$  преобразуем в  $d\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT}$ . В этой операции изменится и предел интегрирования:

$$k = \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT} e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT}} d\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT}.$$

Данный интеграл равен  $\int_0^{\infty} x e^{-x} dx = \Gamma(2) = 1$  и, соответственно, общее ре-

шение имеет вид:  $k = d^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$ . Результат интегрирования, как и следовало ожидать, уже знакомая нам формула Траутца-Льюиса.

### Приложение 1. Зависимость сечения от энергии

Если  $\varepsilon$  – энергия относительного движения,  $\varepsilon_c$  – энергия вдоль линии центров, то имеем соотношение:

$$\frac{b^2}{d^2} = \frac{v_a^2}{v^2} = \frac{v^2 - v_c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon}, \text{ где } v_a \text{ – тангенци-}$$

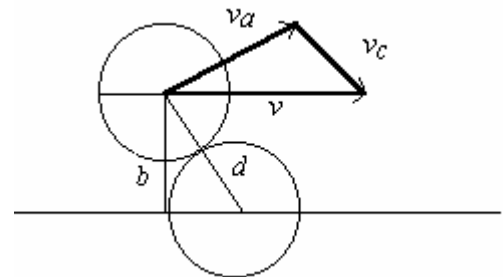


рис. 3

альная составляющая скорости,

$v$  – относительная скорость, а нормальная составляющая скорости частиц

$v_c = v \frac{\sqrt{(r_1 + r_2)^2 - r^2}}{r_1 + r_2}$  (рис. 3). Соударение активно, если  $\mu v_c^2 / 2 > E_{актив}$  ( $\mu$  –

приведенная масса). Отсюда следует выражение:  $r^2 < (r_1 + r_2)^2 \cdot (1 - 2 E / \mu v^2)$ .

Подставив его в формулу для расчета сечения, получим значение последнего

для активного соударения  $\sigma = 2\pi \int_0^t r dr = \pi (r_1 + r_2)^2 \left( 1 - \frac{2E}{\mu v^2} \right)$  где

$$t = (r_1 + r_2) \sqrt{1 - \frac{2E}{\mu v^2}}.$$

Квантовомеханическое рассмотрение в приближении жестких сфер при

заданном потенциале взаимодействия частиц  $V(r) = \begin{cases} \infty & \text{при } r \leq d \\ 0 & \text{при } r > d \end{cases}$  и при малых

значениях энергии дает сечение соударения:  $\sigma_R = 4\pi d^2$ , а в пределе больших

энергий  $\sigma_R = 2\pi d^2$ . Расхождения с классическими вычислениями можно объ-

яснить дифракцией при малых энергиях (де-бройлевская длина волны рассеиваемой частицы больше ее собственных размеров), а при больших энергиях – возникновением дополнительного рассеивания за счет интерференции падающей плоской волны и удаляющейся за центром рассеивания волны. Таким образом, в классической механике сечение соударения точно не может быть рассчитано.

Эта сложная задача решается в развиваемой в последнее время методе молекулярных пучков. Схема установки представлена на рис. 4

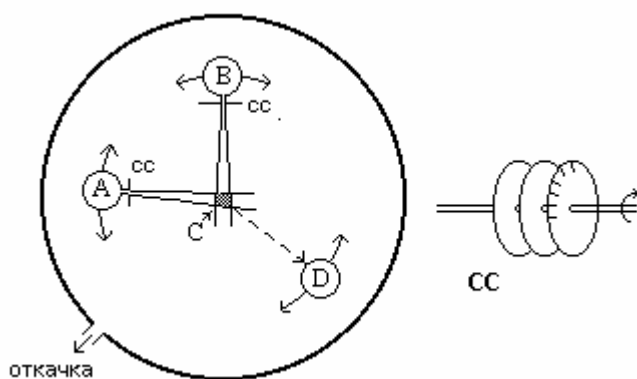


рис. 4

А, В – эффузионные камеры, дающие поток частиц,

Д – детектор отраженных частиц (А, В и D можно перемещать),

С – зона соударений,

сс – селектор частиц по скорости, состоящий из набора дисков с прорезями с разным шагом на вращающемся валу.

Ориентация частиц в пространстве может быть осуществлена наложением электромагнитного поля. Таким методом можно определять сечение и его зависимость от энергии. Отметим, что сечение соударения зависит от механизма элементарного акта. Для бимолекулярных взаимодействий различают реакции, проходящие через долгоживущий комплекс (рис. 5) и прямые.

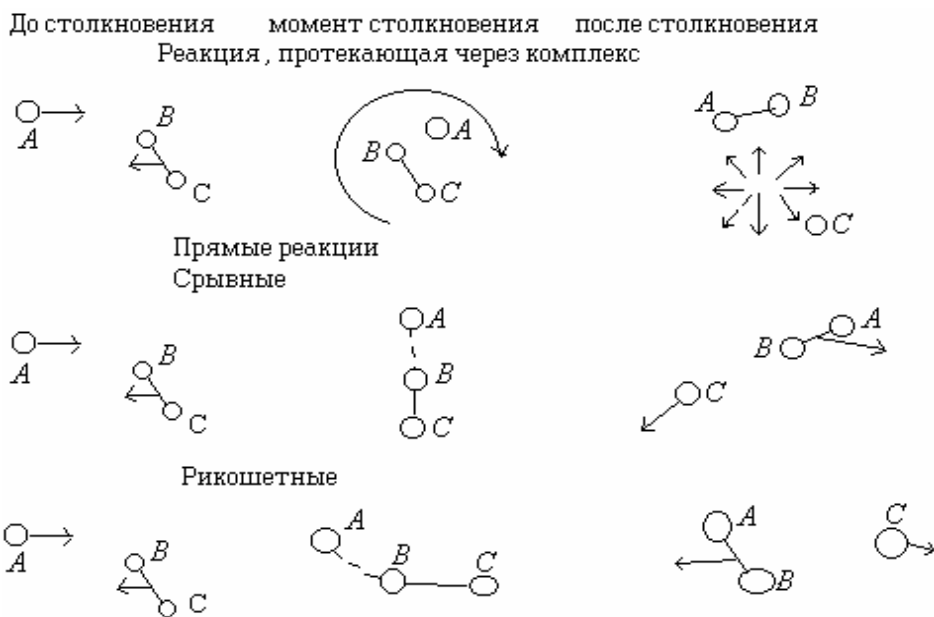


рис. 5

В реакциях, протекающих через образование комплекса, время жизни промежуточного соединения достаточно для нескольких вращений и колебаний и рассеяние продуктов происходит с равной вероятностью по всем направлениям. Так протекает процесс  $Cs + RbCl$ , для которого подходит классическая модель сфер.

И в реакции  $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$  образуется устойчивый комплекс (расчет методом классических траекторий (рис. 6)). За время жизни комплекса происходит более 10 колебаний и вращений, т.е. достаточно для перераспределения энергии и начальные условия к моменту распада будут забыты.

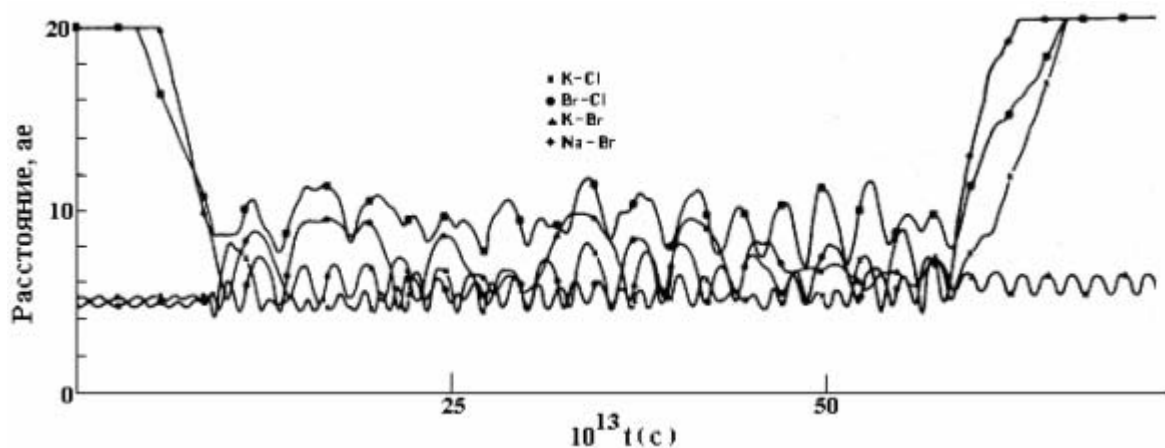


рис. 6

В прямых реакциях возможны срывные и рикошетные механизмы. В пер-

вых налетающая частица  $A$  отрывает от  $BC$  частицу  $B$  и продолжает движение в общем прежнем направлении,  $C$  также продолжает двигаться в этом же направлении. Подобный процесс наблюдается, например, при взаимодействии  $K + I_2$ . В опытах с молекулярными пучками установлено, что  $KI$  с малой скоростью отражается в переднюю по отношению к потоку  $K$  полусферу. Такие реакции характеризуются большими сечениями соударения ( $127 \text{ \AA}^2$ ). По классической теории соударений это даст увеличение скорости на несколько порядков.

На рис. 7 и последующих цифры соответствуют скорости рассеивающихся частиц (энергии поступательного движения), т.е. интенсивности рассеяния.

Отсюда следует, что большая часть энергии реакции переходит во внутреннее возбуждение продукта  $KI$ , при увеличении энергии сталкивающихся частиц сечение будет уменьшаться.

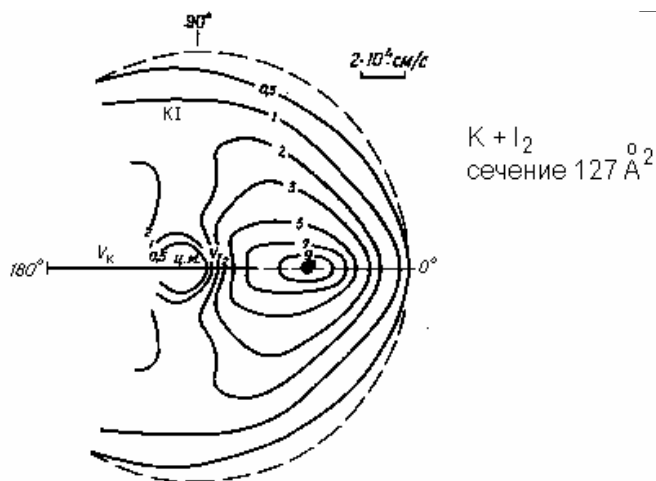


рис. 7

Частный случай срывных реакций – гарпунный механизм, когда идет перескок электрона с образованием ионной пары. Кроме приведенного выше, так протекают  $K + Br_2$ ,  $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl_2^- \rightarrow NaCl + Cl$ ,  $K + CF_3I \rightarrow K + CF_3 + I$ . Оценим расстояние, на котором энергетически выгоден переход электрона от  $K$  к  $Br_2$ . Начнем с определения энергии взаимодействия. Вкладов в энергию в системе  $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$  три. Первый из них – энергия ионизации,  $I$ , атомов  $K$ . Второй – сродство к электрону,  $E_{ea}$ , молекулы  $Br_2$ . Третий вклад представляет кулоновское взаимодействие между образовавшимися ионами, при расстоянии между ними, равном  $R$ , определяемое как:  $-e^2/4\pi\epsilon_0 R$ . Перескок электрона происходит при условии, когда сумма всех трех вкладов изменяется от положительного значения к отрицательному (т.е. при этом сумма должна быть равной

нулю). Изменение энергии при переходе на расстоянии  $R$  равно

$$E = I - E_{ea} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \text{ Энергия ионизации } I \text{ больше, чем } E_{ea}, \text{ поэтому } E \text{ станет}$$

отрицательной при  $R$  меньше критической величины  $R^*$ . При нахождении частиц на таком расстоянии происходит гарпунный перенос электрона от  $K$  к  $Br_2$ .

Это позволяет определить сечение взаимодействия как  $\sigma^* = \pi R^{*2}$ . Тогда

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^{*2}}{d^2} = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d(I - E_{ea})} \right)^2. \text{ Величина } d = R(K) + R(Br_2) = 4\text{\AA},$$

$I = 420 \text{ кДж/моль } (7,0 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}), E_{ea} = 250 \text{ кДж/моль } (4,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}).$  Расчет  $R^*$  дает значение  $8,22\text{\AA}$ . Т.е.  $P = 4,22$ , что согласуется с опытом:  $4,8$ . Подобный расчет для реакции с  $I_2$  ( $E_{ea} = 243,5 \text{ кДж/моль}, d = 3,7\text{\AA}$ ) дает значения  $R^* = 7,8\text{\AA}$  и сечения  $190\text{\AA}^2$ , что также неплохо согласуется с опытом в молекулярных пучках.

При рикошетном механизме частица  $A$  захватывает  $B$  и отражается в общем обратном направлении как и в модели жестких сфер. Тоже происходит и с остатком  $C$  частицы  $BC$ . Примером служит реакция  $K + ICH_3$ . Здесь  $KI$  отражается в заднюю полусферу и с большей скоростью, чем в реакции  $K + I_2$ .

График рассеивания частиц аналогичен приведенному на рис. 7 с поворотом на  $180^\circ$ . Для таких реакций сечения малы – порядка нескольких десятков  $\text{\AA}^2$ . За счет малого сечения соударение близко к удару жестких шаров, что приводит к рикошету. Расчет по методу, описанному выше, дает значения  $R^* = 3,4\text{\AA}$  ( $d = 5\text{\AA}$ ), сечение  $36\text{\AA}^2$ , и  $P = 0,46$ . Соударение происходит при малом значении прицельного параметра и будет существенен вклад отталкивания исходных частиц, что и приводит к рикошету.

Различия механизмов можно объяснить тем, что кинетические энергии йода и йодистого метила распределены неодинаково. При одной и той же скорости поступательная энергия комплекса  $KI_2$  будет в  $1,6$  раза выше. Разной будет способность передавать поступательную энергию. При соударении разных

частиц время релаксации поступательной энергии определяется формулой:

$$\tau = \frac{3(m_A + m_B)^2}{4 \cdot 4m_A m_B} \frac{1}{z}, \text{ где } z - \text{ число соударений. Чем}$$

больше разница в массе частиц, тем больше время релаксации и тем менее вероятно перераспределение поступательной энергии. В данном случае при взаимодействии с  $I_2$  вероятность передачи энергии в 1,8 раз меньше (рис. 8) Таким зависимостям можно

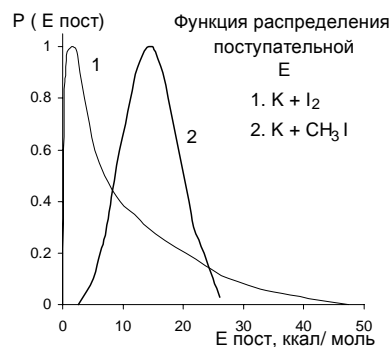


рис. 8

дать объяснения на основе рассмотрения потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

На рис. 9 приведена зависимость полного сечения рассеяния от скорости движения (в логарифмических координатах наклон равен  $-2/5$ , что соответствует потенциалу притяжения б), рис. 10 отражает влияние поступательной энергии на

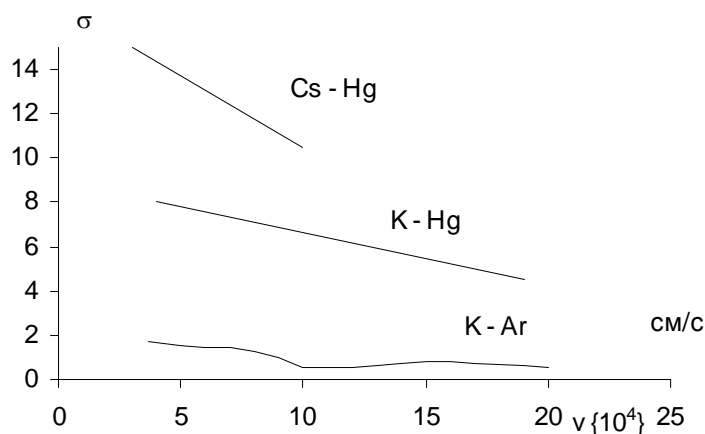


рис. 9

полные се-

чения для двух реакций:  $K + CH_3I$  (кривая с максимумом) и  $K + HCl$ . Для последней значение сечения увеличено в 15 раз для сопоставимости кривых.

Очевидно, что классическое описание сечения одним значением весьма приближенно.

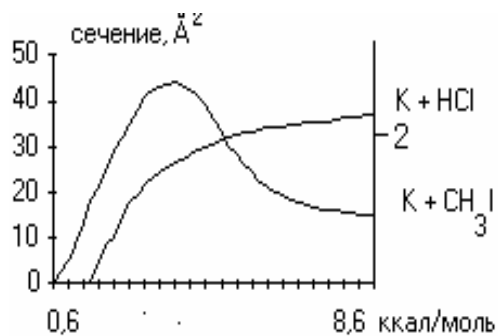


рис. 10

Для взаимодействия  $K + CH_3I$  обнаружено также, что конфигурация соударения  $K \dots CH_3 \dots I$  мало активна, а для реакции  $K + CF_3I$  активен удар  $K$  со стороны группы  $CF_3$ . В прямых реакциях могут наблюдаться и боковые рассея-

ния продуктов. Так, для реакции  $K + CCl_4$  продукт реакции,  $KCl$ , регистрируется преимущественно под углом  $90^\circ$ .

На рис. 11 приведены результаты для взаимодействия этилена и атома фтора. Для процесса  $C + SF_6$  наиболее вероятно рассеяние под углами  $0$  и  $180^\circ$  (рис. 12). Эти результаты свидетельствуют об образовании долго живущего промежуточного комплекса, за время существования которого возможно его вращение.

Более сложной является картина взаимодействия  $Ne$  и  $H_2$  (рис. 13). Наибольшее значение сечения характерно при угле встречи  $60^\circ$ , хотя взаимодействие эффективно и встрече под углом

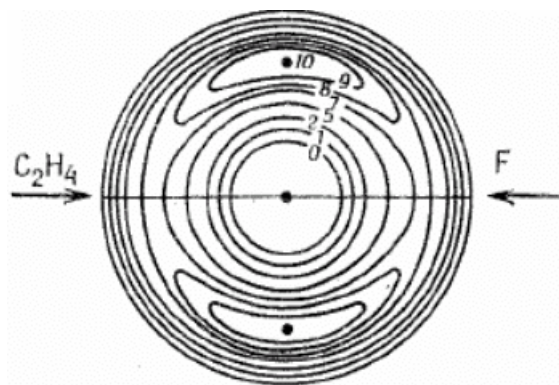


рис. 11

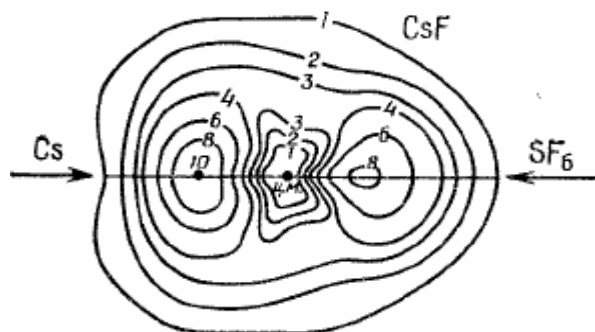


рис. 12

$120^\circ$ . Представления о вероятных механизмах позволяют понять некоторые особенности реакций. Выше упоминалось, что для реакции  $K + CF_3I$  активен удар  $K$  со стороны группы  $CF_3$ . Предполагают, что при этом электрон переходит на группу  $CF_3$  и затем по механизму гарпунирования захватывает атом йода

вместе с электроном. При изменении энергии частиц механизм может меняться. Так, при повышении кинетической энергии механизм реакции, протекающий через долгоживущий комплекс, переходит в прямой.

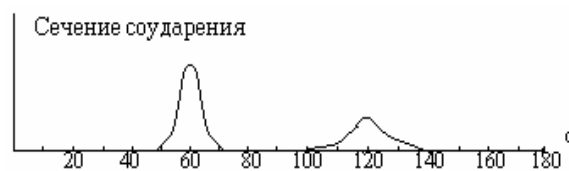


рис. 13

вместе с электроном. При изменении энергии частиц механизм может меняться. Так, при повышении кинетической энергии механизм реакции, протекающий через долгоживущий комплекс, переходит в прямой.

Таким образом, рассмотренная модель молекулярных соударений и метод молекулярных пучков позволяет рассчитать константу скорости, зная функции распределения и сечение реакции. Но для этого нам надо задавать значение пороговой энергии. Можно определять его из опыта, но пока мы не представляем



способа расчета энергии активации по свойствам реагирующей системы.

## Глава 5. Теория активированного комплекса (ТАК).

### Параграф 1. Основные положения.

Развитие квантовой механики привело к созданию теории активированного комплекса (переходного состояния), предложенной в 1935 году одновременно Эйрингом, Эвансом и Поляни. Но первые основные идеи теории были сформулированы Р. Марселином в 1915 г., Marcelin, Ann. Phys., 3, 158 (1915), погибшем в 1915 г. и не успевшем развить свои взгляды.

Основные положения теории активированного комплекса рассмотрим сначала на основе анализа реакции  $AB + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ABC^\ddagger \xrightarrow{k_2} A + BC$  методами формальной кинетики, используя модель образования переходного состояния,  $ABC^\ddagger$ , представляющего собой активированный комплекс (АК), находящийся в равновесии с исходными веществами. Схема аналогична рассматриваемой при выводе формулы Аррениуса для зависимости константы скорости от температуры.

Предварительно оговорим допущения, которые необходимо сделать перед анализом модели.

- 1. Превращение проходит через образование АК, представляющего собой как бы молекулу, отличающуюся по своему строению (углы и длины связей) от конечных и исходных веществ, колебание атомов или групп по разрываемой связи в которой приводит к его распаду, и существующую на некотором интервале пространства  $\delta l$ . Его образование связано с преодолением энергетического барьера, т.е. он должен находиться на его вершине и иметь энергию, равную или большую энергии активации. Очевидно, что соответствующая частота колебаний активированного комплекса будет мнимой величиной, т.к. при колебании амплитуда движения имеет конечную величину, а в данном случае движение в принципе бес-

- конечно. При решении задачи о нормальных колебаниях эта частота становится мнимой величиной. Поэтому комплекс имеет на одну колебательную степень свободы меньше и, соответственно, приобретает степень свободы поступательного движения по разрываемой связи.
- 2. Активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами без конкретизации механизма активации молекул:  $A + B \leftrightarrow AB^\ddagger$
- 3. Каждый активированный комплекс переходит в продукты. В сущности, это предполагает равные вероятности перехода из области  $\delta l$  в прямом (к продуктам) и обратном (к реагентам) направлениях, т.е. их независимость. При полном равновесии половина фигуративных точек фазового пространства системы, достигших переходного состояния, движется в направлении продуктов и половина – в сторону реагентов.
- 4. Скорость реакции равна скорости распада комплекса, концентрация которого мала. Понятно, что теория позволяет рассчитывать константу скорости какой-либо стадии (лимитирующей), а не всего процесса, т.к. АК может быть несколько (например, разная геометрия).
- 5. Система подчиняется законам классической механики и находится в статистическом равновесии, т.е. распределение молекул по энергии соответствует максвелл-больцмановскому. Основанием для такого предположения является ранее полученный вывод о том, что время соударения много меньше времени между соударениями и распределение по энергиям внутренних степеней свободы восстанавливается, а т.к. число активных соударений много меньше их общего числа, то восстанавливается и распределение по степеням свободы поступательного движения.
- 6. Реакция протекает при сохранении системой энергии основного электронного уровня и углового момента.
- 7. Энергия системы (избыточная) полностью рассеивается после прохождения системой участка  $\delta l$ . Продукты не могут в дальнейшем играть роль

реагента, т.е. исключаются из рассмотрения цепные реакции.

Таким образом, для описания движения АК при распаде в продукты можно использовать скорость по направлению разрываемой связи, полученную в

кинетической теории газов:  $\dot{x} = \left( \frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2}$ , где  $m^*$  - эффективная масса активированного комплекса, т.к. скорость зависит от соотношения общей и потенциальной энергий.

## **Параграф 2. Расчет скорости реакции в ТАК**

Предположим теперь, что АК существует на некотором отрезке в пространстве. Из курса строения молекул и рассмотрения вида потенциалов межмолекулярного взаимодействия (глава 1) следует, что энергия взаимодействия между молекулами резко уменьшается при увеличении расстояния. Расстояния, при которых для нейтральных молекул кинетическая энергия становится больше потенциальной, обычно равно  $\approx 1 \text{ \AA}$ . Тогда время жизни АК можно рассчитать по формуле:

$\tau = \delta / \dot{x} = \delta \left( \frac{2\pi m^*}{k_B T} \right)^{1/2}$ , где  $\delta$  - длина пути на вершине энергетического барьера,  $\dot{x}$  - скорость по направлению  $x$ . Из третьего допущения (см. выше) следует, что доля АК, переходящего в продукты, равна обратному времени жизни ( $\tau = 1/k$ , соотношение получено при анализе кинетики реакции первого порядка). Обозначим концентрации АК как  $[AK^\#]$ . Тогда скорость реакции

равна:  $r = \frac{[AK^\#]}{\tau} = \frac{[AK^\#]}{\delta} \left( \frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2}$ , а т.к. по определению  $r = k [AB][C]$ , то

константа скорости равна:  $k = \frac{[AK^\#]}{[AB][C]} \frac{1}{\delta} \left( \frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2}$ . Поскольку мы предположили

равновесие на первой стадии, то отношение концентраций равно константе равновесия стадии образования АК, что позволяет определить его концентрацию. В то же время, поскольку мы имеем распределение Максвелла-Больцмана,

то константу равновесия можно выразить через суммы по состояниям:

$$k = \frac{q_{\#}}{q_{AB}q_C} \left( \frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-\frac{E_o}{RT}}. \text{ При этом в суммах по состояниям колебательная}$$

составляющая записывается в виде:  $q_{\text{колеб}} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)}$ , а разницу энер-

гий нулевых уровней включают в  $E_o$ . Т.е.

$E_o = (U_{oAK}^{\#} - U_{oAB} - U_{oC}) + \Delta E_{o, \text{колеб}}$ , где  $U_o$  – внутренняя энергия при абсолютном нуле активированного комплекса и исходных веществ соответственно, а  $\Delta E_{o, \text{колеб}}$  – разница энергий нулевых колебательных уровней.

Вспомним теперь, что в АК одно колебание перешло в поступательную степень свободы ( $q_{\text{пост}, x}^{\#}$ ), поэтому величину  $q^{\#}$  заменим (на основании 3-го

допущения):  $q^{\#'} = q^{\#} q_{\text{пост}, x}^{\#} = q^{\#} \frac{(2\pi m^* k_B T)^{1/2}}{h} \delta$ . Тогда константа скорости (на

основании допущений 4 и 5) равна:  $k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^{\#}}{q_{AB}q_C} e^{-\frac{E_o}{RT}}$  В этом выводе энер-

гия активации приобретает смысл разницы энергий нулевых уровней АК и исходных веществ. Посмотрим теперь, дает ли полученная формула правильную размерность константы скорости бимолекулярной реакции: л/моль·с. Размерность множителя  $k_B T/h$ , не зависящего от природы веществ есть  $\text{с}^{-1}$ . Суммы по состояниям, безразмерны, а поступательная нормируется на единицу объема. Значение экспоненты безразмерно. Таким образом, размерность константы будет объем/с·молекула. Для перехода к размерности моля значение константы надо умножить на число Авогадро.

Кинетический анализ рассматриваемой схемы дает следующее выражение для константы скорости:  $k = k^{\#} K$ , где  $k^{\#}$  – константа скорости распада АК, а  $K$  – константа равновесия его образования. Поэтому множитель  $k_B T/h$  может быть интерпретирован как частота пересечения АК вершины потенциального

барьера ( $k^\ddagger$ ). При температуре 300К значение  $k_B T/h$  равно  $6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует порядку частоты колебаний.

Молекула активированного комплекса имеет на одну степень свободы меньше, чем обычная молекула, и в данной формуле в сумме по состояниям АК на одну поступательную степень свободы меньше.

Таким образом, если мы знаем значение  $E_o$  и свойства АК, позволяющие рассчитать его сумму по состояниям, то можно вычислить и значение константы скорости.

Поскольку, как будет показано ниже, при строгом рассмотрении скорость реакции не всегда определяется только пересечением вершины энергетического барьера (только распад АК), необходимо ввести еще трансмиссионный коэффициент  $\chi$ :

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_{AB} q_C} e^{-\frac{E_o}{RT}}$$

Трансмиссионный коэффициент учитывает возможную неадиабатичность процесса (возвращение АК в область исходных продуктов) или туннельный эффект (переход в продукты при энергии частиц, меньшей высоты барьера).

Важным выводом, следующим из полученного уравнения, является то, что константа скорости зависит от свойств переходного состояния. Слабым местом данного вывода является само уравнение реакции, предполагающее равновесие АК и исходных молекул. Но строгие расчеты неравновесного поведения системы и сравнение с равновесными расчетами показало, что сделанное допущение достаточно хорошо выполняется при  $E/kT \gg 5$ .

### **Параграф 3. Вывод основного уравнения ТАК в приближении квазистационарности.**

Скорость реакции  $AB + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AK^\ddagger \xrightarrow{k_2} A + BC$  равна  $r = k_2 [AK^\ddagger]$  или

$r = k [AB][C]$ , где  $k = k_2 \frac{[AK^\ddagger]}{[AB][C]}$ . Если считать образование АК равновесным

процессом, то  $k = k_2 K^\# = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ .

С другой стороны, получившийся активированный комплекс сразу распадается. Если, как в схеме Линдемана или теории РРКМ, принять его концентрацию стационарной, то  $r = k_2 [AK^\#] = k_2 \frac{k_1 [AB][C]}{k_{-1} + k_2}$  и  $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$ .

Выражения для константы скорости совпадут, если  $k_{-1} \gg k_2$ . А это не так. По модели среднее время жизни АК равно времени колебания, т.е.  $\approx 10^{-12(-13)}$  с. И  $k_2 \approx 10^{12(13)} \text{ с}^{-1}$ . Кроме того, формулу для расчета константы скорости по ТАК можно представить в виде:  $k = \frac{k_B T}{h} K^\#$ . Т.е. получаем тот же результат:

$k_2 = \frac{k_B T}{h} \approx 10^{12(13)} \text{ с}^{-1}$ . Константа скорости реакции дезактивации,  $k_{-1}$ , т.е. разрыв образующейся в АК связи, тоже должна иметь порядок частоты колебания:  $10^{12(13)} \text{ с}^{-1}$  (обычно вершину потенциального барьера аппроксимируют параболой).

Получаем, что  $k \approx \frac{k_1}{2}$ . Тогда в равновесной модели  $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \approx k_1$  и

скорость реакции равна скорости активации. В стационарной модели  $k \approx \frac{k_1}{2}$  и

скорость реакции равна примерно половине скорости активации. Это согласуется с использованным в РРКМ допущением, что равновесная концентрация АК равна половине стационарной.

К тому же, анализ методами формальной кинетики показывает, что приближение равновесия можно применять для подобных схем в случаях, если скорость реакции распада промежуточного соединения много меньше других, что это здесь не выполняется.

Численное решение для процесса  $AB + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AK^\# \xrightarrow{k_2} A + BC$  при равных

начальных концентрациях исходных веществ  $AB$  и  $C$ , и значениях констант скорости:  $k_1 = 0,003; 0,1; 1$  и  $10 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , показало, что во всех

случаях в достаточно широком диапазоне изменения времени отношение скорости распада АК на исходные вещества к скорости его образования равно 0,5. Если  $k_{-1}$  и  $k_2$  несколько различаются, то множитель примерно равен 1/2. Во всех случаях хорошо выполняется стационарное приближение (ошибка менее 1%).

Анализ численного решения схемы  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , аналогичной схеме образования и распада АК при условии, что исходные вещества реагируют в равномольном количестве, показывает хорошую выполнимость приближения квазистационарности.

#### **Параграф 4. Использование понятия фазового пространства при выводе основных кинетических формул.**

Основную формулу теории АК можно получить при несколько другом подходе.

Фазовое пространство системы реагирующих веществ, определяемое наборами  $s$  координат ( $q$ ) и  $s$  импульсов ( $p$ ), делится критической поверхностью  $S^\#$  на области конечных и исходных веществ (рис. 1).

Вообще говоря, областей может быть несколько, если получаются относительно стабильные промежуточные продукты.

Вблизи критической поверхности предполагается выполнение условий:

Существует некоторый потенциал ( $U$ ), зависящий от координат ядер ( $q_i$ ) и отвечающий адиабатическому терму системы (основное электронное состояние). Этот потенциал определяет движение вблизи критической поверхности  $S^\#$ . (Аналогично предыдущему подходу).

Функция распределения состояний системы вблизи критической поверхности не зависит от времени, задана значением температуры и при пересечении  $S^\#$  (термодинамическое равновесие не предполагается) равновесна. Для посту-

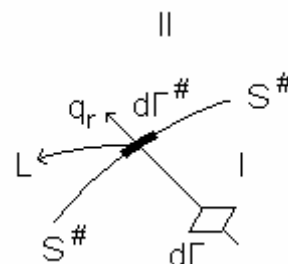


рис. 1



пательного движения частиц в системе с достаточной точностью выполняется

распределение Максвелла–Больцмана:  $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)$ . Веро-

ятность обнаружить молекулу в определенном электронном, колебательном и вращательном (внутреннем) состоянии определяется тепловым равновесием:

$$n_{Ai} = \frac{n_A \exp(-\varepsilon_{Ai}/kT)}{Q_A}$$

Скорость химической реакции определяется скоростью пересечения критической поверхности по координате  $q_r$ , а АК - изображающая на ней точка. Если разделяющая поверхность выбрана правильно, то любая траектория, ее пересекающая в реакционном направлении, является реакционной, т.е. не пересекает эту поверхность повторно.

Если использовать классическую механику, то реакция описывается следующими уравнениями движения (для системы из  $n$  атомов):  $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \bar{q}_i$  и

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\bar{p}_i, \text{ где функция Гамильтона } H = \sum_1^{3s} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1 \dots q_s).$$

Для системы из  $n$  частиц функция  $H$  для консервативной системы, (свойства которой не зависят от времени) равна полной энергии системы. Равновесная функция распределения имеет вид:  $f(p, q) = \exp\left[-\frac{H(p, q)}{k_B T}\right]$ . Число частиц в области исходных продуктов (I) в элементе объема фазового пространства  $d\Gamma$  определяется как  $dN = f(p, q)d\Gamma$ . Интегрирование по всему пространству даст общее число частиц.

Во время реакции скорость перехода по координате реакции нормально к поверхности  $S^\#$  будет равна:  $\frac{dN}{dt} = f(p, q) \frac{d\Gamma}{dt} = \frac{f(p, q)}{h} d\Gamma^\# \dot{q}_r dp_r$ . Здесь использованы независимость функции  $f$  от времени и введенное в статистике определение объема фазового пространства, а производная  $d\Gamma/dt$

$$d\Gamma = \frac{1}{h^3} \prod_1^s dp_i dq_i \text{ и } \frac{d\Gamma}{dt} = \left( \prod_{i \neq r}^{s-1} \frac{dp_i dq_i}{h} \right) \frac{1}{h} dp_r \frac{dq_r}{dt} = \frac{1}{h} d\Gamma^\# \dot{q} dp_r. \text{ Выражение в}$$

скобках - элемент фазового объема АК на поверхности  $S^\#$ . Интегрирование предыдущего уравнения по всем скоростям и по всей критической поверхности да-

ет выражение скорости химической реакции:  $r = \frac{1}{h} \iint f(p, q) d\Gamma^\# \dot{q}_r dp_r$ . И после

нормировки к единице концентрации в части пространстве I имеем константу:

$$k = \frac{1}{h} \frac{\iint f(p, q) d\Gamma^\# \dot{q}_r dp_r}{\int f(p, q) d\Gamma}. \text{ (} dN = f d\Gamma \text{)}. \text{ Для вычисления константы скорости на-}$$

до знать функции распределения (функцию Гамильтона на критической поверхности). В адиабатическом приближении можно показать, что выражение для  $k$  будет иметь вид, аналогичный полученному при выводе через равновесие АК и исходных веществ.

Если считать, что координата реакции независима, то

$$H = H^\# + H_r = H^\# + \frac{p_r^2}{2\mu} + \varepsilon_o, \text{ где } H^\# = H(p_1 \dots p_{r-1}, p_{r+1}, \dots p_s, q_1 \dots q_{r-1}, q_{r+1}, \dots q_s).$$

В переменных нет  $p_r$  и  $q_r$ , а  $H_r = \varepsilon_r + \varepsilon_o$ . Т. е. сумма кинетической энергии изображающей точки на критической поверхности  $\varepsilon_r$  и  $\varepsilon_o$  равна разности минимальных значений  $U_o$  на критической поверхности и в пространстве I. После несложных преобразований имеем:

$$f(p, q) = \exp\left[-\frac{H(p, q)}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{H^\#(p, q)}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{\varepsilon_r}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{\varepsilon_o}{k_B T}\right], \text{ т.к.}$$

$$\left(\frac{\delta \varepsilon_r}{\delta p_r}\right) dp_r = d\varepsilon_r. \text{ Вычислим } \int_0^\infty \exp(-\varepsilon_r / kT) d\varepsilon_r = kT \int_0^\infty \exp(-x) dx = kT. \text{ Тогда}$$

уравнение для расчета константы скорости приобретает вид:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{\int \exp(-H^\# / kT) d\Gamma^\#}{\int \exp(-H / kT) d\Gamma} = \frac{kT}{h} \frac{Q^\#}{Q} \exp(-\varepsilon_o / kT).$$

Числитель и знаменатель являются, в сущности, статистическими суммами активированного комплекса ( $Q^\ddagger$ ) и исходных веществ ( $Q$ ). При этом, вычисляя  $Q^\ddagger$ , надо помнить, что функция распределения движения по координате реакции в нее не входит. Для учета возможного отражения или туннельного перехода вводят еще вероятность отражения от критической поверхности  $P(\varepsilon_r)$  и вычисляют интеграл:  $\int_0^\infty P(\varepsilon_r) \exp(-\varepsilon_r/k_B T) d\varepsilon_r$ . Тогда

$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp(-\varepsilon_0/k_B T)$ , где выражение для трансмиссионного коэффициента,  $\chi = \int_0^\infty P(\varepsilon_r) \exp(-\varepsilon_r/k_B T) d(\varepsilon_r/k_B T)$ , получило физический смысл. При отражении  $\chi \leq 1$ , а при туннелировании, если провести квантовый анализ,  $\chi \geq 1$ .

При таком выводе нет допущений о природе барьера (некая площадка на его вершине), нет предположения о равновесии АК и исходных веществ. Требуется лишь представление о равновесной функции распределения. Поскольку используется адиабатическое приближение, то, в сущности, это означает равновесное распределение колебательных состояний. Основная трудность состоит в выборе положения критической поверхности, что определяется свойствами активированного комплекса.

### **Параграф 5. Выражение константы скорости через термодинамические функции.**

Константу скорости химической реакции можно выразить в рамках ТАК и через термодинамические параметры. При равновесии исходных веществ и активированного комплекса, согласно статистической термодинамике, константа равновесия определяется следующим образом:  $K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B q_C} e^{-\frac{E_0}{RT}}$ . Тогда

константа скорости:  $k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$ . Здесь сохраняются все особенности суммы по состояниям АК. Рассмотрим процесс при постоянных  $T$  и  $V$ .

Тогда  $\Delta F^\# = -RT \ln K_c^\#$  и константа скорости будет иметь вид

$$k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\#}{R}} e^{-\frac{\Delta U^\#}{RT}}. \quad (\text{Здесь и далее использованы стандартные значения}$$

термодинамических величин). Подобно этому, при постоянном давлении:

$$k_p = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}}. \quad \text{По уравнению Аррениуса } \frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \text{ а дифферен-$$

цирование выведенной константы по  $T$  дает  $\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U^\#}{RT^2} + \frac{1}{T}$ . Т.е.

$E_A = \Delta U^\# + RT$ . Величину  $E_A$  определяем из кинетических опытов при изменении количества вещества в единицах концентрации.

Рассмотрим идеальный газ. Т.к.  $\Delta H^\# = \Delta U^\# + p\Delta V^\# = \Delta U^\# + RT\Delta n^\#$ , где  $\Delta n^\# = 1 - x$ , а  $x$  есть число молей исходных веществ, образующих 1 моль АК, то, используя соотношение  $E_A$  и выражение для  $\Delta U^\#$ , получим следующее уравнение:  $E_A = \Delta H^\# + xRT$  и константа скорости будет равна:

$$k_p = \chi \frac{k_B T}{h} e^x e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

А т.к. для идеальных газов  $p = cRT$  и  $\Delta S_c = \Delta S_p - \Delta nR \ln RT$  и

$$k_c = k_p (RT)^{x-1}, \text{ то } k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^x (RT)^{x-1} e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

Для бимолекулярных реакций  $x$  равно 2 и  $k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^2 R T e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$ .

Размерность константы скорости для бимолекулярной реакции определяется размерностью  $k_B T/h$  ( $\text{с}^{-1}$ ) и  $(RT)^{x-1}$ , где  $R$  выражается в л·атм/моль. Но, строго говоря, при сопоставлении единиц давления (в термодинамике используем нормировку на стандартное давление 1атм) эта постоянная должна быть нормирована на 1 атмосферу, поэтому размерность  $RT$  будет л/моль. При величинах

энергии активации, равных нескольким десяткам ккал/моль, с учетом ошибки измерения поправка на  $RT$  не столь велика, но при расчетах изменения энтропии активации ошибка вычислений может быть уже большой.

Выражение константы скорости через термодинамические величины позволяет рассчитывать изменение энтропии активации по опытной величине энергии активации. Понятно, что в зависимости от знака изменения энтропии при образовании активированного комплекса при одной и той же величине энергии активации константа скорости может быть больше или меньше. Очевидно, что образование жесткого циклического комплекса будет приводить к потере энтропии, а разрыхление, удлинение связи увеличит энтропию. Таким образом, мы получаем возможность делать предположения о природе АК.

Введение энтропии в расчеты константы скорости позволяет понять причину, по которой некоторые ферментативные реакции при значительной величине энергии активации идут с большой скоростью даже при комнатной температуре, или при сопоставимой энергии активации протекают значительно быстрее, чем взаимодействие в растворе с участием иона (гемоглобин, содержащий ион железа). Причина в значительной величине положительного изменения  $S$  при распаде АК.

Термодинамическое рассмотрение ТАК позволила понять также такой опытный факт, как зависимость константы скорости от давления для некоторых реакций, хотя по определению этого не должно быть. Согласно теории

$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$  и при  $T = const$  получим:  $\ln k = const - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$ . Из термодина-

мики следует, что свободная энергия Гиббса зависит от давления. Тогда

$\left(\frac{\partial(\ln k)}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_i}{\partial p} - \frac{\partial G^\ddagger}{\partial p}\right)_T$ , и при этом полагаем, что  $\chi \neq f(p)$ . Индекс  $i$

обозначает исходные вещества. Поскольку производная свободной энергии по давлению при постоянной температуре равна объему, то

$$\left( \frac{\partial(\ln k)}{\partial p} \right)_T = \frac{V_i - V^\#}{RT} = -\frac{\Delta V^\#}{RT}.$$

Для бимолекулярных реакций обычно объем АК меньше суммарного объема исходных молекул, т.е. с ростом давления константа скорости будет расти. Так, при взаимодействии пиридина и йодистого этила уменьшение объема на моль образующегося активированного комплекса равно  $54,3 \text{ см}^3$ . Расчет по формуле в предположении, что это изменение равно изменению при образовании АК, дает увеличение логарифма константы на  $2,22 \cdot 10^{-3}$  на атмосферу. Опытная величина  $0,69 \cdot 10^{-3}$ . Очевидно, что совпадение очень хорошее, при условии сделанного допущения и того, что мы не учитываем изменение мольного объема с давлением.

### **Параграф 6. Анализ ТАК и сопоставление с ТАС.**

Одним из значительных достижений ТАК является то, что она дает возможность понять природу стерического фактора в теории активных соударений. Рассмотрим реакцию двух атомов, т.е. основную модель ТАС. Константу скорости такой реакции в рамках ТАК запишем следующим образом:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{пост.А}}^\# q_{\text{вращ}}^\# q_{\text{эл}}^\#}{q_{\text{пост.А}} q_{\text{пост.В}} q_{\text{эл.А}} q_{\text{эл.В}}} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}}.$$

Выражения для сумм по состояниям

будут иметь вид:  $q_{\text{пост}}^\# = \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2}$  и  $q_{\text{вращ}}^\# = \frac{8\pi^2 I^\# kT}{h^2}$ . Поскольку АК - ли-

нейная двухатомная молекула, то момент инерции запишется как:

$$I^\# = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} d^{\#2}.$$

Подставив суммы по состояниям в уравнение для констан-

ты скорости, получим основное выражение ТАС - формулу Траутца-Льюиса:

$$k = P d^{\#2} \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}}, \text{ где } P = \chi \frac{q_{\text{эл}}^\#}{q_{\text{эл.А}} q_{\text{эл.В}}}.$$

Различия ТАК и ТАС заключаются в том, что в первой в уравнение для

расчета константы скорости входит эффективный диаметр активированного комплекса, а не средний газокинетический диаметр атомов, как в ТАС;  $E_o$  означает разницу в энергиях нулевых колебаний, т.е. энергий при абсолютном нуле, а не энергию, необходимую для превращения при температуре реакции. Стерический фактор отражается произведением трансмиссионного коэффициента на отношение электронных сумм по состояниям.

Рассмотрим выражение для константы скорости реакций других типов по

ТАК. В общем виде имеем:  $k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_{AB} q_{CD}} e^{-\frac{E_o}{RT}}$ . Подставим в это выраже-

ние суммы по состояниям АК и исходных молекул. Предположим теперь, что статистические суммы для отдельных видов движения в исходных молекулах и в АК примерно равны.

После упрощений получаем, что стерический фактор можно выразить в следующем виде:  $P = P_{\chi,эл} P_{vr}$ , где  $P_{\chi,эл}$  содержит  $\chi$  и отношение электронных сумм, а  $P_{vr}$ , является отношением произведения колебательных ( $\nu$ ) к произведению вращательных ( $r$ ) сумм по состояниям. При принятом предположении о примерном равенстве сумм по состояниям, получим, что  $P_{vr} \approx (q_{кол.}/q_{вращ.})^N$ , где  $N$  зависит от типа реакции (см. таблицу).

Колебательная сумма по состояниям обычно имеет порядок 1, а вращательная для не очень больших молекул равна примерно 10–100. Т.е. вероятностный фактор может принимать значение до  $10^{-5}$  и больше, т.к. для тяжелых молекул вращательная сумма по состояниям может быть и больше 100, что легко объясняет медленные реакции, о которых упоминали при рассмотрении ТАС.

Исходные вещества	Геометрия АК	$N$
Два атома	линейный	0
Атом + BC	нелинейный	1
	линейный	2

Исходные вещества	Геометрия АК	$N$
Атом $+B_n C_m$ ( $n$ и $m > 1$ )	нелинейный	2
$AB + CD$	нелинейный	3
	линейный	4
$AB + C_n D_m$	нелинейный	4
$A_n B_m + C_n D_m$	нелинейный	5

Далее сравним выражение для константы скорости, записанное через

термодинамические функции:  $k_c = \chi \frac{kT}{h} e^x (RT)^{x-1} e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$ , с уравнением

$k = P k_{oTAC} e^{-E/RT}$ . Понятно, что стерический множитель в ТАС связан с энтропийным фактором. Изменение энтропии активации может достигать десятков э.е., и значение экспоненты, содержащей изменение энтропии в показателе, может быть достаточно большим. Как уже говорилось, обычное значение предэкспоненты для бимолекулярных реакций равно  $2,8 \cdot 10^{11}$  л/моль·с. Эта величина получается в рамках ТАК при близком к нулю изменении энтропии активации образования активного комплекса. Тогда понятно, что значительное положительное изменение этого параметра приводит к быстрым реакциям, отрицательное - к медленным.

### **Параграф 7. Изотопный эффект.**

Большой заслугой ТАК является объяснение изотопного эффекта в химической кинетике: в опытах по превращению молекул, отличающихся изотопным составом, было найдено, что замена хотя бы одного из атомов на его изотоп существенно меняет скорость реакции. ТАС этого объяснить не может, т.к. в рамках этой теории диаметр молекулы при изотопном замещении практически не меняется, а влияние изменения скорости движения частиц на скорость реакции весьма незначительно. Так, при замене водорода на дейтерий в метане



по ТАС скорость будет меняться в  $(17/16)^{1/2} = 1,03$  раза, т.е. в пределах точности опытов. Объясним этот изотопный эффект с помощью теории активированного комплекса.

Рассмотрим реакции типа  $X + A_1(RH) \rightarrow$  и  $X + A_2(RD) \rightarrow$ , где  $A_1$  и  $A_2$  - молекулы отличающиеся изотопным составом. В ходе реакции разрываются связи  $R-H$  или  $R-D$ . По ТАК отношение констант скоростей реакций будет следующим:

$$\text{шим: } \frac{k_1}{k_2} = \prod q_{\text{пост}} \prod q_{\text{вращ}} \prod q_{\text{колеб}} e^{-\Delta E_o / RT} .$$

$$\prod q_{\text{пост}} = \left( \frac{M_1^{\#} M_2}{M_2^{\#} M_1} \right)^{3/2} \cdot \prod q_{\text{вращ}} = \left( \frac{I_{A1}^{\#} I_{B1}^{\#} I_{C1}^{\#} I_{A2} I_{B2} I_{C2}}{I_{A2}^{\#} I_{B2}^{\#} I_{C2}^{\#} I_{A1} I_{B1} I_{C1}} \right)^{1/2} .$$

$$\prod q_{\text{колеб}} = \prod_i \frac{3n^{\#}-7}{1-e^{-h\nu_{i2}/kT}} \frac{1-e^{-h\nu_{i2}/kT}}{1-e^{-h\nu_{i1}/kT}} \prod_i \frac{3n-6}{1-e^{-h\nu_{i1}/kT}} \frac{1-e^{-h\nu_{i1}/kT}}{1-e^{-h\nu_{i2}/kT}} \cdot \text{и}$$

$$e^{-\Delta E_o / RT} = \exp \left\{ \frac{1}{2} \left[ \sum_i^{3n^{\#}-7} \left( \frac{h\nu_{i1}^{\#}}{kT} - \frac{h\nu_{i2}^{\#}}{kT} \right) - \sum_i^{3n-6} \left( \frac{h\nu_{i1}}{kT} - \frac{h\nu_{i2}}{kT} \right) \right] \right\} .$$

Поскольку массы тяжелых молекул  $A$  и длины связей при замене  $H$  на  $D$  будут меняться незначительно, то отношения масс и моментов инерции близки к единице. Колебательные суммы по состояниям, как правило, тоже близки к единице (или надо будет учесть колебания с  $\nu < 1000\text{см}^{-1}$ ). Будем считать также, что частоты всех связей, кроме разрывающихся, мало меняются, т.е. суммы исходных веществ и АК сокращаются, кроме одной - для разрываемой частоты.

Тогда отношение констант равно:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp \left[ \frac{h}{2kT} (\nu_1 - \nu_2) \right] \approx \exp \left[ \frac{h\nu_1}{2kT} \left( 1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \right) \right] . \text{ Для упрощения формулы мы}$$

принимая приближение гармонических колебаний. Но в реакциях с участием водорода при отношении масс  $1/2$  для  $H$  и  $D$  поправка может быть уже довольно

значительна. Так, для реакции  $H_2 + Br$  отношение  $\frac{k(H_2 + Br)}{k(D_2 + Br)}$  при 500К в опыте

равно 7,1, а по расчетным данным составляет 4,2.

## Другой способ анализа

Рассмотрим реакцию  $A + B \rightarrow C$ . При замене одного или нескольких атомов на изотопные с большей массой скорость превращения меняется. Теория активированного комплекса может дать оценку такого изменения. Примем, что изотопное замещение происходит в молекуле  $A$ . Индексом 1 обозначим "легкие" и 2 - "тяжелые" молекулы. Следует учесть, что поверхность потенциальной энергии с высокой точностью (длина и энергия связи определяются электронными оболочками атомов, а вклад ньютоновского притяжения чрезвычайно мал) не зависит от масс атомов. Кроме того, в уравнение для вычисления электронной энергии массы ядер не входят (см. следующий параграф). Тогда

отношение констант скорости можем рассчитать по уравнению:  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1 K_1^\#}{\chi_2 K_2^\#}$ .

Константа равновесия образования активированного комплекса через суммы по состояниям имеет вид:

$$\frac{K_1^\#}{K_2^\#} = \frac{Q_1^\# Q_{A_2}}{Q_2^\# Q_{A_1}} \frac{\exp\left[-\left(\sum hv_1^\# - \sum hv_{v_1}\right) / 2kT\right]}{\exp\left[-\left(\sum hv_2^\# - \sum hv_{v_2}\right) / 2kT\right]}.$$

Отношение сумм по состояниям активированных комплексов:

$$\frac{Q_1^\#}{Q_2^\#} = \left(\frac{M_1^\#}{M_2^\#}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{1A}^\# I_{1B}^\# I_{1C}^\#}{I_{2A}^\# I_{2B}^\# I_{2C}^\#}\right)^{1/2} \frac{\sigma_2^\#}{\sigma_1^\#} * \\ * \left(\frac{\prod^{3x-7} (1 - \exp(-hv_1^\# / kT))}{\prod^{3x-7} (1 - \exp(-hv_2^\# / kT))}\right)^{-1}$$

Аналогичное выражение будет для отношения сумм по состояниям молекулы  $A$ . Для упрощения формулы и соответствующих расчетов используют теорему Редлиха-Теллера, согласно которой, вследствие инвариантности сило-

вого поля изотопных молекул, величина  $\frac{M^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\prod_i v_i \prod_k m_k^{3/2}}$  для системы из  $k$

атомов и имеющей  $i$  колебаний не зависит от массы системы  $M$ . Тогда получим:

$$\frac{Q_1^\#}{Q_2^\#} = \frac{v_1^{\#''} \prod_i v_{i1}^{3x-7} \prod_k m_{k1}^{x/2} \sigma_2^\#}{v_2^{\#''} \prod_i v_{i2}^{3x-7} \prod_k m_{k2}^{x/2} \sigma_1^\#} * \left( \frac{\prod_i (1 - \exp(-hv_1^\# / kT))}{\prod_i (1 - \exp(-hv_2^\# / kT))} \right)^{-1},$$

где  $v_1^{\#''}$  и  $v_2^{\#''}$  - мнимые частоты соответствующих активированных комплексов,

определяемые по формуле:  $v^\# = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\mu^\#} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial l^2} \right)}$ , где  $\mu^\#$  - приведенная масса ак-

тивированного комплекса. Для молекулы  $A$  будет аналогичное равенство. С учетом теоремы Редлиха-Теллера, введя обозначения  $u = hv_2 / kT$  и

$\Delta u = h(v_1 - v_2) / kT$ , получаем формулу для расчета изотопного эффекта:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1 \sigma_2^\# \sigma_{A_1}}{\chi_2 \sigma_1^\# \sigma_{A_2}} \left( \frac{v_1^\#}{v_2^\#} \right)^{1/2} \left( \prod_i^{3x_A-6} \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \exp(\Delta u_i / 2) \frac{1 - \exp[-(u_i + \Delta u_i)]}{1 - \exp(-u_i)} \right) \times$$

$$\left( \prod_i^{3x-7} \frac{u_i^\# + \Delta u_i^\#}{u_i^\#} \exp(-\Delta u_i^\# / 2) \frac{1 - \exp[-u_i^\#]}{1 - \exp[-(u_i^\# + \Delta u_i^\#)]} \right) \quad \text{или}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1 \sigma_2^\# \sigma_{A_1}}{\chi_2 \sigma_1^\# \sigma_{A_2}} \left( \frac{\mu_2^\#}{\mu_1^\#} \right)^{1/2} \left( \prod_i^{3x_A-6} \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \exp(\Delta u_i / 2) \frac{1 - \exp[-(u_i + \Delta u_i)]}{1 - \exp(-u_i)} \right) \times$$

$$\left( \prod_i^{3x-7} \frac{u_i^\# + \Delta u_i^\#}{u_i^\#} \exp(-\Delta u_i^\# / 2) \frac{1 - \exp[-u_i^\#]}{1 - \exp[-(u_i^\# + \Delta u_i^\#)]} \right)$$

При низких температурах члены вида  $1 - \exp(-u)$  стремятся к 1 и изотопный эффект определяют множители  $\exp(u/2)$ , соответствующие энергии нулевых колебаний. В области высоких температур основное влияние оказывает отношение мнимых частот (или приведенных масс) активированных комплексов. Это отношение не зависит от температуры.

## Параграф 8 Расчеты по ТАК

Расчеты константы скорости по ТАК проводят, вычисляя суммы по состояниям по молекулярным данным (обычно полученным из спектроскопических измерений), или оценивая изменение энтропии и используя опытные значения энергии активации. Вторым способом чаще применяют для решения обратной задачи - расчета энтропии по опытным значениям константы скорости реакции и энергии активации для реакций в растворах. При расчетах по первому способу часто используют табулированные значения характеристических температур веществ.

Характеристическая температура вращательного движения определяется выражением:  $\Theta_{вращ} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ , где  $I$  - момент инерции молекулы. Для ряда соединений эта величина представлена в таблице:

молекула	$H_2$	$N_2$	$O_2$	$HCl$
$\Theta_{вращ}$ , К	85	2,85	2,07	14,5

Колебательная характеристическая температура определяется уравнением:  $\Theta_{колеб} = \frac{h\nu}{k} = 1,45\nu$ , где величина  $\nu$  выражена в  $см^{-1}$  (при  $\nu > 1000см^{-1}$  и температурах проведения обычных химических реакций колебательную сумму по состояниям можно принимать примерно равной единице). Для некоторых веществ этот параметр приведен в таблице.

молекула	$H_2$	$N_2$	$O_2$	$Cl_2$	$J_2$	$CO$	$HCl$
$\Theta_{кол.}$ , К	6130	3350	2274	800	305	3085	4130

Классические колебания - это колебания, для которых характеристическая температура меньше заданной, квантовые - когда характеристическая температура выше заданной.

Поступательная сумма по состояниям, отнесенная к единице объема:

$$q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} . \text{ Колебательная сумма по состояниям: } q = \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1} . \text{ Вра-}$$

щательная сумма по состояниям линейной молекулы:  $q = \frac{8\pi I kT}{h^2}$ , а нелинейной

молекулы  $q = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3}$ . Для симметричных молекул учиты-

вают еще числа симметрии.

### Числа симметрии и статистические факторы

Число симметрии  $\sigma$  - число одинаковых расположений при вращении молекулы. Так для  $Cl_2$   $\sigma = 2$ , а для  $NH_3$   $\sigma = 3$ . Для плоской молекулы  $NO_3$   $\sigma = 6$ , и т.д. Рассчитываемое по обычным формулам значение  $Q_{вращ}$  делим на  $\sigma$ , учитывая тем самым равноценные геометрические состояния молекулы. Рассмотрим реакции  $H_2 + Cl \leftrightarrow HCl + H$  (1) и  $HD + Cl \leftrightarrow HCl + D$  (2). В реакции (1)  $HCl$  получаем двумя путями (различаем атомы  $H$ ):

$H^1 - H^2 + Cl \rightarrow H^1 - Cl + H^2$  или  $H^1 - H^2 + Cl \rightarrow H^2 - Cl + H^1$ . Т.к. для молекулы  $H_2$   $\sigma = 2$  для реакции (1) имеем  $K_1 = 2 \frac{Q_{HCl} Q_H}{Q_{H_2} Q_{Cl}} e^{-E_o / RT}$ , а для реакции

(2)  $K_2 = \frac{Q_{HCl} Q_D}{Q_{HD} Q_{Cl}} e^{-E_o / RT}$  и, если пренебречь разницей в суммах по состояни-

ям, то получаем  $K_1 = 2K_2$

Статистический фактор константы равновесия: здесь используем величину  $L/R$ , являющуюся отношением числа возможных комбинаций в реагентах к числу возможных комбинация в продуктах. Так для реакции

$H + CH_4 \leftrightarrow H_2 + CH_3$  (плоская)  $L = 4$ :

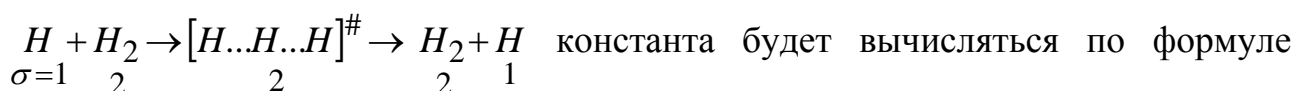
$H^1 H^2 + CH^3 H^4 H^5, H^1 H^3 + CH^2 H^4 H^5, H^1 H^4 + CH^2 H^3 H^5, H^1 H^5 + CH^2 H^3 H^4$

Для обратной реакции (включая энантиомеры)  $R = 4 \underset{\sigma=1}{H} + \underset{4}{CH_4} \xleftrightarrow{L=4} \underset{R=4}{H_2} + \underset{2}{CH_3} \underset{6}$ .

Общее правило  $\frac{L}{R} = \frac{\sigma_A \sigma_B \dots}{\dots \sigma_Y \sigma_Z}$  и  $K = \frac{L \dots Q_Y Q_Z}{R Q_A Q_B \dots} e^{-E_o / RT}$

При вычислении константы равновесия число симметрии всегда дает верный результат, а для АК может быть ошибка.

Пример. При использовании чисел симметрии для реакции

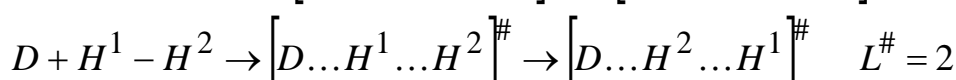
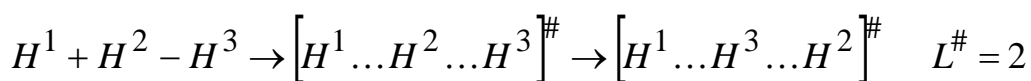


$$k_H = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\# / 2}{Q_H / 1 \cdot Q_{H_2} / 2} e^{-E_o / RT}, \text{ а для реакции } \underset{\sigma=1}{D} + \underset{2}{H_2} \rightarrow [D \dots H \dots H]^\# \rightarrow \underset{1}{DH} + \underset{1}{H}$$

по формуле  $k_D = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\# / 1}{Q_H / 1 \cdot Q_{H_2} / 2} e^{-E_o / RT}$ . Т.е.  $k_D = 2k_H$ , что не верно, т.к. в

обеих реакциях происходит отрыв  $H$ . Но при использовании статистического

фактора  $k(T) = L^\# \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\#}{Q_A Q_B} \exp(-E_o / RT)$



получим верный ответ.

Геометрию АК ранее подбирали на основе общих представлений о вероятном промежуточном соединении и использовали значения молекулярных параметров для подобных стабильных молекул. На современном этапе остается пока не совсем понятной природа АК и, следовательно, не ясен способ расчета сумм по состояниям или оценки энергии активации.

Определенные успехи достигнуты при рассмотрении элементарного акта с позиций квантовой механики. Уже сейчас даже для достаточно сложных систем расчеты дают вполне удовлетворительные результаты.

Например, для взаимодействия метана с атомом водорода была получена следующая конфигурация переходного состояния (АК) (рис. 2). Для сравнения: в углеводородах

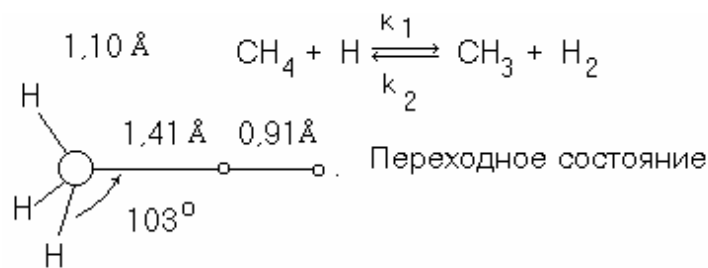


рис. 2

угол  $H-C-H$   $104^\circ$ , длина  $C-H$   $1,096 \text{ \AA}$ , а в  $H_2$  длина  $H-H$   $0,741 \text{ \AA}$ . По опытным данным константа скорости прямой реакции при  $600\text{K}$  равна  $3,6 \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ . Расчет дает ту же величину, но при других температурах ( $300$  и  $1000\text{K}$ ) опытные величины примерно в 2 раза меньше. Для понимания свойств АК сейчас активно развивают фемтосекундную спектроскопию.

## **Глава 6 .Поверхность потенциальной энергии.**

Таким образом, для расчета величины константы скорости реакции необходимо знать молекулярные свойства исходных веществ и образуемого ими АК комплекса, ведущего к образованию определенного набора продуктов, что позволит рассчитать суммы по состояниям, и изменение внутренней энергии при образовании АК. Эти необходимые величины можно определить из рассмотрения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реагирующей системы.

### **Параграф 1. Общие положения.**

Любая химическая реакция - это процесс перераспределения ядер и электронов в реагирующих молекулах. Для такой системы внутренняя энергия состоит из энергии движения ядер и электронов (кинетическая составляющая) и энергии взаимодействия ядер с ядрами, электронов с электронами и ядер и электронов. Энергию взаимодействия частиц называют потенциальной. Внутренняя энергия системы, имеющей постоянный атомный состав, определяется температурой. Если за уровень отсчета взять энергию изолированных атомов, то для двухатомной молекулы при сближении ядер будет увеличиваться энергия их взаимодействия. Поскольку скорость движения электронов много больше скорости движения ядер, их кинетическая энергия остается постоянной, и ее значение квантовомеханических расчетах включают в потенциальную энергию (ПЭ). Таким образом, внутренняя и потенциальная энергия отличаются на величину кинетической энергии ядер.

При использовании классической механики необходимо рассматривать структуру молекул и силы, действующие на атомы, поскольку в реакции некоторые связи разрываются с образованием новых. В столкновении, приводящем к превращению, такие силы зависят от как внутримолекулярных, так и от межмолекулярных взаимодействий. Это требует рассмотрения двух сталкивающихся частиц как единую систему, существующую только в момент соударения. При этом решают электронное уравнение:  $H_9 \Psi_9 = E_9 \Psi_9$ , отделяя кинетическую



энергию ядер (более подробно это обсудим в следующей главе).

Получаемое значение электронной энергии  $E_e$  как функции межатомных расстояний и есть ПЭ системы ядер. Последовательно меняя конфигурацию ядер, получают зависимость ПЭ от координат ядер. Сложность состоит в том, что ядер много. Построить графически функцию ПЭ от межъядерных расстояний можно лишь для трех атомов при образовании ими линейного комплекса – два расстояния между атомами, а исходной молекуле и продукте и энергия (при нелинейной конфигурации необходимо задавать еще и угол). При этом получаем трехмерную диаграмму, и функция ПЭ будет поверхностью – ППЭ. В случае большего числа ядер такая функция будет многомерной, но принято и такую многомерную поверхность называть ППЭ.

В расчетах используют адиабатическое приближение, суть которого в том, что движение ядер происходит в потенциальном (электрическом) поле, создаваемом другими ядрами и усредненным поле всех электронов молекул реагирующей системы на одной ППЭ (греческое «адиабата» – не пересечение).

Для большинства двухатомных молекул график зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния представляет асимметричную кривую с минимумом энергии и диссоциационным пределом (рис.25).

Если в основном электронном состоянии удалить взаимодействующие ядра на бесконечно большое расстояние, то энергия системы будет суммой электронных энергий отдельных:  $(E_A + E_B)$ . При сближении ядер электронная энергия системы понижается (начинается их притя-

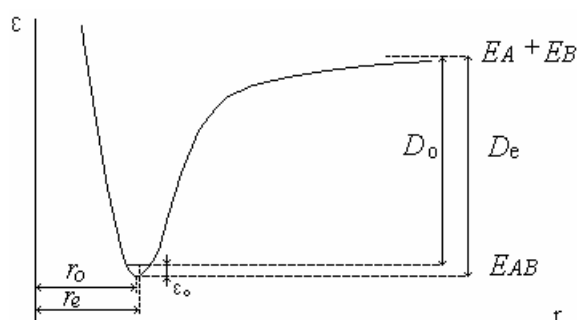


рис. 25

жение), проходит через минимум,  $E_{AB}$ , (равенство сил притяжения и отталкивания) и возрастает за счет отталкивания ядер. Точка минимума кривой обозначается как  $D_0$ , значение которой измерить нельзя. Расстояние между ядрами, соответствующее этой точке обозначают как  $r_e$  - равновесное расстояние. На са-

мом деле ядра колеблются вокруг точки минимума – на уровне энергии нулевого колебательного уровня,  $D_0$ , и среднее межатомное расстояние,  $r_0$ , немного больше равновесного, т.к. потенциальная кривая асимметрична. Энергия нулевого колебательного уровня немного выше минимума электронной энергии.

Энергия  $D_e$  является разницей в электронной энергии удаленных на бесконечное расстояние атомов и молекулы в основном электронном состоянии. В опытах определяют  $D_0$ , отсчитывая энергию от нулевого колебательного уровня.

Кривая зависимости электронной энергии от межъядерного расстояния называется потенциальной кривой, поскольку электронная энергия зависит от расстояния между ядрами и по отношению к движению ядер играет роль потенциальной энергии:  $U(r) = \varepsilon_e(r) - E_{AB}$ . Достаточно точно для двухатомных молекул такая кривая описывается функцией Морса:  $U(r) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2$ ,

где  $D_e$  энергия диссоциации. Постоянная  $a = \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu \omega_e^2 r_e^2}{D_e}}$ , где  $\mu$  приведенная масса,  $\omega_e$  частота гармонических колебаний.

Здесь мы рассматривали поведение двухатомной молекулы. Собственно, так будет выглядеть изменение потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов, способных образовать устойчивую молекулу. При протекании химической реакции с участием молекул надо определять не потенциальную кривую, а потенциальную поверхность, т.к. самая простая реакция  $H_2 + H$  при образовании линейного комплекса будет иметь уже три переменные - два расстояния и энергию. Потенциальная энергия (ПЭ) системы рассчитывается теми же приемами, как потенциальная двухатомной молекулы.

Точное решение этой задачи в настоящее время невозможно. Кроме того, даже в простой системе может образоваться большой набор продуктов (рис.26).

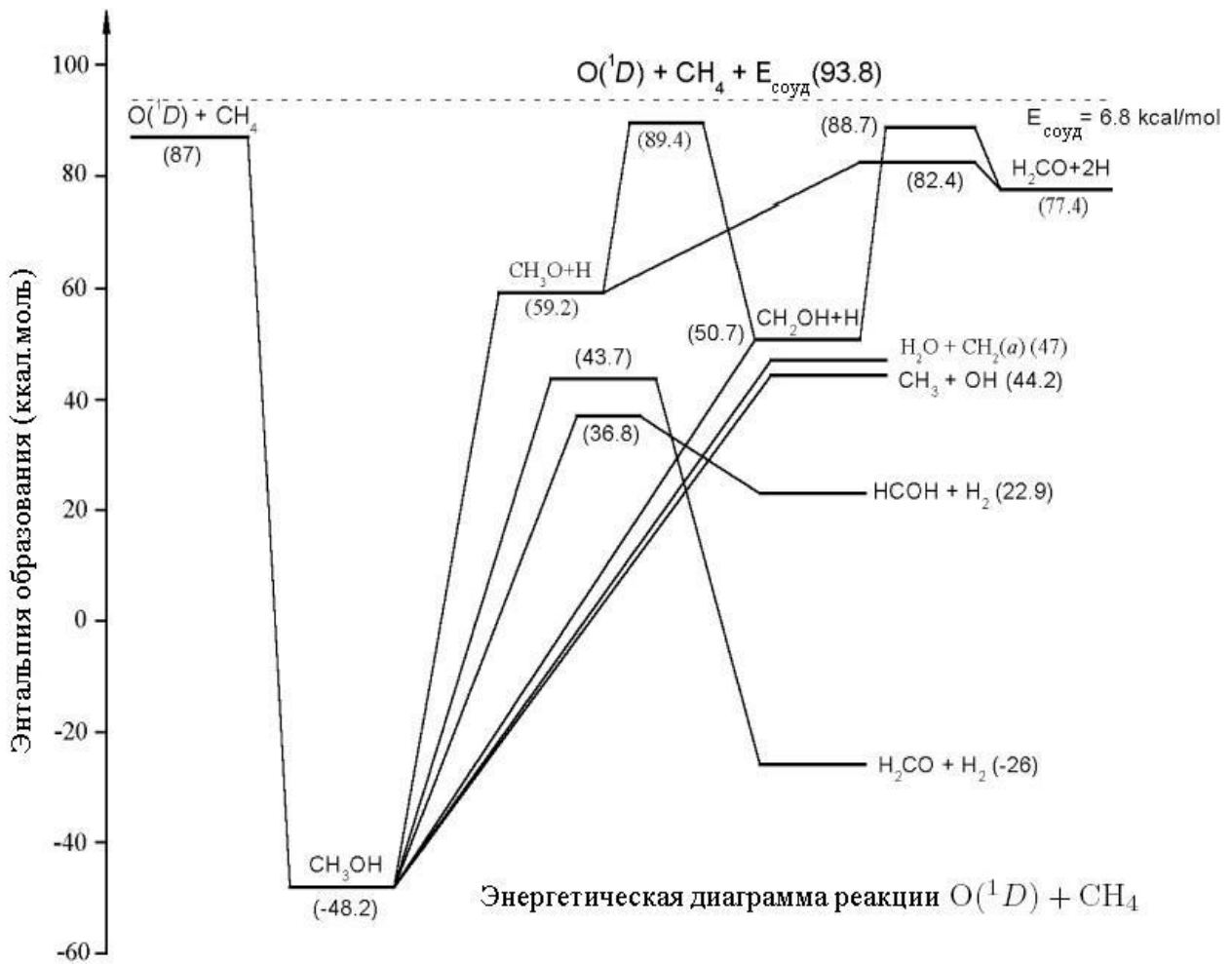


рис. 1

Для построения потенциальных поверхностей пользуются различными приближениями. Методы расчета разрабатываются в квантовой механике.

Сейчас качественно рассмотрим следующую картину (рис. 2). Потенциальная энергия молекулы водорода, рассчитанная по формуле Морса (нижняя кривая рисунка)

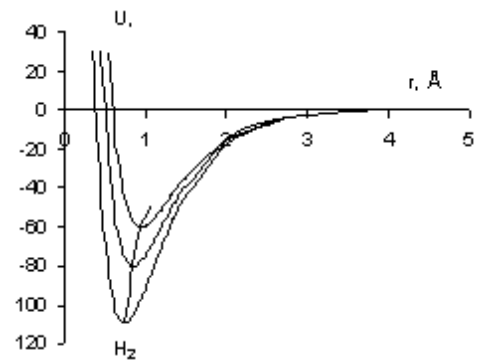


рис. 2

при приближении третьего атома водорода будет изменяться. В большинстве случаев (при линейной конфигурации) приближение третьего атома будет увеличивать расстояние между атомами водорода в молекуле, и уменьшать энергию связи.

Аналогичные процессы будут происходить с молекулой водорода – продукта. Сложение двух процессов дает трехмерную поверхность потенциальной энергии. В данном случае получаем симметричную объемную ППЭ (рис. 3). Если реагируют разные молекулы, то ППЭ будет несимметричной (рис. 4,  $r$  – в атомных единицах).

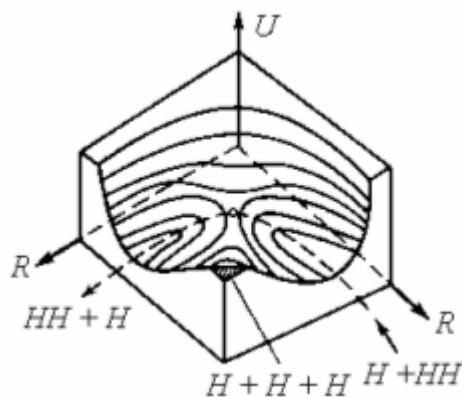


рис. 3

Вид сверху на энергетическую диаграмму будет подобен географической карте местности (рис. 5).

Правый верхний угол соответствует энергии трех невзаимодействующих атомов. Очевидно, что изменение взаимного расположения атомов должно проходить по линии, соответствующей минимальной энергии (длинные линии пунктира) – координата реакции.

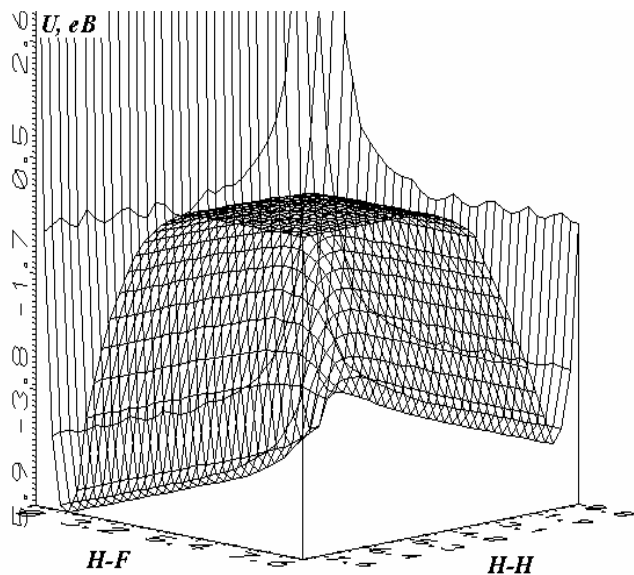


рис. 4

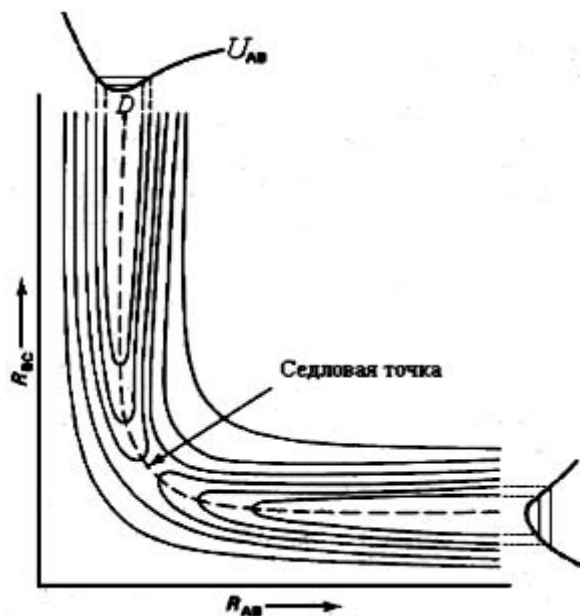


рис. 5

Когда энергии связей  $H_1H_2$  ( $AB$ ) и  $H_2H_3$  ( $BC$ ), а также и расстояния между атомами будут равны, соответствующая этому расположению точка называется

седловой – переходное состояние, активированный комплекс. При движении справа налево система достигает точки  $D$ , в которой молекула  $H_1H_2$  практически не взаимодействует с атомом  $H_3$ . Это точка соответствует дну потенциальной ямы на кривой Морса ( $U$ ).

Движение по ППЭ обычно изображают пунктирной линией, проходящей через минимумы потенциальных кривых. Но при движении в невозбужденном состоянии молекулы остаются на нулевом колебательном уровне и линия минимальной энергии не может проходить по дну потенциальной кривой. Схематично реальный путь приведен на рис. 6.

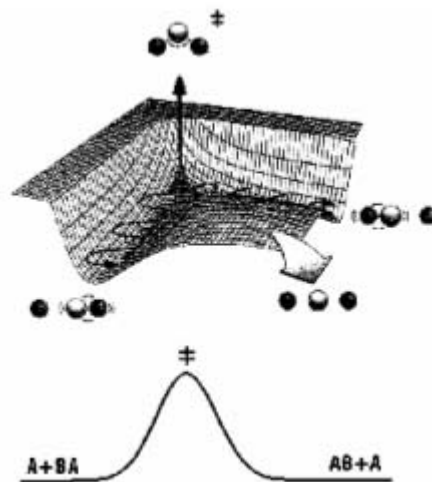


рис. 6

Однако отображение нулевых уровней нужно для оценки энергии активации процесса, т.е. энергии, необходимой для достижения вершины потенциального барьера. Построим график зависимости потенциальной энергии вдоль координаты реакции (рис. 7). Что отобразить уровни колебаний в молекуле в этой точке взглянем на трехмерную диаграмму сбоку (сечение, вертикальное изображенной плоскости). Слева и справа изображены уровни колебательной энергии молекул  $BC$  и  $AB$ . При движении исходной системы в сторону продуктов образуется потенциальный барьер, соответствующий образованию АК – переходного состояния. На вершине барьера изображены отрезок  $\delta$ , соответствующий области существования АК, и уровни его колебательной энергии.

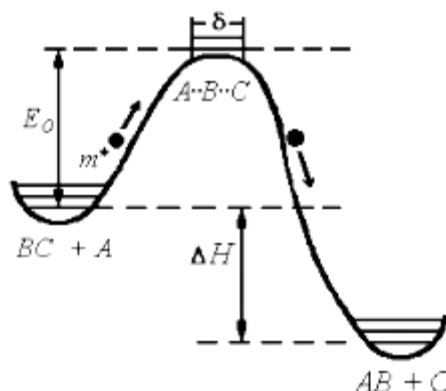


рис. 7

Разница между энергией нулевых колебаний АК и исходной системы соответствует величине  $\Delta E_0$ , входящей в выражение константы равновесия образования АК по формулам статистической термодинамики, и является энергией активации химического превращения. По мере сближения частиц с образованием АК потенциальная энергия возрастает, а кинетическая энергия ядер уменьшается.

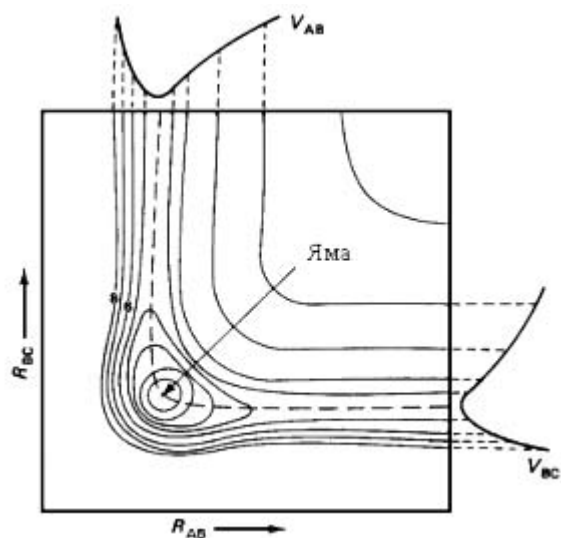


рис. 8

Здесь обсуждали достаточно простой случай образования АК. Для некоторых систем возможно образование потенциальной ямы на вершине барьера (рис. 8). А в некоторых реакциях, не требующих энергии активации, промежуточное состояние может иметь энергию, меньшую, чем энергия исходных веществ и продуктов.

Нужно также отметить, что в сложных молекулах при изменении расположения ядер существенно меняется электронная плотность, т.е. и реакционная способность частей молекулы. Так, в газовой фазе существует молекула  $AlO$ . Равновесное расстояние составляет  $1,62\text{\AA}$ . При расстояниях меньше равновесного на атоме алюминия заряд  $+2$ , на кислороде  $-2$ . Если оно немного больше равновесного, то на каждом атоме единичный заряд. Если заметно больше равновесного, то будет электронейтральная молекула. При конфигурации молекулы  $LiCH$  на  $H$  положительный заряд, а в  $HLiC$  – отрицательный.

## **Глава 7. Расчеты ППЭ**

### **Параграф 1. Расчеты ППЭ.**

Расчеты ППЭ проводят тремя основными методами:

- неэмпирические квантовомеханические расчеты,
- полуэмпирические методы, основанные на частичном использовании опытных данных,
- эмпирические корреляционные уравнения.

#### **Неэмпирические квантовомеханические расчеты.**

При квантовомеханическом описании надо учитывать, что при протекании реакции меняются межъядерные расстояния и распределение электронной плотности. Для системы из  $N$  ядер требуется  $3N$  координат. Если рассматривать внутреннюю энергию, исключая энергию перемещений и вращения системы как целого (6 координат), то положение ядер и их энергия определяются  $3N-6$  координатами. В реакции начальное состояние характеризуется набором  $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$  координат, а конечное:  $q'_1, q'_2, \dots, q'_{3N-6}$  координат. Если есть ограничения на перемещения ядер ( $a$ ), то координат  $3N-(6-a)$ , где  $a$  – число таких ограничений. Каждому набору координат соответствует определенная энергия. В ходе реакции система перемещается из точки фазового пространства, характеризуемой набором координат и импульсов начального состояния, в точку конечного состояния. Такой переход рассматриваем как движение изображающей точки по поверхности потенциальной энергии.

Определение ее вида и энергетических характеристик, как функции расстояния между ядрами, получаем как результат решения электронного уравнения Шредингера.

Сначала напишем стационарное (отсутствует зависимость от времени) уравнение Шредингера для системы ядер и электронов:  $H\psi(r, R) = E\psi(r, R)$ , где  $r$  и  $R$  – наборы координат электронов и ядер,  $\psi(r, R)$  – волновая функция и  $E$  – энергия. Полный гамильтониан равен:  $H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$ . Здесь пер-

вое слагаемое – кинетическая энергия электронов ( $e$ ), второе – кинетическая энергия ядер ( $n$ ), а последующие – потенциальная энергия взаимодействия двух типов частиц. Кинетическую энергию определяют импульсы частиц, а потенциальную задаем по закону Кулона, пренебрегая более слабыми взаимодействиями. В системе атомных единиц (масса электрона и его абсолютная заряд равны 1) составляющие энергии системы  $k$  ядер и  $N$  электронов приобретают вид:

кинетическая энергия ядер	$T_n = \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_{\alpha}} p_{\alpha}^2$
кинетическая энергия электронов	$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} p_i^2$
энергия взаимодействия электронов между собой, где $i$ и $j$ – индексы электронов	$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{i,j}}$
энергия взаимодействия ядер между собой, где $\alpha$ и $\beta$ – индексы ядер, (в последних двух уравнениях для того, чтобы не учитывать частицу дважды, вводим множитель $1/2$ )	$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha,\beta}}$
энергия взаимодействия электронов и ядер	$V_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i,\alpha}}$

При решении задачи используют приближение Борна-Опенгеймера (более строгое - адиабатическое приближение, если учитывать возмущение за счет кинетической энергии ядер). Полагается что, поскольку движение ядер существенно более медленное, чем электронов, электроны в поле фиксированных ядер находятся в состоянии, зависящем от положения ядер. А ядра находятся в создаваемом электронами поле, усредненном по всем положениям электронов. Это дает возможность разделить задачу и решать электронную задачу с оператором  $H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$ . Собственное значение этого оператора будет функцией координат ядер, а эта функция будет представлять тот потенциал, в котором движутся ядра. Графическое представление этой функции есть не что иное, как поверхность потенциальной энергии, т.е. поверхность в  $3N - 5$ - мер-



ном пространстве.

Для более глубокого изучения излагаемого здесь кратко материала следует обратиться к специальной литературе, например, монографии: Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин и Н.Ф.Степанов (наиболее систематическое изложение квантомеханической задачи) - см. список литературы.

### Свойства $U(R)$ .

По определению сила:  $F = -\nabla U$ . При расстоянии  $R$  между атомами А и В  $F_r = -\frac{\partial U}{\partial R}$ . При  $F = 0$  наблюдается стационарная точка на ППЭ. Характерные свойства этих точек определяются матрицей вторых производных (гессиан):

$K = \frac{\partial^2 U}{\partial R_{\alpha,\beta} \partial R_{\beta,\gamma}}$ . Находя собственные значения матрицы  $(K - \omega^2)U = 0$ , полу-

чаем  $3N-6$  величин, соответствующих частотам нормальных колебаний,  $\omega$ . Если все  $\omega_i^2 > 0$ , то имеется минимум (стабильная конфигурация). Седловая точка (переходное состояние) наблюдается, если хотя бы одно значение  $\omega_i^2 < 0$ . Если все  $\omega_i^2 < 0$ , то будет иметься максимум.

Расчет  $U(R)$  позволяет определить поверхности потенциальной энергии взаимодействия ядер и электронов с переменными  $U$  и  $q_i$ . Потенциальная энергия системы будет функцией расстояния между ядрами. Данному расположению ядер будет соответствовать своя энергия электронов, включающая кинетическую составляющую, энергии взаимодействия электронов между собой и с ядрами, а также энергию отталкивания ядер. Если изменится положение ядер, то изменится и электронная энергия, зависящая от координат ядер. Однако, возможно, что не всякое колебание вдоль координаты реакции переведет активированный комплекс через переходное состояние. Например, центробежный эффект вращения может также влиять на распад комплекса. В некоторых случаях комплекс вращается слишком медленно, а иногда быстро, но не по оси, соответствующей распаду активированного комплекса.

Стремительный рост возможностей вычислительной техники, создание программных продуктов, позволяющих проводить квантомеханические вычис-

ления различными методами, позволили проводить расчет поверхности потенциальной энергии для систем с достаточно большим числом атомов даже на персональных компьютерах и с хорошей точностью.

### Полуэмпирические методы.

Полуэмпирические расчеты начаты работой Лондона (1929 г), предложившего формулу потенциальной энергии для молекулы  $H_2$ :  $U = A + \alpha$ , где  $A$  – вклад кулоновского взаимодействия,  $\alpha$  – энергия обменного взаимодействия электронов. Для системы из трех атомов  $X, Y, Z$

$$U_{xyz} = A_{xy} + B_{yz} + C_{zx} - \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \right\}^{1/2}.$$

Корень взят с отрицательным знаком, т.к. за счет обменного взаимодействия энергия системы при образовании молекул понижается. Расчет молекулы  $H_2$ , проведенный Сигиура по этой формуле, дал удовлетворительное совпадение с опытными данными – равновесное расстояние получилось равным  $0,80\text{\AA}$  (опытная величина –  $0,74\text{\AA}$ ), минимум потенциальной энергии составил  $309,6$  кДж/моль (эксперимент дал значение  $455,6$  кДж/моль). В расчетах полагалось, что доля кулоновской энергии мала, и при расстояниях, больших или равных ее равновесному, можно использовать соотношение:  $\rho = \frac{A}{A + \alpha} \approx 0,10 - 0,15$ .

Первой попыткой построить поверхность потенциальной энергии для системы  $H + H_2$  (орто форма)  $\rightarrow H + H_2$  (пара форма) была работа Эйринга и Полянью. Они использовали представление Лондона о том, что полная энергия молекулы равна сумме обменной и кулоновской, предположив, что доля последней постоянна и равна  $0,14$ . Полную энергию молекулы определяли по формуле Морса. Такой подход называют методом ЛЭП. При анализе ППЭ основным предположением является представление о том, что в ходе реакции

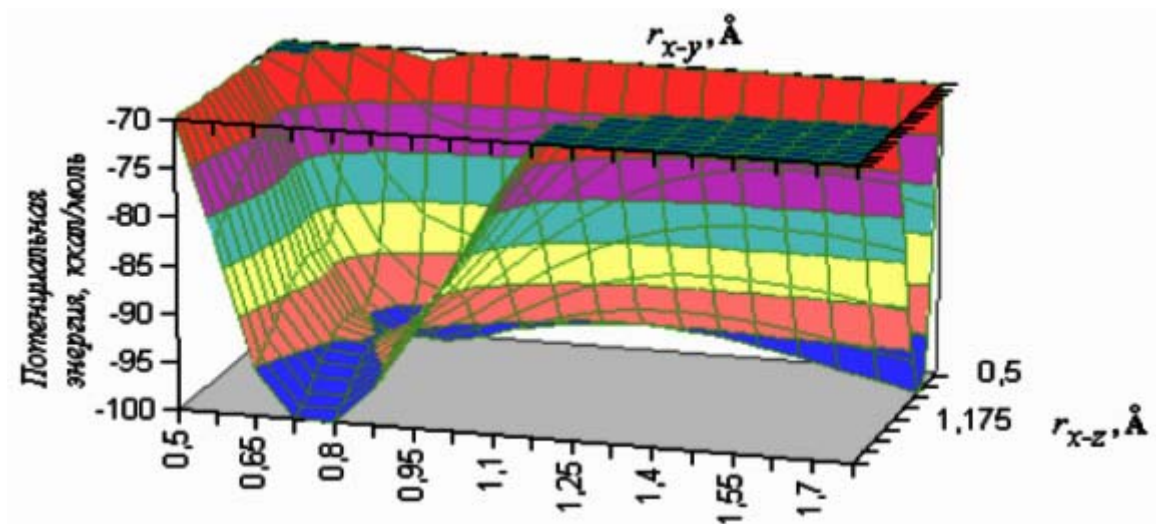


рис. 1

система перемещается по ППЭ (изменение взаимного расположения атомов) по координате реакции – пути наименьшего изменения значения энергии. Максимум на зависимости потенциальной энергии от положения системы (координаты реакции) соответствует переходному состоянию. АК принимался линейным. На рис. 1 представлены результаты расчета ППЭ для системы из трех атомов водорода методом ЛЭП. На объемной диаграмме углубление на вершине потенциального барьера видно не очень четко. Более наглядной является проекция на

плоскость координат (рис. 2). Но для анализируемой системы такого углубления быть не должно. Это не значит, что в других случаях не может быть ямки на вершине барьера. Образование углубления на вершине потенциального барьера означает образование более или менее ста-

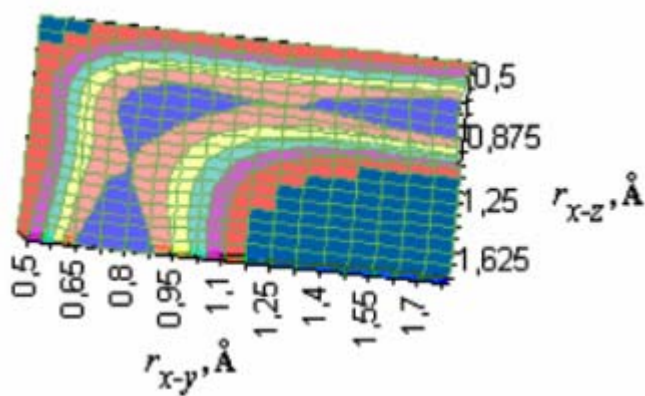


рис. 2

бильного промежуточного состояния. Возможны и иные профили. На рис. 3 представлен пример с минимумом на кривой изменения потенциальной энергии по координате реакции.

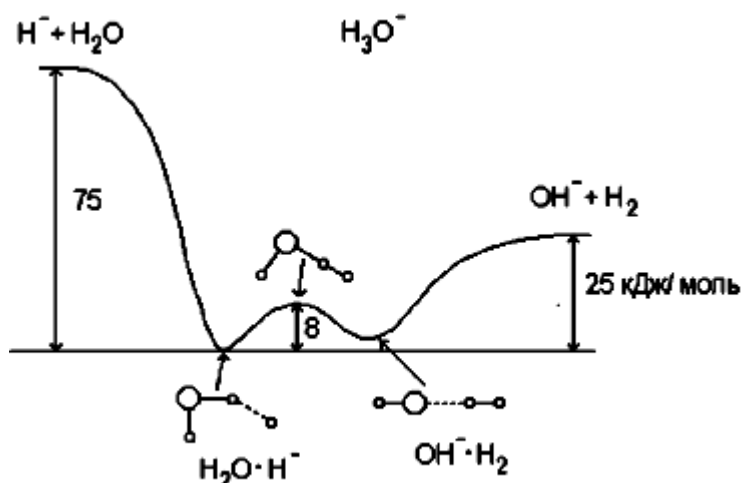


рис. 3

Для того чтобы удалить углубление для системы из трех атомов водорода, Сато модифицировал метод ЛЭП. В расчетах он предложил учитывать триплетное состояние этой системы, описываемое антиморсовской функцией:

$$U_3 = \frac{1}{2} D_e \left[ e^{-2\beta(r-r_e)} + 2e^{-\beta(r-r_e)} \right].$$

Значение  $U_1$  рассчитывали по основному уравнению Морса. В соответствии с формулой Гайтлера-Лондона, доли кулоновской и обменной энергий оценивали по уравнениям:  $A + \alpha = (1 + k)U_1$  и  $A - \alpha = (1 - k)U_3$ . Здесь  $k$  соответствует квадрату интеграла перекрывания. В расчетах Сато принимал его значение постоянной величиной, менявшейся от 0 до 0,20. При этом углубления на вершине потенциальной кривой никогда не получалось. Позднее Поляньи для каждой пары атомов брал свои значения  $k$ , подбирая их по опытным данным. Общая идея осталась та же. Этот метод называют методом ЛЭПС. Он позволяет представить общий вид ППЭ для простых систем.

Для приближенной оценки параметров активированного комплекса в некоторых простых реакциях достаточно успешно применяют метод «порядок связи – энергия связи (ПС-ЭС)», предложенный Джонстоном и Парром. В отличие от описанных выше методов, в нем проводится только оценка сечения потенциальной энергии по координате реакции.

Первое допущение метода заключается в использовании правила Полинга для равновесных расстояний в молекулах (например, двойные связи):

$r = r_s - 0.26 \ln(n)$ , где  $r_s$  – равновесное расстояние одинарной связи,  $n$  – порядок (кратность) связи. Предполагается, что это справедливо и для неравновесных расстояний в активированном комплексе.

Второе допущение состоит в том, что рвущаяся в АК связь меняет свой порядок от 1 до 0, а образующаяся от 0 до 1, а их сумма всегда равна 1. Отсюда сразу получается возможность рассчитать путь по координате реакции:

$$r_1 = r_{1s} - 0,26 \ln(n) \text{ и } r_2 = r_{2s} - 0,26 \ln(1 - n), \text{ т.е.}$$

$r_2 = r_{2s} - 0,26 \ln(1 - \exp[-(r_1 - r_{1s})/0,26])$ . В стабильных молекулах порядок связи имеет только одно значение. Так для водорода это 1, т.е. одна точка в предыдущих уравнениях.

Третье допущение. При расчете высоты энергетического барьера полагают, что энергии связей соотносятся следующим образом:  $D = D_s n^p$  или

$$\ln \frac{D}{D_s} = \frac{p(r_s - r)}{0.26}, \text{ где эмпирический параметр } p - \text{ индекс связи, а } D - \text{ энергия}$$

диссоциации с нулевого уровня.

Четвертое допущение. Для количественной оценки величины параметра  $p$  необходимо предположить, что порядок связи между атомами зависит от места соответствующего элемента в периодической таблице. Тогда в качестве второй точки используют двухатомные комплексы благородных газов ( $X - Y$ , где  $X, Y = He, Ne, Ar$ ), хорошо описываемых потенциалом Леннард-Джонса. Полагают, что связь атомов  $A - B$  и в комплексе  $X - Y$  подчиняются уравнению с одинаковым значением  $p$ . При этом атомы  $X$  и  $Y$  должны быть в том же периоде таблицы элементов Менделеева, что и атомы сравниваемой связи. Тогда связи  $H-H$  соответствует комплекс  $He-He$ , а для  $H-Br$ :  $He-Kr$ . Обоснованность такого приближения подтверждается рассмотрением значений силовых постоянных связей. Величина  $p$  определится формулой:  $p = 0,26 \ln(D_s / \varepsilon_x) / (r_x - r_s)$ , где  $x$  – символ комплекса  $XY$ ,  $\varepsilon_x$  и  $r_x$  — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние потенциала Леннард -Джонса для  $XY$ . Так, для связи  $H-H$   $p = 1,041$ ,  $CH_3-H - 1,087$ , а для  $I-H - 0,811$ . Порядки связи атома водорода с другими галогена-

ми, а также с  $OH$ ,  $H_2N$  группами изменяются в этом же интервале. Таким образом, мы можем рассчитать изменение энергии связи вдоль пути реакции.

Для расчета энергии используют следующие соображения. Для молекулы в синглетном состоянии электроны имеют антипараллельные спины. Образующаяся устойчивая связь отвечает также антипараллельным спинам и в реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  электроны крайних атомов  $A$  и  $C$  будут иметь параллельные спины. Тогда появится энергия отталкивания, и потенциальная энергия линейного комплекса будет иметь вид (заменив  $D$  на  $U$ ):

$U_{ABC} = D_{BC} - U_{BC} - U_{AB} + U_3$ , где  $D_{BC}$  – энергия связи, задающей уровень отсчета,  $U_{BC}$ ,  $U_{AB}$  – энергии разрываемой и образующейся связи в АК, ( $U_{BC} = D_{s,BC} n_{BC}^{p_{BC}}$ ), а  $U_3$  – энергия триплетного состояния крайних атомов, которая считается по формуле Сато-Морса:

$$U_3 = \frac{1}{2} D_s \exp(-\beta \Delta r_3) \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp(-\beta \Delta r_3) \right]. \text{ Параметр Морса } \beta = 1,94 \text{ \AA}^{-1},$$

$\Delta r_3 = r_{BC} + r_{AB} - r_{AC}$  – отклонение от равновесного расстояния. Т.к.

$$\Delta r_3 = r_{BC,s} + r_{AB,s} - r_{AC} - 0,26 \ln n_{BC} n_{AB}, \text{ то}$$

$$U_{ABC} = D_{BC,s} (1 - n_{BC})^{p_{BC}} - D_{AB,s} n_{AB}^{p_{AB}} + \\ + D_{AC} b (n_{BC} n_{AB})^{0,26\beta_{AC}} \left[ 1 + b (n_{BC} n_{AB})^{0,26\beta_{AC}} \right], \text{ где} \\ b = 1/2 \exp(-\beta_3 \Delta r_3).$$

Индекс 3 относится к состоянию триплетного отталкивания. Положение АК на ППЭ можно определить дифференцированием  $U_{ABC}$  по  $n$ .

Сопоставление с данными, полученными с помощью квантовомеханического расчета, показало, что метод позволяет достаточно точно описать свойства некоторых систем, например, взаимодействие  $F + H_2$ . Но возможности метода ПС-ЭС достаточно ограничены: он был развит для обменных реакций водорода с другими молекулами, применялся для расчета передачи кислорода от  $NO$ ,  $O_2$ , взаимодействий  $OH$  с  $O$ ,  $NO$ ,  $H$ ,  $CO$ .

## Эмпирические корреляционные уравнения.

Третью группу составляют полуэмпирические и эмпирические уравнения и формулы, позволяющие определять только энергию активации.

Расчет по формуле Морса. Для реакции типа  $A + HB$  предполагается линейный АК, полная энергия которого рассчитывается по формуле:

$$U = 0,55(U_{AH}^1 + U_{BH}^1) + U_{AB}^3.$$
 Очевидно, что в точке переходного состояния

$$dU / dr_{AH} = 0.$$
 При замене  $r_{BH} = r_{AH} r_{BH}^o / r_{AH}^o$  (индекс "o" соответствует исходному расстоянию) и расчете  $U_1$  и  $U_3$  по функциям Морса и анти-Морса

можно определить  $U$  как функцию  $r_{AH}$ . Теперь необходимо найти значение  $U$  в экстремуме ( $U_{\max}$ ) и  $E = U_{\max} - D_{BH}$ , для чего используют правило Полянни-Семенова.

Энергия активации рассматривается как потенциальный барьер, образованный при пересечении потенциальных кривых разрываемой и образующейся связи. На основе принципа ЛССЭ, о котором более подробно будем при обсуждении катализа, можно связать энергию активации и тепловой эффект реакции. Для радикальных реакций Семенов предложил уравнения:

$E = 48 - 0,25q$	— для реакций с выделением тепла ( $q$ ), кДж/моль.
$E = 48 + 0,75q$	— для реакций с поглощением тепла ( $q$ ).

Более строго  $E = a - bq$ , а постоянные уравнения зависят от типа реакций.

$E = 48 - 0,27q$	— для реакций $CH_3^* + RH$
$E = 62 - 0,27q$	— для реакций $C_2H_5^* + RH$
$E = 68,5 - 0,27q$	— для реакций $(CH_3)_2CH^* + RH$

В методе Сабо предполагается, что энергия активации зависит от разности энергий разрываемых ( $i$ ) и образующихся ( $j$ ) связей и типа превращения, определяющего долю энергии образующихся связей в уравнении для расчета энергии активации:  $E = \sum D_i - \alpha \sum D_j$ , где  $\alpha$  определяется типом реакции.

Для обменных реакций с трехчленным АК  $\alpha = 0,83$ , для реакций с отрывом  $0,96$ , для диспропорционирования  $0,60$ , для инверсии  $0,84$ . Несмотря на простоту и очевидную не строгость, ошибка расчета обычно мала – порядка

4,5кДж/моль.

Близка к этому методика вычисления разницы суммы энергий разрываемых связей и суммы энергий АК. Энергии связей в АК оцениваются по опытными данным. Были рассчитаны значения для различных групп и атомов (Морин). Так, для связи  $H...H$  это величина порядка 188,  $CH_3...H$  185,  $H...O$  203,  $CH_3O...H$  198кДж/моль.

В связи с недостаточностью знаний о природе АК часто используют полуэмпирические принципы оценки его свойств.

Правило Вигнера вытекает из принципа сохранения симметрии волновой функции и накладывает ограничение сохранения полного спина системы в ходе превращения. Поэтому переход из синглетного состояния в триплетное запрещен, т.к. при этом изменяется мультиплетность полного электронного спина. Правило хорошо выполнимо для легких атомов в отсутствии полей.

Принцип Райса-Теллера – реагирующие молекулы перед перераспределением электронов должны находиться в положении, максимально соответствующем такому переходу.

В соответствии с принципом Хэммонда малым изменениям энергии соответствуют малые изменения структуры. Основание принципа – рассмотрение взаимодействия молекулярных орбиталей. Так принимают, что чем больше экзотермичность реакции, тем ближе АК к структуре реагентов.

## **Параграф 2. Свойства ППЭ**

Различные структуры переходного состояния (линейный и нелинейные АК).

Как уже упоминалось, образование АК может происходить несколькими путями. Так Портер и Карплус провели расчеты ППЭ взаимодействия  $H_2 + H$  при разных конфигурациях активированного комплекса (рис. 4).



Принципиально отличалась ППЭ при угле  $\gamma = 2\pi/3$ . Здесь на линии, отвечающей равенству  $R(AB) = R(AC)$  наблюдались изломы (каспы), обусловленные вырождением в системе, имею-

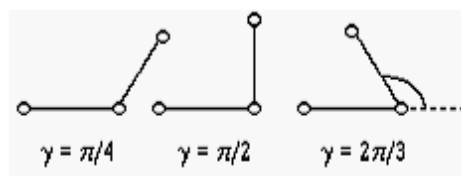


рис. 4

щей симметрию равностороннего треугольника, и возникновением за счет этого ян-теллеровской неустойчивости (рис. 5).

При других углах встречи атомов общий вид ППЭ принципиально не отличался от приведенной ранее. Но изменение угла атаки существенно сказывалось на высоте и характере потенциального барьера (рис. 6).

Стоит отметить, что в случае  $\gamma = 2\pi/3$  на потенциальной кривой наблюдался излом (рис. 6).

Для всех остальных случаев был отмечен плавный переход, но значение энергии потенциального барьера ( $E$ ) резко отличалось.

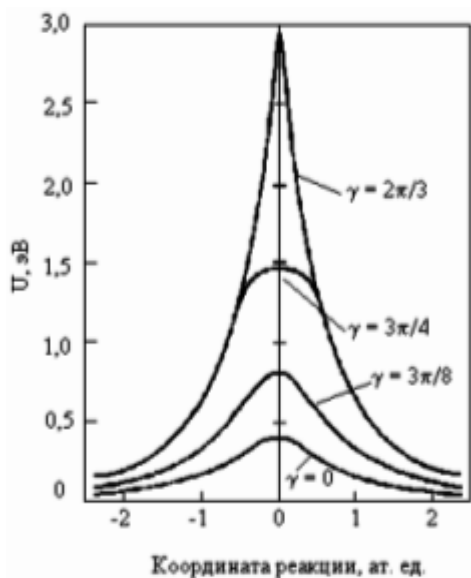


рис. 5

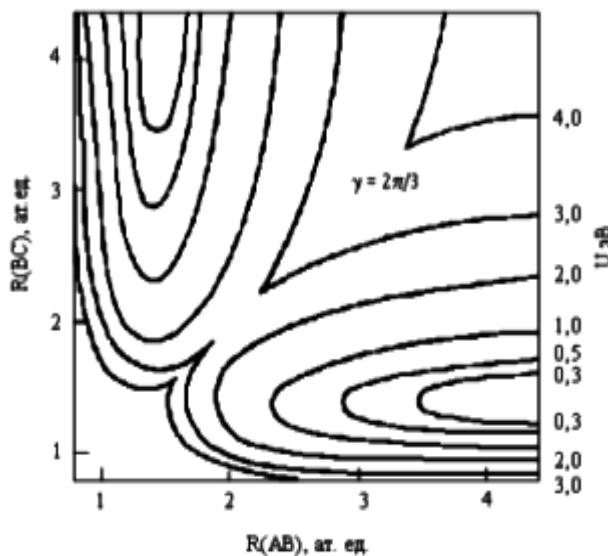


рис. 6

В третьей колонке таблицы приведено соотношение значений  $\exp(-E/RT)$ , рассчитанных при 500К и нормированных на значение энергии при угле встречи, равном 0.

Значение $\gamma$	Энергия, кДж/моль	Отношение экспонент
0	9,186	1
$3\pi/8$	18,713	$6,85 \cdot 10^{-05}$
$3\pi/4$	34,023	$1,39 \cdot 10^{-11}$
$2\pi/3$	69,181	$5,95 \cdot 10^{-27}$

В следующей таблице приведены результаты вычислений константы скорости и предэкспоненты на основе квантовомеханического расчета ППЭ для взаимодействия трех атомов водорода при разных его конфигурациях в АК. Найденные значения высоты энергетического барьера позволили вычислить  $\exp(-E/RT)$ . Используя параметры полученной геометрии АК, методом статистической термодинамики рассчитали значения  $k_0$ .

Геометрия АК	$k_0$ , м/моль.с	$\exp(-E/RT)$	$k^*$ , м/моль.с
линейная	$3,73 \cdot 10^9$	$6,80 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^2$
угловая ( $120^\circ$ )	$6,93 \cdot 10^9$	$9,36 \cdot 10^{-12}$	$6,48 \cdot 10^{-2}$
правильный треугольник	$1,51 \cdot 10^{10}$	$1,78 \cdot 10^{-46}$	$2,69 \cdot 10^{-36}$

$k^*$  – константа скорости без учета коэффициента туннелирования.

Различия в значении  $k_0$  при разной геометрии АК не так существенны. Большая разница в значении константы скорости определяется различием в энергии активации. Очевидно, что все другие конфигурации активированного комплекса, кроме линейной, будут давать малый вклад в скорость превращения. Но это не означает, что линейная конфигурация всегда более выгодна.

### **Параграф 3. Движение по ППЭ**

Метод классических траекторий

Прямой метод получения информации, но часто качественный, основан

на решении классических уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц. Рассмотрим сначала уравнения движения Гамильтона с использованием классических координат и моментов инерции для каждого атома ( $Q_j, P_j = m_j dQ_j/dt$ ). Тогда  $\frac{dQ_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_j}$ ,  $\frac{dP_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial U}{\partial Q_j} = F_j$ , где  $F_j$  – сила, действующая на атом  $j$ . Кинетическая энергия  $T$  зависит от относительных скоростей, энергия взаимодействия  $U$  (потенциальная энергия) – от относительных координат (расстояний между атомами).

Классические уравнения движения решаются численно, но важно интуитивно выбрать систему координат. Эта задача определения характера движения по ППЭ и ее изображения более наглядно решается при использовании косоугольных координат. В этом случае для системы трех атомов рассматривается не пара расстояний в молекулах, а межатомное расстояние в атакуемой молекуле и расстояние атакующего атома до этой молекулы. Функция Гамильтона учитывает движение  $A$  относительно  $B$  и  $AB$  относительно  $C$ :

$$H = \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \dot{r}_{AB}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \left[ \dot{r}_{BC}^2 + \frac{m_A}{m_A + m_B} \dot{r}_{AB}^2 \right]^2 + V(r_{AB}, r_{BC}).$$

Здесь второе слагаемое учитывает вклад от обеих координат, что соответствует реальному случаю движения по трехмерной поверхности. Удобно ввести новые взвешенные по массе координаты  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , при использовании которых кинетическая энергия будет выражаться произведением половины приведенной массы  $\mu$  на сумму квадратов компонент скоростей, по новым осям координат  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . Для перехода к новым координатам вводят масштабный множитель  $a$ :

$$\xi_1 = R_A / a \text{ и } \xi_2 = a r_{BC}. \text{ Значения } a \text{ и } \mu \text{ задаются равенствами: } a = \sqrt{\mu_{BC} / \mu},$$

$$\text{где } \mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \text{ и } \mu = \left( \frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2}. \text{ Координаты } \xi_1 \text{ и } \xi_2 \text{ удобны для}$$

описания исходной системы.

Для описания системы продуктов  $AB$  и  $C$  используют аналогичную сис-

тему координат  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , получаемую введением нормировочного множителя  $b$ :  $\eta_1 = R_C / b$  и  $\eta_2 = br_{AB}$ . Используемые преобразования координат позволяют выразить кинетическую энергию системы в виде:

$$E_{кин} = \frac{\mu}{2}(\xi_1^2 + \xi_2^2) = \frac{\mu}{2}(\eta_1^2 + \eta_2^2).$$

Две прямоугольные системы координат  $\xi_1$ ,

$\xi_2$  и  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  связаны углом поворота  $\beta$ , рассчитываемым по формуле  $tg\beta = m_B / \mu$ . Это устраняет смешение координат в кинетической энергии:

$$X = ar_{AB} + br_{BC} \cos\beta \text{ и } Y = br_{BC} \sin\beta, \text{ где } a^2 = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \text{ и}$$

$$b^2 = \frac{m_C(m_A + m_B)}{m_A + m_B + m_C}.$$

На рис. 7 исходная ( $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$ ) система осей наклонена под углом, который является характеристикой реакции и зависит от отношения масс:

$$\cos^2 \beta = \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}.$$

(линейный комплекс  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  с углом наклона координат  $46,4^\circ$ )

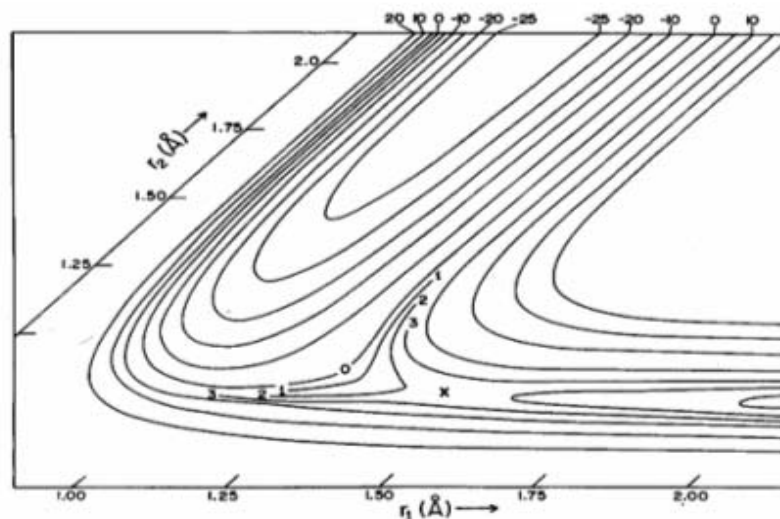


рис. 7

В методе молекулярной динамики рассчитываются классические (ньютоновские) траектории движения атомов молекулы в силовом поле эмпирического атом - атомного потенциала, т. е. моделируется детальная микроскопическая картина внутренней тепловой подвижности молекулы в пикосекундных интервалах времен.

Основу метода составляет численное решение классических уравнений

Ньютона для системы взаимодействующих частиц:  $F_{x,i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i},$

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \text{где } \vec{r}_i - \text{ радиус-вектор } i\text{-го атома, } m_i - \text{ его}$$

масса,  $\vec{F}_i$  суммарная сила, действующая на  $i$ -ый атом со стороны остальных

частиц. Здесь:  $\vec{r} = \left( \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \right)$ , а  $U(\vec{r})$  – потенциальная энергия, зависящая

от взаимного расположения всех атомов;  $n$  – число атомов. Сила, действующая

на атом  $i$ , задается градиентом потенциальной энергии. Траектория каждого

атома может быть вычислена по закону Ньютона:  $F_{x,i} = ma = m \frac{dv_x}{dt}$ . После ин-

тегрирования  $F_{x,i}(t)dt = \int m dv_{x,i} \xrightarrow[\text{усл}]{\text{нач}} v_{x,i}(t) \xrightarrow[\text{усл}]{\text{нач}} x_i(t)$  получаем  $x_i(t)$ , т.е. классиче-

скую траекторию. Вид траектории атома на сечении ППЭ системы  $A + BC \rightarrow AB + C$  при нахождении исходной молекулы на 1-ом колебательном уровне имеет вид, представленный на рис. 8.

Задав координаты и скорости всех частиц в начальный момент времени, численно решают уравнения движения, вычисляя на каждом шаге все силы и новые координаты и скорости

частиц. Температура определяется как средняя кинетическая энергия, приходя-

щаяся на одну степень свободы системы:  $T(t) = \frac{1}{3Nk} \sum_i^n m_i v_i^2$ , а  $v_i = \frac{d \vec{r}_i}{dt}$ .

Здесь  $N$  – полное число степеней свободы молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана. В случае изолированной системы  $N = 3n - 6$ , поскольку сохраняется ее полный импульс и момент импульса.

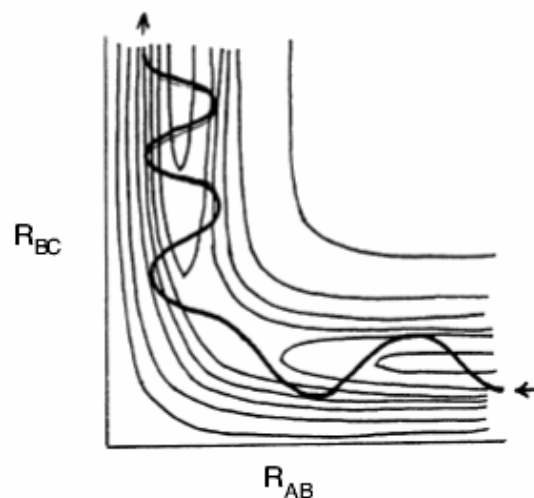


рис. 8

Кроме того, в этом случае сохраняется полная энергия системы, а температура получается усреднением ее мгновенных значений  $T(t)$  по некоторому интервалу времени.

Так, например, было рассчитано изменение расстояний участников реакции  $H + H_2$  во времени представлено на рис. 9, а на рис. 10 отображены аналогичные процессы в отсутствие реакции. Отмечаемое различие вызвано начальными условиями для момента колебаний  $BC$ . По траектории, приводящей к превращению, исходная молекула  $BC$  и получающаяся  $AB$  находятся в колебательно возбужденном состоянии.

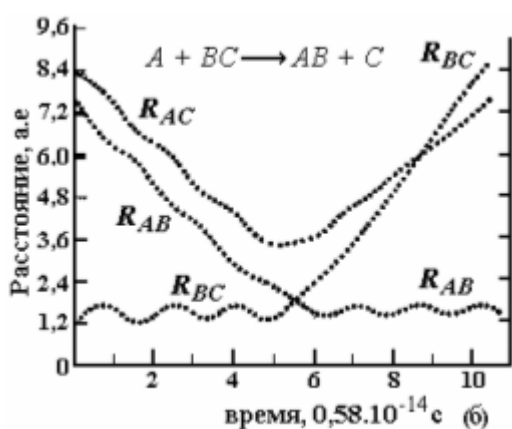


рис. 9

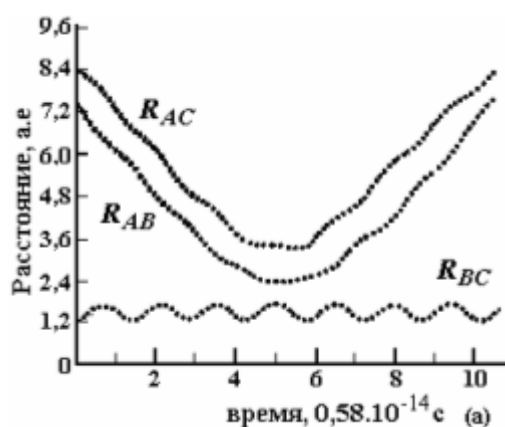


рис. 10

Примером таких расчетов является также уже описанное ранее взаимодействие  $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$ , характеризующееся достаточно глубокой и широкой потенциальной ямой, за время пребывания в которой происходит обмен энергией между частицами и начальные условия забыты.

Возможна и непродуктивная траектория:  $BC$  находится в колебательно возбужденном состоянии и при соударении с  $A$  реакция не происходит (рис. 11).

Задание начальных условий проводят усреднением по начальным состояниям, поскольку опытные величины имеют распределение, например, в ориентации, и надо учитывать вероятностный характер квантовой механики (принцип неопределенности).

Возможность превращения зависит от угла встречи,  $\theta$ ; прицельного параметра,  $b$  (наименьшее расстояние атома  $A$  до центра масс  $BC$ , принимая траекторию прямой линией, при отсутствии взаимодействия); относительной скорости,  $c$ , или энергии.

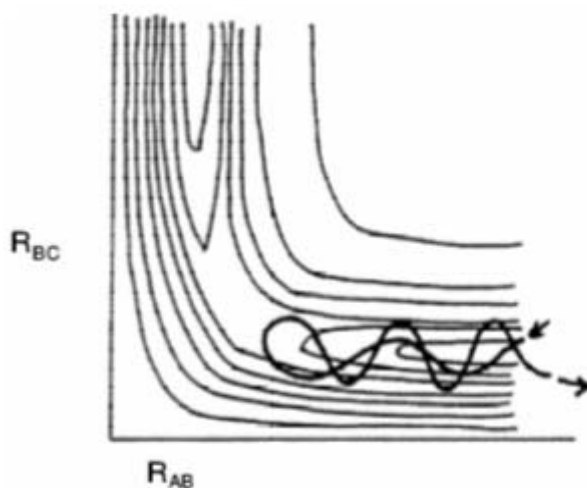


рис. 11

Потенциальная энергия молекулы задается как сумма потенциальных

энергий, определяемых длинами химических связей, валентными и крутильными углами, ван-дер-ваальсовыми и электростатическими взаимодействиями, водородными связями (рис. 12).

Указанные слагаемые имеют различный функциональный вид.

Длины связей определяются потенциалом:  $U_b = \frac{1}{2} \sum_b K_b (r - r_o)^2$ , где суммирование

проводится по всем химическим связям, а  $r_o$  - обозначение для равновесных валентных длин,  $r$  - для текущей длины связей,  $K_b$  - со-

ответствующие силовые константы. Уравнение, описывающее потенциал валентных связей, следует из закона Гука. Это уравнение параболы.

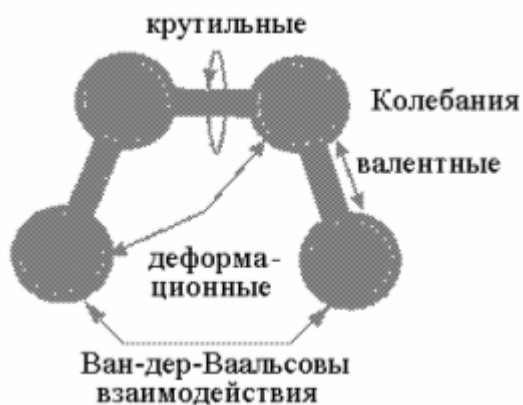


рис. 12

Валентные углы определяются потенциалами  $U_\vartheta = \frac{1}{2} \sum_\vartheta K_\vartheta (\vartheta - \vartheta_o)^2$ , где  $\vartheta_o$  - равновесные значения углов,  $\vartheta$  - их текущие значения,  $K_\vartheta$  - силовые константы. Это уравнение также следует из закона Гука.

Энергия крутильных взаимодействий и потенциалов, отвечающих плоским группам, записываются в одинаковом виде:  $U_\Phi = \sum_\Phi K_\Phi [\cos(n\Phi - \delta) + 1]$ ,

где  $n$  - кратность крутильного барьера,  $\delta$  - сдвиг фазы, константы  $K_\Phi$  опреде-

ляют высоту потенциального барьера, зависящего от значения двугранных углов,  $\Phi$ .

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия атомов, разделенных тремя и более валентными связями, описываются с помощью потенциалов Ленард-Джонса:

$$U = \sum_{i,j} \left[ \frac{A}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B}{r_{i,j}^6} \right].$$

Параметры потенциала  $A$  и  $B$  зависят от типов атомов  $i$  и  $j$ ,

участвующих во взаимодействии;  $r_{ij}$  - расстояние между этими атомами. (Показатели степени не обязательно равны 12 и 6).

Электростатические взаимодействия задаются кулоновским потенциалом:

$$U_{el} = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}},$$

где  $q_i, q_j$  - парциальные заряды на атомах,  $\epsilon$  - диэлектрическая

проницаемость среды.

Водородные связи возникают и исчезают в процессе движения атомов между теми из них, которые способны к образованию донорно-акцепторных связей. Функциональный вид потенциала водородной связи аналогичен потенциалу ван-дер-ваальсовых взаимодействий:

$$U = \sum_{i,j} \left[ \frac{A'}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B'}{r_{i,j}^6} \right].$$

Существуют различные наборы параметров для потенциалов взаимодействий. Их значения определяются из учета различных типов экспериментальных данных (спектральных, калориметрических, кристаллографических и др.) и квантовомеханических расчетов.

Для описания реакции в объеме сосуда используют все возможные значения углов, прицельных параметров и энергии. Скорость реакции определяется усреднением по всем начальным условиям. Моделирование проводят, вычисляя траектории для большого числа начальных условий. Доля траекторий, приводящих к превращению, определяет константу скорости. Сначала определяем вероятность реакции как функцию прохождения энергетического барьера:  $P(\theta, b, c)$ , зависящую от угла встречи  $\theta$ , прицельного параметра  $b$  и скорости движе-



ния  $c$ . Для этого рассчитываем траектории при заданных значениях угла  $\theta$ , затем интегрируем результаты по всем  $\theta$ , и получаем функцию прохождения  $\int P(\theta, b, c) d\theta = P(b, c)$ . Рассчитываем траектории, интегрируем результаты по

всем  $b$ , и получаем сечение соударения  $\sigma_R(c) = \int_0^{b_{\text{макс}}} 2\pi b P(b, c) db$ . Константа ско-

рости равна  $k(c) = \sigma_R(c)c$ . Или, выражая  $c$  как  $(2E/\mu)^{1/2}$ , где  $E$  – относительная кинетическая энергия,  $k(E) = \sigma_R(E)(2E/\mu)^{1/2}$ . Для выражения  $k(T)$  используем распределение Максвелла-Больцмана.

Интегрирование дает:  $k(T) = \int \sigma_R(c) c f(c, T) dc$ , где  $f(c, T)$  есть распределение Максвелла-Больцмана по скоростям (энергиям).

$k(T) = \int \sigma_R(E) \left(\frac{2E}{\mu}\right)^{1/2} f(E, T) dE$ . Т.е. если известна ППЭ, в принципе, можно рассчитать траектории и константы скорости для любой реакции. Но ППЭ известны для небольшого числа систем.

### Ранние и поздние седловые точки.

До этого мы говорили как о само собой разумеющемся, о том, что система, преодолевая барьер, движется по пути минимума потенциальной энергии, и

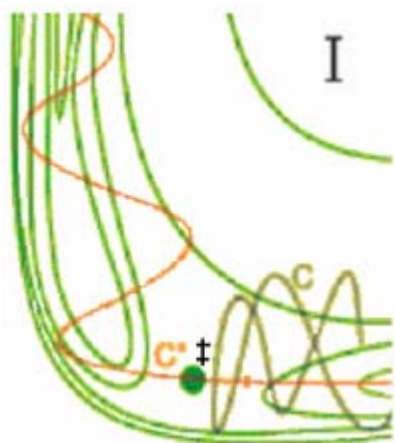


рис. 13

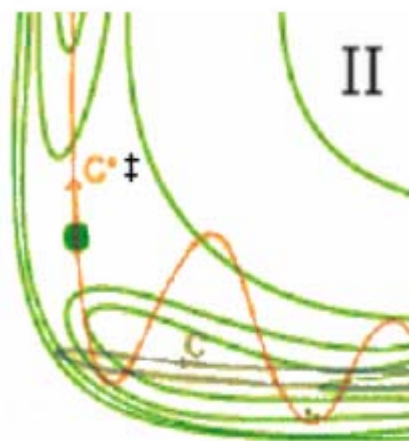


рис. 14

этот путь называют координатой реакции. На самом деле картина более слож-

ная, особенно, если седловая точка (область существования АК) сдвинута в сторону реагентов или в сторону продуктов превращения (рис. 13, рис. 14). Для термoneйтральных реакций типа  $A + BC$  и  $AB + CD$  были рассмотрены принципиально два типа поверхности ППЭ – седловая точка сдвинута на  $0,3\text{Å}$  в сторону исходных (I) или конечных (II) веществ. Такие поверхности называют ППЭ с ранним (рис. 13) и поздним барьером (рис. 14) или ППЭ притяжения и отталкивания соответственно.

Для ППЭ типа I наиболее эффективно движение по минимуму потенциальной поверхности, продукты получаются колебательно возбужденные. Основную роль в активации играет поступательная энергия. Колебательное возбуждение исходных веществ неэффективно, даже если получаемая энергия в два раза больше активационного барьера. Дело в том, что импульс колебательного движения перпендикулярен импульсу колебательной энергии (например, экзотермическая реакция  $Na + Cl_2$ ).

Для ППЭ типа (II) (поздняя седловая точка), ситуация противоположна – в активации более эффективна колебательная составляющая (реакция типа  $Cl + HI$ ). В соударениях молекула приобретает энергию  $E$ . Кинетическая энергия движения  $T = E - U$  (потенциальная энергия), т.е. чем меньше  $U$ , тем быстрее движется частица. Если потенциальная энергия будет больше приобретенной энергии, фигуративная точка отразится от стенки. Результаты моделирования движения изображающей точки при взаимодействии  $Cl_2$  с  $H$  показали, что перевал через раннюю точку на ППЭ дает колебательно-возбужденную молекулу  $HCl$ . Причем система делает “несколько попыток” преодоления седловой точки. Но в основном электронном состоянии может быть различное распределение поступательной, вращательной и колебательной энергии.

Таким образом ответ на вопрос какая энергия – поступательная или колебательная более важна для возможности превращения зависит от вида ППЭ.

**Ранний барьер:** – барьер находится в канале исходных веществ. АК похож на исходные вещества. В данном случае более эффективна поступательная энергия. Пример:  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  (или  $D_2$ ). Для преодоления угла необходимо

уменьшение  $R_{HF}$ . Колебательно возбуждение  $H_2$  не способствует сближению атома  $F$  с молекулой  $H_2$ , уменьшению  $R_{HF}$ .  $H_2$  колеблется, в соударении часть энергии может перейти на атом  $F$ , но реакция не произойдет. Ранний барьер – поверхность притяжения, т.к. сразу после перевальной точки часть энергии поступательного движения переходит в энергию колебаний, и продукт получается в колебательно возбужденном состоянии. В АК атом  $F$  еще приближается к  $H_2$ , и сразу после прохождения седловой точки потенциал имеет характер притяжения, что способствует сближению  $H$  и  $F$ . За счет движения атомов  $H$  и  $F$  в противоположных направлениях молекула  $HF$  будет колебательно возбужденной. Действительно, анализ продуктов взаимодействия различными физическими методами показывает, что продукт находится в возбужденном состоянии: 75% полной энергии приходится на колебательно – вращательную энергию. На вращательную составляющую приходится 1/5 от энергии возбужденного состояния.

Квантовые числа	Хемилюминисценция	Лазер	Молекулярные пучки	Расчет траектории
0	–	0,10	0,04	0
1	0,29	0,24	0,07	0
2	0,67	0,56	0,18	0,45
3	1,0	1,0	1,0	1,0
4	0,66	0,4	3,5	0,32

Все методы показывают, что продукты превращения получаются в колебательно – возбужденном состоянии (наиболее вероятно квантовое число 4).

На рис. 15 приведена колебательная функция распределения молекулы  $HF$  при 300К по данным разных авторов ( $n$  – квантовое число). Отметим, что сумма заселенности 6-8 уровней на кривой, отмеченной крестиками, равна сумме заселенности 6-го уровня на кривой, отмеченной кружками.

### Поздний барьер: барьер

находится в канале продуктов. Переходное состояние близко по свойствам к продукту. В данном случае колебательная энергия в исходной молекуле эффективнее поступательной: колебательная энергия способствует огибанию угла на ППЭ.

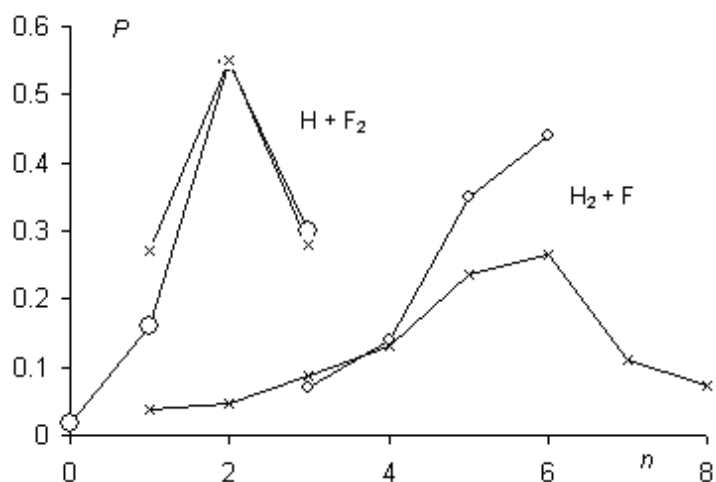


рис. 15

Если преобладает поступательная составляющая энергии, то молекула отражается от потенциальной стенки и не достигает переходного состояния. При этом одно из расстояний между атомами соответствует равновесному состоянию продукта, но связь не образуется. Необходимость преодоления барьера остается. Преодоление барьера облегчается, если исходная молекула колебательно возмущена. В данном случае поступательная энергия не так эффективна. Образующийся АК похож на продукт. Поздний барьер обозначают как поверхность отталкивания, поскольку энергия колебаний переходит после преодоления седловой точки в поступательную энергию продукта с некоторым запозданием.

Таким образом, возможен случай, когда энергия молекулы превышает величину энергетического барьера, но превращение не произойдет.

Очевидно, что вероятность преодоления барьера зависит от соотношения колебательной и поступательной энергий в системе реагирующих частиц. Если более вероятно превращение колебательно возбужденных молекул, то, предварительно возбуждая исходные молекулы (например, лазерным импульсом), можем увеличить выход продуктов (рис. 16).

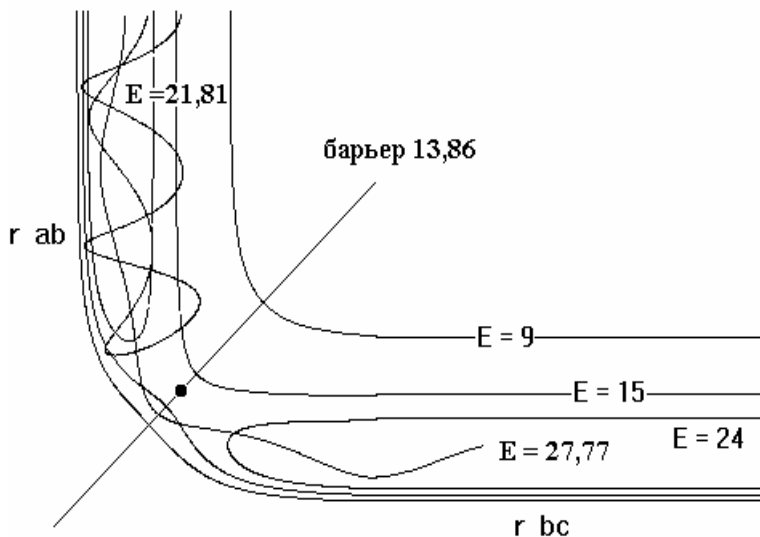


рис. 16

#### **Параграф 4. Оценка величины трансмиссионного коэффициента.**

При выводе основного уравнения теории активированного комплекса в окончательную формулу ввели величину  $\chi$ - трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность неадиабатического перехода, уменьшающего значение константы скорости, или вероятность туннельного перехода, увеличивающего константу скорости.

##### **Неадиабатические переходы.**

Суть адиабатического приближения в том, что расчет энергии ведется при фиксированном положении ядер, а система находится в основном электронном состоянии. Но возможны реакции, когда разница в энергии основного состояния возбужденного не очень велика. Тогда возможен переход на поверхность потенциальной энергии возбужденного состояния. Такая реакция будет неадиабатической. Условие применимости адиабатического приближения определяют из анализа поведения волновой функции. В полуклассическом приближении оно задается величиной параметра Мессе:  $\xi = \frac{2\pi\Delta U l}{h\nu}$ , где  $\Delta U$  – разность потенциальной энергии двух ППЭ,  $l$  – длина, на которой заметно меняется волновая функция,  $\nu$  – скорость движения медленной подсистемы. Когда величина параметра Мессе много больше 1 (велика разница энергий, крутой

барьер и мала скорость движения ядер) вероятность неадиабатических переходов мала. При сближении ( $\Delta U \rightarrow 0$ ), квазипересечении ППЭ, параметр Мессии стремится к нулю, и оценка теряет смысл. Тогда используют параметр Ландау-Зинера, выведенный для модели, представленной на рис. 17.

Кривые 1-1 и 2-2 соответствуют двум ППЭ, переход между которыми мы пытаемся оценить. Кривые заданы параболой. Вероятность неадиабатического перехода по пунктирной линии 1-2 дается выражением:

$P_{1,2} = e^{-\frac{4\pi^2 a^2}{hv|\Delta F_{1,2}|}}$ , где  $a$  – 1/2 разницы в потенциальной энергии двух состояний,  $|\Delta F_{1,2}|$  – абсолютная разница в

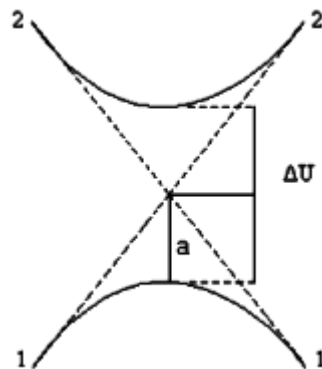


рис. 17

наклонах касательных к потенциальным кривым,  $|\Delta F_{1,2}| = \left( \frac{\delta U_1}{\delta l} \right) - \left( \frac{\delta U_2}{\delta l} \right)$ ,  $v$  – скорость движения частиц.

При малых скоростях вероятность перехода будет незначительна, увеличение скорости будет способствовать переходу из состояния 1 (основное) в 2 (возбужденное). Движение по одной потенциальной поверхности будет иметь вероятность  $P_{1,1} = 1 - P_{1,2}$ . Подставляя значение  $P_{1,2}$  и учитывая, что при малых значениях энергии экспоненту можно разложить в ряд, получим:

$$P_{1,1} = \frac{4\pi^2 a^2}{hv|\Delta F_{1,2}|}$$

Очевидно, что вероятность адиабатической реакции тем выше, чем больше разница в энергиях потенциальных поверхностей. Вероятность неадиабатического перехода при  $\Delta U = 0,4\text{эВ} \approx 40 \text{ кДж/моль}$ ,  $v = 10 \text{ см/с}$ ,  $\Delta F = 1 \text{ эВ/Å}$  равняется:  $P \approx 7 \cdot 10^{-5}$ . При  $\Delta U = 0,04\text{эВ}$   $P \approx 7 \cdot 10^{-3}$ , а при  $\Delta U = 0,004\text{эВ}$   $P \approx 7 \cdot 10^{-1}$ .

Вероятность перехода на другую ППЭ и остаться на ней, вычисляем как  $P_{1,2,2} = 2P_{1,2}(1 - P_{1,2})$ , где  $P_{1,2}$  – вероятность попадания при движении на вторую ППЭ,  $(1 - P_{1,2})$  – вероятность остаться на 2-й поверхности при обратном движе-

нии. Коэффициент 2 введен, т.к. движение по верхней ППЭ будет происходить в обе стороны. Вероятность такого неадиабатического перехода,  $P_{1,2}$ , будет максимально равна  $1/2$  при значении  $P_{1,2} = 1/2$ .

### Туннельный переход.

Рассматривая изменение электронных волновых функций в ходе реакции, мы использовали уравнение Шредингера, т.е. квантовомеханический подход. В то же время движение по поверхности потенциальной энергии рассматривалось как движение, протекающее по законам классической механики. Между тем атомы и группы атомов представляют собой микрообъекты, движение которых, вообще говоря, также надо рассматривать с точки зрения квантовой механики. Одним из наиболее ярких проявлений в эксперименте квантовых эффектов является процесс туннелирования.

Если рассматривается микрообъект, например, электрон в потенциальной яме, то в квантовой механике, в отличие от классической механики, за счет принципа неопределенности соотношения импульса и координаты возникает возможность преодоления энергетического барьера при значении энергии ( $E = p^2 / 2m - U$ ), меньшем высоты барьера. Таким образом, если ширина и высота барьера не слишком велики, существует вероятность найти электрон за пределами потенциальной ямы, за барьером, преодолеть который, с классической точки зрения, он не может. Вероятность нахождения электрона описывается квадратом волновой функции.

В квазиклассическом приближении (длина волны де Бройля частиц системы много меньше характерных размеров изменения потенциала) рассчитывают коэффициент прозрачности барьера (отношение интенсивностей прошедшего и падающего на барьер стационарного потока частиц) – коэффициент туннельного перехода,  $D$ . Для одномерного случая имеем:

$$D = D_0 \exp \left\{ - \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [2m(U(x) - E)]^{1/2} dx \right\}, \text{ где } x_1 \text{ и } x_2 - \text{ точки поворота, определяе-}$$

мые условием  $U(x_{1,2}) = E$ . Коэффициент  $D_0$  определяют при строгом рассмот-

рени квантомеханической задачи.

В квазиклассическом приближении на всем протяжении барьера за исключением окрестности точек поворота при выполнении условия

$$\frac{d}{dx} \left\{ \frac{\hbar}{[2m(U(x) - E)]^{1/2}} \right\} \ll 1 \text{ коэффициент } D_0 \approx 1.$$

Для прямоугольного барьера высотой  $U_0$  и шириной  $a$  получаем:

$$D = \left[ 1 + \left( \frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa} \right)^2 \right]^{-1} \text{sh}(a\kappa), \text{ где } k = (2mE)^{1/2} / \hbar \text{ и } \kappa = [2m(U_0 - E)]^{1/2} / \hbar.$$

При низких температурах (до 60К) движение следует рассматривать как квантовое, и в пределе константа скорости не зависит от температуры. При средних температурах (60 – 200К) переход частицы рассматриваем как квантовый, а межмолекулярные движения – как классические, логарифм константы скорости пропорционален температуре. Выше 200К оба типа движения рассматриваем как классические.

Для оценки границы влияния вероятности туннелирования используют соотношение:  $\frac{\lambda}{d} > \frac{kT}{E}$ . Здесь  $T$  – температура, при которой ансамбль частиц

массой  $m$  приобретает свойство волны,  $d$  – ширина потенциального барьера,

$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$  – длина волны де-Бройля,  $E$  – высота потенциального барьера. Граничная температура туннелирования (преобладание туннелирования на прохождении через барьер) определяется равенством:  $T_t = \frac{\hbar\sqrt{2}}{k\pi d} \sqrt{\frac{E}{m}}$ . Для атома во-

дорода при  $E=1\text{эВ}$  (96,35кДж/моль),  $d = 1\text{Å}$  получаем по этой формуле  $T \approx 340\text{К}$ ,

а для дейтерия 240К. Для частицы с массой 20 получим  $T \approx 77\text{К}$ . Т.е. для переноса тяжелых частиц туннельным переходом при "химических" температурах можно пренебречь.

В классическом приближении вероятность перехода (трансмиссионный



коэффициент) будет равна:  $\chi = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu_i^\#}{kT} \right)^2$ , где  $\nu_i^\#$  – частота мнимого коле-

бания АК, соответствующего изменению межатомного расстояния в нем по ко-

ординате реакции, и определяемая равенством:  $\nu_i^\# = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left( \frac{\delta^2 U}{\delta l^2} \right)}$ , где  $\mu$  – приве-

денная масса АК, а  $\left( \frac{\delta^2 U}{\delta l^2} \right)$  – вторая производная в максимуме. Т.к.  $\nu^\#$  – вели-

чина мнимая, и ее квадрат имеет знак минус, то  $\chi$  будет больше 1.

Очевидно, что этот эффект будет заметен при низких температурах, для острого энергетического барьера и для легких атомов типа водорода (если оценить частоту колебания по формуле для гармонического осциллятора).

Туннельное прохождение идет не по пути пересечения под барьером по координате реакции, а по срезающей угол траектории (рис. 18).

Для химии наиболее интересным является туннелирование более тяжелых объектов – атомов и групп атомов. Примерами туннельного перехода являются инверсия аммиака, внутримолекулярный туннельный перенос водорода в енольной форме малоно-

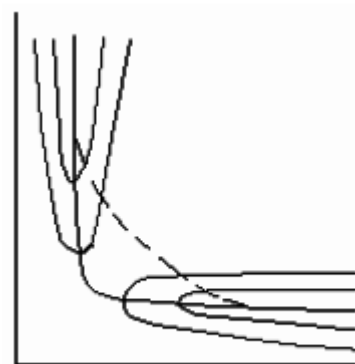


рис. 18

вого альдегида. Отметим, что перенос атома водорода в молекуле малонового альдегида сопровождается изменением длин  $C-C$  и  $C-O$  связей, поскольку меняется пространственное расположение этих связей. Таким образом, этот пример также показывает, что туннельная реакция является коллективным движением многих частиц.

Примером туннельного протекания химической реакции является также процесс полимеризации формальдегида при гелиевых температурах:  $H(OCH_2)_n^+ + OCH_2 \rightarrow H(OCH_2)_{n+1}^+$ . Эта цепная реакция инициируется реакцией переноса протона на молекулу формальдегида с молекулы кислоты. Туннельным

образом может протекать реакция отрыва атома водорода.

Так же, как и в других примерах, реакция отрыва атома водорода протекает практически классическим, надбарьерным способом в области обычных температур, но в твердых матрицах при низких температурах, когда надбарьерная траектория практически недостижима, наблюдается медленная реакция по туннельному механизму. При 4,2К в матрице стеклообразного метанола эта реакция имеет характерное время  $3 \cdot 10^3$  с.

Наиболее легкой частицей, принимающей участие в химических реакциях, является электрон. Перераспределение электронов внутри реакционного комплекса происходит очень быстро и обсуждение туннельного механизма их движения теряет смысл. Однако в условиях, когда донорная и акцепторная молекулы не могут сблизиться, наблюдается перенос электрона на большие расстояния. В твердых матрицах при температуре жидкого азота (77К) и ниже наблюдается перенос электрона с донора на акцептор, расположенный на расстоянии 10-30 нм с характеристическими временами порядка минут и часов. Такие процессы также описываются как протекающие с участием туннелирования.

Туннелирование более тяжелых частиц, но на меньшие расстояния, предполагается во многих других случаях. В частности двуйменная модель стеклообразного состояния вещества предполагает, что структурные фрагменты стекла находятся в двуймном потенциале, возникающим вследствие того, что структурные элементы в неупорядоченном твердом теле могут иметь два (а возможно и более) приблизительно одинаковых по энергии положения, например, два положения кислородного мостика, соединяющие атомы кремния в силикатном стекле. Переход из одного положения в другое при низких температурах может осуществляться только по туннельному механизму.

### ***Параграф 5. Учет симметрии в теории АК***

Если в молекуле есть эквивалентные атомы, группы, то возникает симметрия структуры, не меняющая энергию ППЭ. Следует отметить, что симмет-

рия ППЭ будет равна максимальной допустимой симметрии молекулы, которая реально не всегда осуществляется. Тогда на ППЭ будет несколько эквивалентных минимумов. Например, аммиак – правильная пирамида. Для него характерны два минимума – пирамида и вывернутая пирамида. Плоская конфигурация выше по энергии.

Операции симметрии сохраняются и при изменении энергии при движении по поверхности потенциальной энергии.

Правила сохранения орбитальной симметрии.

- 1. В каждом превращении рассматривают отдельно одностадийные реакции.
- 2. При построении корреляционных диаграмм выделяют элементы симметрии, присутствующие вдоль всего пути реакции и относительно которых сохраняется тип симметрии молекулярных орбиталей.
- 3. Выбранные для анализа элементы симметрии обязательно пересекают исчезающие и образующиеся в ходе превращения.
- 4. При установлении корреляций должна быть восстановлена высшая симметрия, присущая системе в отсутствии влияния заместителей, при замене гетероатомов на изоэлектронные им углеводородные группировки и т.п. (порядок расположения орбиталей может быть различным).

При использовании понятий теории молекулярных орбиталей, следует учитывать, что строгое квантовомеханическое рассмотрение показывает, что при изменении энергии тип симметрии (симметричные и антисимметричные) орбиталей не меняется и пересечение их на диаграмме молекулярных орбиталей мало вероятно: пересечение требует преодоления большого потенциального барьера.

Такие реакции возможны, если в качестве промежуточного образуется возбужденная молекула. На рис. 19 представлена корреляционная диаграмма энергии орбиталей для реакции  $H + D \rightarrow 2HD$ . По-

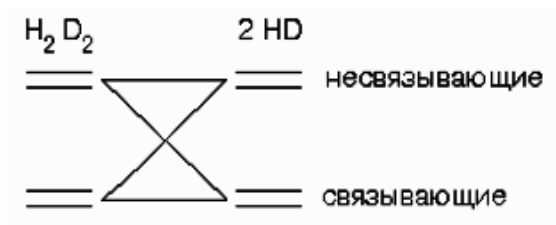


рис. 19

скольку происходит пересечение молекулярных орбиталей, активационный барьер данного превращения составляет 515 кДж/моль. Поэтому реакция идет по атомно-молекулярному механизму. В формальной кинетике разбирают эту реакцию, как протекающую по порядку 1,5. Другой пример – димеризация этилена (рис. 20). Указаны

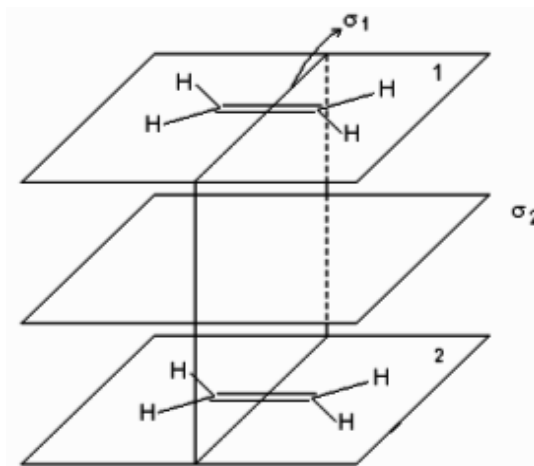


рис. 20

плоскости симметрии  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . В продукте плоскости сохраняются (рис. 21).

Индексы *sa* обозначают симметричность в плоскости 1 и антисимметричность в плоскости 2. Отсюда понятно, что образование циклобутана приведет к возбужденной молекуле (нарушение порядка заполнения орбиталей), т.е. в реак-

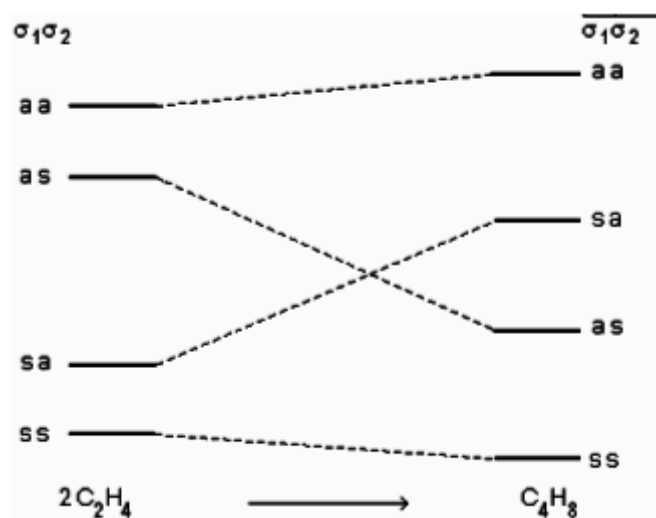


рис. 21

ции должен быть высокий энергетический барьер. Поэтому реакция мало вероятна (запрещена). Подобные рассуждения являются основой запрета по симметрии Вудварда-Хофмана.

## Параграф 6. Некоторые примеры

Следует подчеркнуть, что в образующемся активированном комплексе существенно по сравнению с исходными молекулами меняются расположение атомов и молекулярные свойства. Приведем пример изменения частот колебаний (рис. 1).

Изменение частоты при движении по координате реакции в реакции  $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$ . В  $H_2CO$  (1) – антисимметричное валентное  $CH$ , (2) симметричное валентное  $CH$ , (3) – колебание  $CO$ , (4) внеплоскостное деформационное, (5)  $CH_2$  симметричное деформационное.

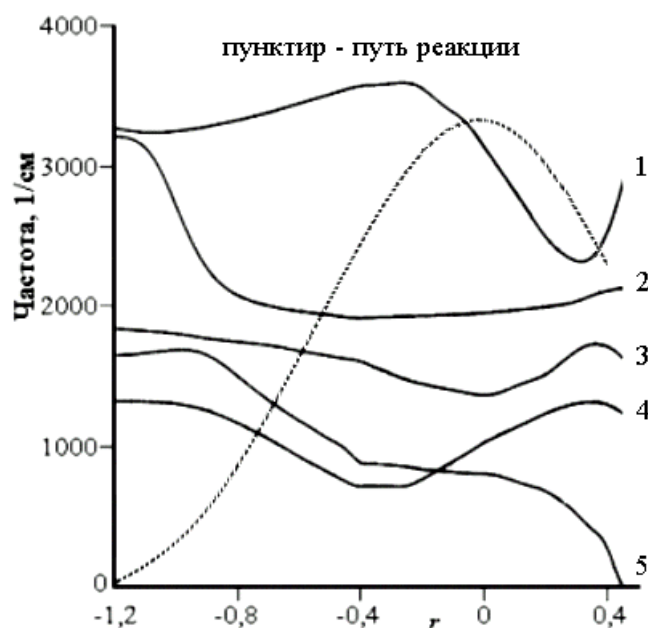


рис. 1

Изменение геометрии АК покажем на примере реакции типа  $S_N2$  - замена атома галоида на  $OH$  у метильного радикала. Видно изменение связи  $OH$  и геометрии метильной группы – в переходном состоянии она становится плоской (рис. 2)

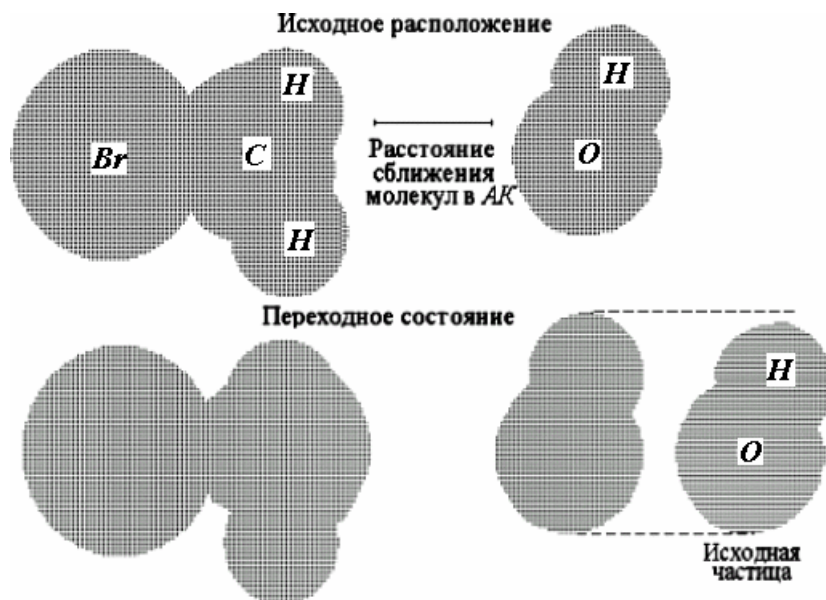


рис. 2

Кроме того, для сложных молекул на ППЭ может быть много минимумов и много перевальных точек из разных долин. Так у  $H_2CS$  минимумов может быть три ( $H_2CS$ ,  $HCSH$  в цис- и

транс формах) и три седла (рис. 3).

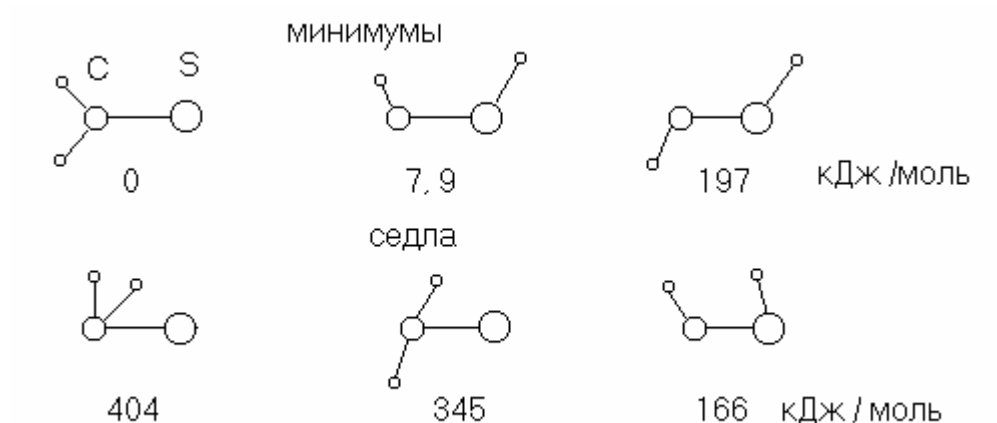


рис. 3

А ППЭ реакции электрофильного присоединения  $HF$  к двойной связи этилена имеет несколько равноценных седловых точек (рис. 4).

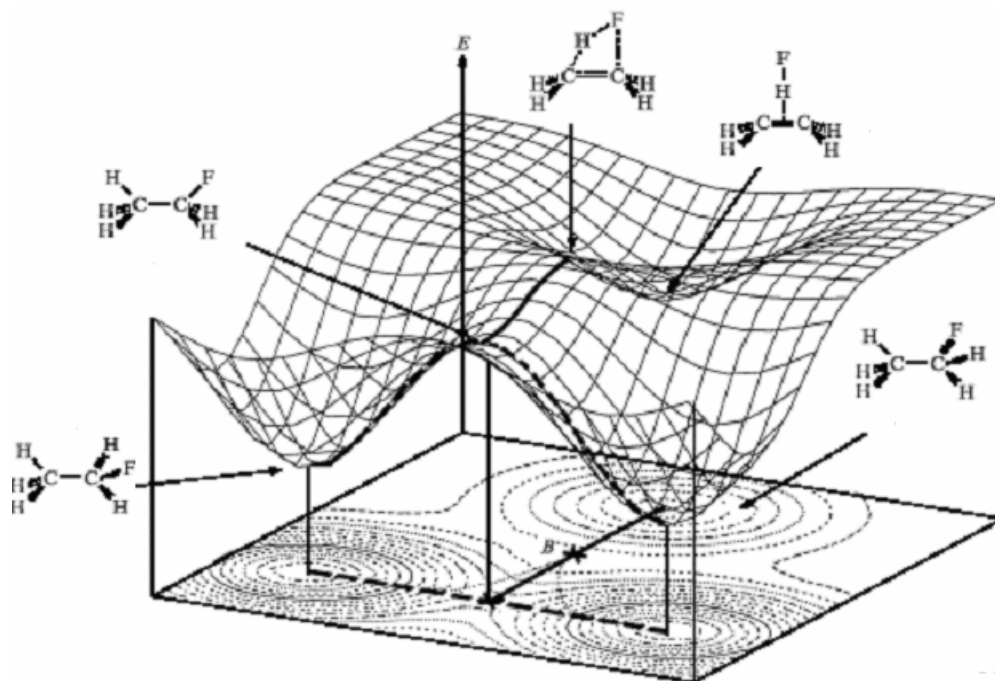


рис. 4

Сплошная линия 1 соответствует начальному участку  $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$ . Линия пунктиром отвечает реакции  $7a \leftrightarrow 6b \leftrightarrow 7b$  внутреннего вращения в замещенном этане. Линии, выходящие из точки бифуркации  $B$ , обозначают пути с минимальной энергией. Крестиками обозначены переходные состояния.

## Параграф 7. Текущее состояние ТАК.

Представления ТАК широко используют для расчета констант скорости различных реакций. Так, Джонстон провел расчеты кинетики разложения озона в присутствии  $NO$  (экспериментальные значения констант скорости были неизвестны). Оказалось, что выхлопы реактивных двигателей сверхзвуковых самолетов (Конкорд, Франция - Великобритания), содержащих повышенное количество  $NO$ , заметно ускоряют образование озоновых дыр. На основании этих расчетов США отказались развивать сверхзвуковой пассажирский самолет. Позднее Роулэнд, также используя ТАК, показал, что аналогичный эффект вызывается атомарным хлором. Группой исследователей под руководством Трулара создана программа *POLYRATE* для расчета констант скорости по теории активированного комплекса.

В расчетах на современном уровне дополнительно учитывают влияние углового момента. Константа скорости  $k(T)$  при квантовом рассмотрении переходного состояния зависит от общей энергии  $E$  и общего углового момента  $J$ .

Для канонического ансамбля по определению: 
$$k(T) = \frac{\int dE e^{-\beta E} \rho^R(E) k(E)}{Q^R(T)}$$

Здесь  $\beta = (kT)^{-1}$ ;  $\rho^R(E)$  – плотность реагирующих состояний на единицу энергии и объема для бимолекулярных реакций и на единицу энергии для мономолекулярных;  $Q^R(T)$  – сумма по состояниям реагентов на единицу объема для бимолекулярных реакций и безразмерная для мономолекулярных;  $k(E)$  – константа скорости превращения для микроканонического ансамбля с энергией  $E$ .

Значение  $k(E)$  определяется как: 
$$k(E) = \frac{\sum (2J + 1) \rho^R(E, J) k(E, J)}{\rho^R(E)}$$
, где  $\rho^R(E, J)$  –

плотность состояний с определенным значением полного углового момента,  $k(E, J)$  – константа скорости для микроканонического ансамбля с заданным значением  $J$ . При этом  $\rho^R(E) = \sum_J (2J + 1) \rho^R(E, J)$ . Сумма по состояниям реагентов

$Q^R(T) = \int dE e^{-\beta E} \rho^R(E)$ . После подстановки получим

$$k(T) = \frac{\int dE \sum_J e^{-\beta E} (2J+1) \rho^R(E, J) k(E, J)}{\int dE \sum_J e^{-\beta E} (2J+1) \rho^R(E, J)}$$
 и окончательно для бимолекулярной

реакции  $k(E, J) = \frac{N(E, J)}{h \rho^R(E, J)}$ , где  $N(E, J)$  – суммарная вероятность реакции, оп-

ределяемая уравнением:  $N(E, J) = \sum_{i \in R} \sum_{j \in P} P_{i \rightarrow j}(E, J)$ . Здесь  $P_{i \rightarrow j}$  - полная раз-

решенная по состояниям вероятность перехода из состояния  $i$  в состояние  $j$  при общей энергии  $E$ , и полном угловом моменте  $J$ , а суммирование проводится по всем энергетически доступным  $i$  состояниям реагентов ( $R$ ) и всем энергетически доступным  $j$  состояниям продуктов ( $P$ ). Подставляя значение  $k(E, J)$  в вы-

ражение для  $k(T)$ , получаем формулу  $k(T) = \frac{\int dE e^{-\beta E} \sum (2J+1) N(E, J)}{h Q^R(T)}$ .

В ТАК  $N(E, J)$  соответствует числу энергетических состояний переходного состояния с полным угловым моментом  $J$  и энергией ниже  $E$ . Знаменатель в вышеприведенной формуле является канонической суммой по состояниям. В рамках строго квантово динамического рассмотрения  $N(E, J) = \sum_{\alpha} P_{\alpha}(E, J)$ , где

$P_{\alpha}(E, J)$  - вероятность реакции при заданном значении  $E$ , связанная с квантованным переходным состоянием  $\alpha$  и полным угловым моментом  $J$  с заданным значением  $M_J$  составляющей полного углового момента вдоль произвольно выбранной фиксированной в пространстве оси.



## Глава 8. Фемтохимия.

Реакции и движение составляющих систему частиц (атомов и электронов) имеют характеристические времена, изменяющиеся в широких пределах.

На рис. 1 реакция Норриша I представляет собой фотодиссоциацию (преддиссоциацию) под действием кванта света:  $RCOR' \rightarrow R' + R'C'O$ . Реакция Норриша II – фотохимический отрыв атома  $H$  от карбонильного соединения и образующийся бирадикал распадается на олефин и енол, изомеризующийся в кетон. Изучение переноса электрона – пока перспектива для аттохимии.



рис. 1

Чаще всего реакции имеют достаточно большую величину характеристического времени и их можно изучать обычными методами (с секундомером в руке). Изучение быстрых процессов требует специальных методов: используют при значении характеристического времени (величина, обратная значению константы скорости)  $10^{-3}$  с – метод остановленной струи,  $10^{-6}$  с – метод флэш фотолиза, измерение времени релаксации,  $10^{-9}$  с – методы лазерной спектроскопии, измерение флуоресценции, эффекта Керра,  $10^{-11}$  с – импульсный радиолиз. А некоторые реакции протекают всего за десятки и сотни фемтосекунд: пример, разрыв связи в электронновозбужденных молекулах проходит за 100-20 фс. Если же мы хотим узнать, как собственно происходит химическое превращение на атомном уровне, то следует учитывать, что время жизни АК (переходного состояния) составляет  $10^{-12-13}$  с, а смещение атомов в молекуле на  $0,1 \text{ \AA}$  в процессе колебания за

$10^{-14-15}$ с.

До недавнего времени единственным способом представить перемещения атомов в молекулах, образующих активированный комплекс, и оценить его свойства (геометрию, распределение заряда) было проведение квантовомеханических расчетов. Для непосредственных измерений требовались источники воздействия и методы регистрации с соответствующим разрешением. Это стало возможным в 1980-90-х годах, после того как развитие лазерной спектроскопии позволило уменьшить длительность импульса излучения до нескольких фемтосекунд (фс). За развитие метода А. Зевайлю присуждена Нобелевская премия.

Использование коротких импульсов излучения позволяет изучать молекулы в процессе колебаний составляющих атомов. Таким методом получаем разнообразную информацию. Рассмотрим здесь примеры его использования для исследования когерентных процессов, построения поверхности потенциальной энергии и изучения динамики сольватации.

Когерентность – взаимосвязанное, согласованное протекание во времени и пространстве нескольких случайных колебательных или волновых процессов. Первоначально это понятие возникло в оптике, а сейчас его используют к волновым процессам любой природы, в том числе и к химическим колебаниям. В этом случае когерентность - свойство химических систем формировать колебательные режимы реакции. Когерентность проявляется в периодическом изменении скорости реакции и проявляется как периодическое изменение концентраций промежуточных веществ или продуктов.

Химическая когерентность существует на двух уровнях - квантовом и макроскопическом. В первом случае когерентность относится к реакционной способности импульсно приготовленного ансамбля реагирующих частиц. Такой ансамбль колеблется между состояниями с разной реакционной способностью. Примером макроскопической когерентности является реакция Белоусова-Жаботинского.

Когерентность вносит такие новые понятия как волновой пакет, фаза, по-

теря когерентности (дефазирование), интерференция, бифуркации и бифуркационные диаграммы, фазовый портрет, странный аттрактор, фазовая турбулентность. Подробное рассмотрение всех этих понятий и явлений не может быть проведено в рамках общего курса физической химии. Поэтому ограничимся сейчас только понятиями волнового пакета и бифуркации.

Часто понятие волнового пакета используют для описания двух систем: сложной молекулы, в которой согласованно колеблются все атомы, или ансамбля молекул, в котором согласовано движение молекул. Понятие бифуркации означает приобретение динамической системой, в том числе и химической, нового качества движения при малом изменении ее параметров.

Принципиальная схема опытов представлена на рис. 2: короткий лазерный импульс длительностью  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  с (его длительность меньше периода колебаний атомов) "возбуждает" мо-

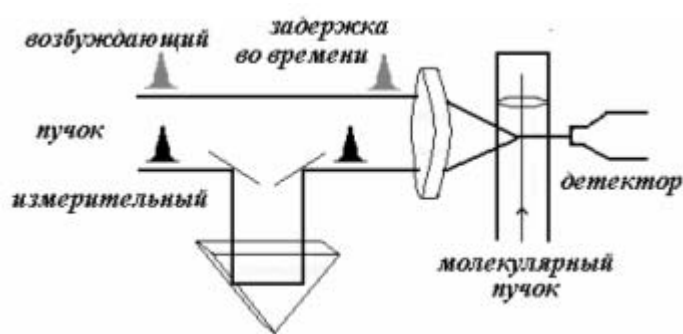


рис. 2

лекулу и "помещает" ее в новый потенциал. С задержкой в несколько фс на образец (молекулярный пучок или твердая пластина) направляется измерительный лазерный импульс. Короткий лазерный импульс длительностью  $10^{-14}$  –  $10^{-13}$  с (его длительность меньше периода колебаний атомов) "возбуждает" молекулу и "помещает" ее в новый потенциал. В этом новом потенциале ансамбль молекул, приготовленный лазерным импульсом, ведет себя когерентно, т.е. колебания атомов всех членов ансамбля синхронизованы, а сам ансамбль является волновым пакетом. При этом за счет принципа неопределенности ( $\Delta E \Delta t \geq h$ ) для фемтосекундных импульсов неопределенность в значении энергии волнового пакета может быть достаточно велика. При движении по потенциальной поверхности волновой пакет может рассыпаться на ряд других пакетов (с другой амплитудой и фазой колебаний); часть их может дефазироваться (потерять когерентность) и исчезнуть, часть может интерферировать и частично восста-

новить исходный пакет и т. д.

Наиболее известным примером когерентного поведения волнового пакета является ансамбль молекул  $NaI$ . Возбужденные коротким ( $\sim 50$  фс) импульсом молекулы  $NaI$  "переносятся" с поверхности потенциальной энергии основного (ионного) состояния на поверхность возбужденного (ковалентного) состояния (рис. 3); так создается волновой пакет, локализованный на новой потенциальной поверхности (рис. 4). Этот волновой пакет скользит в адиабатическом потенциале, осциллируя между ковалентным и ионным состояниями и периодически проходя область квазипересечения (при межатомном расстоянии  $6,93 \text{ \AA}$ ) ионного и ковалентного термов.

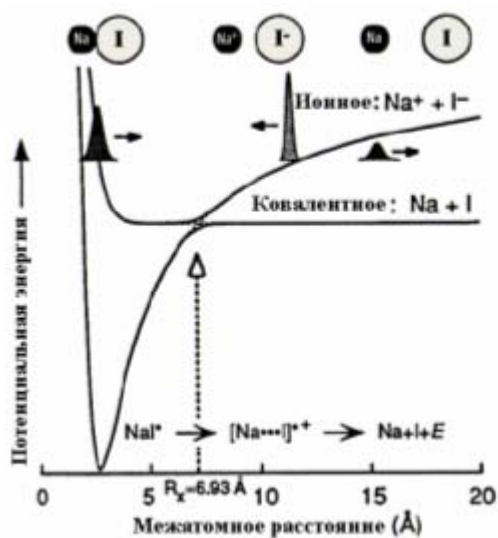


рис. 3

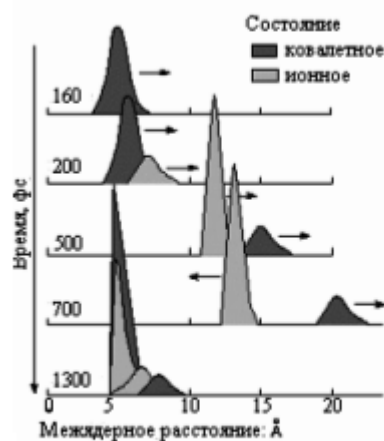


рис. 4

Из-за неадиабатической связи двух термов имеется конечная вероятность просачивания пакета с верхней кривой на нижнюю. При этом часть "просочившегося" пакета распадается, рождая атомы  $Na$ , а другая часть становится новым волновым пакетом, который движется когерентно в нижней долине (рис. 3).

Точка квазипересечения ионного и ковалентного термов (точка контакта двух потенциальных кривых - верхней и нижней) есть точка бифуркации, где волновой пакет распадается на два пакета, один из которых частично необратимо распадается (рис. 4). В принципе ясно, что пакет с нижней потенциальной кривой через ту же точку бифуркации может вернуться на верхнюю потенци-

альную кривую, восстановив исходный пакет (интерференция), хотя для данной системы случае эта вероятность мала. В других случаях, где характер поверхности потенциальной энергии иной, такая вероятность может быть значительной, и интерференция пакетов происходит.

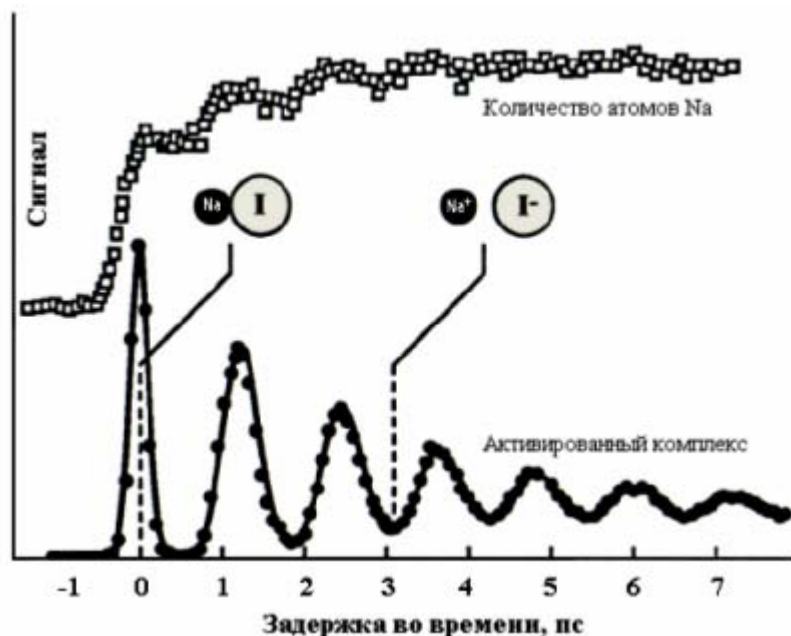


рис. 5

Количественно вероятность распада пакета в точке бифуркации можно рассчитать по формуле Ландау-Зинера для неадиабатических переходов.

Когерентное движение пакета в верхней долине рождает в точке бифуркации поток атомов  $Na$  (продукта реакции, рис. 5), плотность которого осциллирует во времени с частотой колебаний пакета в верхней долине, а амплитуда плотности затухает из-за распада пакета, дефазирования и сброса в глубокую нижнюю долину. Созданная на старте когерентность сохраняется в реакциях и переносится в продукты. Это - свидетельство коллективного, синхронного, согласованного по фазе химического превращения молекулярного ансамбля.

Такая когерентность обнаруживается не только в простых реакциях, но и в сложных системах. Например, фото превращение родопсина и его аналогов осуществляется одновременно по когерентному и некогерентному механизмам. Превращение по некогерентному каналу означает термализацию, т.е. потерю энергии возбужденного состояния тепловым путем в отличие от испускания

квантов излучения.

Другим примером применения фемтохимии является установление химизма распада молекулы циклобутана. Возможными путями превращения могут быть одновременный разрыв двух связей в молекуле или стадийный разрыв с образованием относительно устойчивого промежуточного продукта. Было установлено, что реакция протекает преимущественно стадийно и промежуточное соединение существует примерно 700 фс (ямка на вершине энергетического барьера, составляет примерно 16 кДж/моль). Точно также при разрыве связи в молекуле  $IF_2C-CF_2I$  связи  $C-I$  рвутся поочередно.

В качестве примера изучения динамики сольватации ниже приведены результаты изучения поведения молекулы  $I_2$  в бензоле (рис. 6).

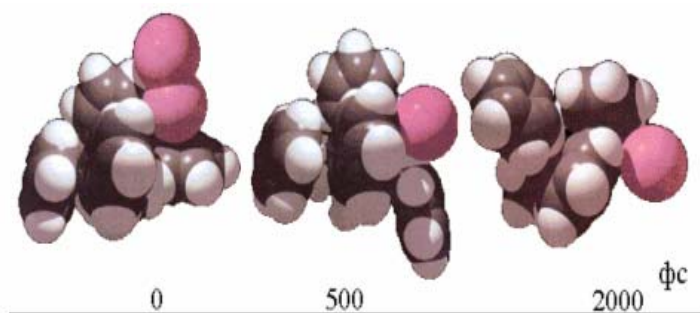


рис. 6

Таким образом, с помощью фемтоспектроскопии в настоящее время становится возможным изучать и свойства активированного комплекса.

В конце XX века группа ученых (Австрия, Канада) провела опыты с разрешением в аттосекунды. Они облучали неон видимым или ближним инфракрасным светом (650 нм) длительностью около 7 фс. Под воздействием лазера атомы газа ионизировались, на короткое время выбивался электрон и при возвращении его в прежнее положение генерировалось УФ или мягкое рентгеновское излучение. Взаимодействие иона и электрона (испускание УФ и рентгеновских лучей) длилось 650 ас. Отметим, что за 3 ас свет проходит расстояние в 1 нанометр. Пока это скорее перспектива изучения процессов с таким временным разрешением, но дальнейшее развитие аттосекундной спектроскопии обе-

щает возможность следить за перемещением электронов в молекулах.

## Глава 9. Мономолекулярные реакции.

### Параграф 1. Отличительные особенности.

Интересный класс реакций представляют собой мономолекулярные превращения, кинетика которых описывается первым порядком, а для их протекания соударения двух молекул формально не требуются. Примерами таких реакций являются: изомеризация бутена и циклопропана, реакция внутримолекулярного переноса атома  $C$ :  $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$ , внутримолекулярный перенос водорода, разложение диэтилового эфира.

При обсуждении кинетики таких реакций возникает ряд вопросов, связанных с особенностями этих процессов.

- 1. Откуда молекула может приобрести энергию активации,  $E$ , значение которой для подобного типа превращений может достигать десятков и сотен кДж/моль.

- 2.  $E$  при высоких  $p$  больше (на 50 и более кДж/моль), чем при низких.

- 3. Константа скорости зависит от  $p$ . В качестве примера приведем данные Хиншельвуда по разложению диэтилового эфира при 777К (рис. 1). В теории активированного комплекса есть зависимость константы от давления, но при образовании активных состояний в мономолекулярной реакции трудно предполагать существенное изменение объема, способное количественно описать данные опытов.

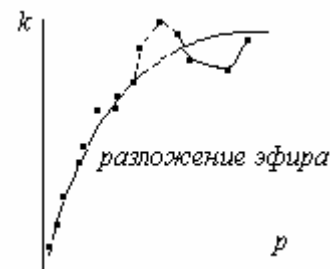


рис. 1

- 4. При разложении эфира в координатах  $1/k$  от  $1/p$  получаем прямолинейную зависимость, а для цис-транс изомеризация бутена-2 или в реакции  $\text{транс-}C_2H_2D_2 \rightarrow \text{цис-}C_2H_2D_2$  при 794К - криволинейную. (рис. 2).

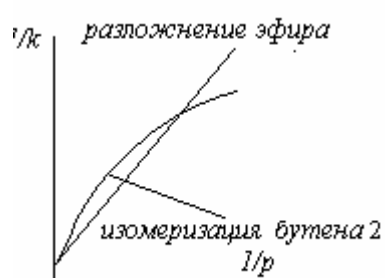


рис. 2

- 5. Добавление инертного газа, снижающее



концентрацию реагирующих веществ, напротив, увеличивает скорость процесса и константу скорости.

- 6. При высоких давлениях реакция идет по первому порядку, а при низких по 2-му, при понижении давления иногда снова по первому. На рис. 3 приведены результаты для разложения диметилового эфира при 700°C.
- 7. Другой интересный опытный факт был обнаружен при анализе 100 мономолекулярных реакций (рис. 4): у 60 значение  $k_0$  составляет  $10^{12}$ - $10^{14}$  с<sup>-1</sup>, что соответствует периоду колебания.

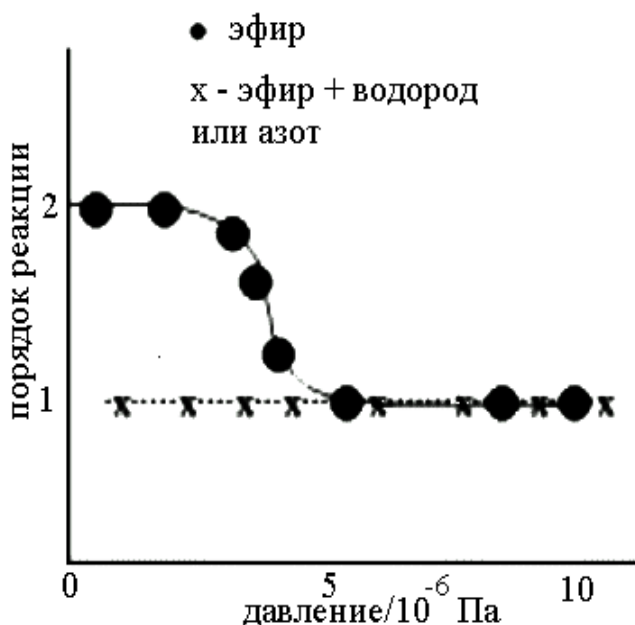


рис. 3

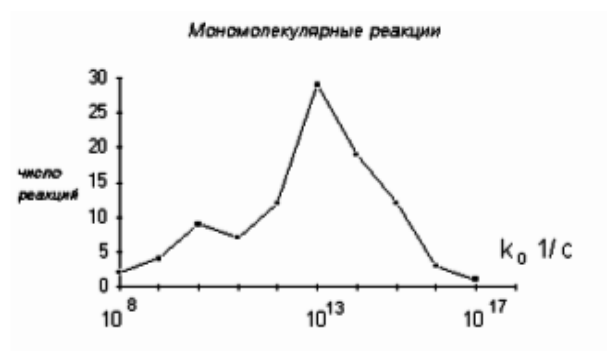


рис. 4

Таким образом, выше перечислено семь опытных фактов, требующих теоретического обоснования. С помощью модели активных соударений можно объяснить лишь соответствие кинетики процесса закономерностям, характерным для реакций второго порядка.

### Применение ТАК для кинетического описания реакций.

Теория активированного комплекса вообще не может объяснить протекание реакции по первому порядку, но дает правильный порядок величины  $k_0$ . Рассмотрим в этой связи реакцию, протекающую по схеме:  $A \leftrightarrow A^\ddagger \rightarrow P$ . Считая, что суммы по состояниям реагирующей молекулы и активированного ком-

плекса примерно равны, для константы скорости мономолекулярной реакции

можно записать:  $k = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{Q_n^\ddagger Q_{вр}^\ddagger Q_\kappa^\ddagger}{Q_{A_n} Q_{A_{вр}} Q_{A_\kappa}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$  и, т.к. в

АК на одно колебание меньше,  $k = \frac{kT}{h} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . При  $h\nu \ll kT$

после разложения экспоненты в ряд получим  $k = \nu \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . Значение  $\nu (k_0)$

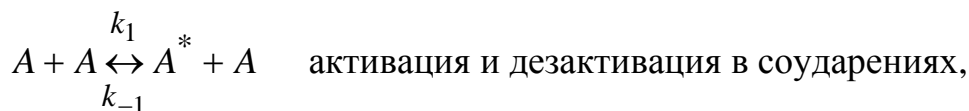
обычно равно  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . При  $h\nu \gg kT$  очевидно, что  $\exp(h\nu/kT) \approx 0$  и

$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . Величина  $kT/h$  при 500К примерно равна  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Т.е. ТАК

дает правильный порядок  $k_0$ , но не объясняет остальные факты. И непонятно откуда берется энергия активации.

## **Параграф 2 Ранние теории**

Первая попытка объяснить природу этого явления была предпринята в 1919 г. Перреном, считавшим, что происходит возбуждение видимым светом. Но гипотеза не объясняла другие факты и, кроме того, уже в 1920 г Лэнгмюр показал, что многие реакции протекают с сопоставимой скоростью и без облучения светом. Кроме того, некоторые превращающиеся молекулы не поглощают в видимой области спектра. Т.е. активация светом возможна, но это не единственное объяснение. Следующей была модель Кристиансена и Крамерса (1921 г.). Ими была предложена следующая схема:



Поскольку считается, что обладающие избытком энергии молекулы быстро вступают в реакцию, т.е. концентрации их малы, то стадия превращения активной молекулы  $A$  в продукты будет лимитирующей и можно применить

квазистационарное приближение для расчета концентраций активных частиц:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A].$$

Тем самым, становится понятным, как при взаимодействии, кинетика которого подчиняется первому порядку, происходит активация молекул. Однако остались без объяснения другие опытные данные. Кроме того, большая часть подобных реакций эндотермичны и их продукты не могут иметь повышенную энергию. Инертные газы в этой схеме - участники стадии потери энергии продуктом и должны уменьшать скорость реакции, что также не соответствует опытным данным.

### Схема Линдемана-Кристиансена.

Более совершенной является схема Линдемана (1922 г) и несколько ранее рассмотренная в диссертации Кристиансена (1921 г). Предполагаются следующие стадии:

(1) $A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M$	Активация молекул в соударениях, причем $M$ может быть исходной молекулой, продуктом или любой примесью (стенкой). Константа скорости считается по ТАС.
(2) $A^* + M \xrightarrow{k_{-1}} A + M$	Деактивация, в каждом ударе теряется весь избыток $E$ по сравнению с равновесным (гипотеза сильных соударений). $k_{-1}$ есть число соударений. $E$ активации здесь не требуется.
(3) $A^* \xrightarrow{k_2} \sum P$	Активное состояние существует некоторое время, после чего оно превращается. $E$ активации здесь не требуется, т.е. $k_2$ не зависит от энергии активной молекулы.

Задержка во времени существования активной частицы понятна, например, если рассмотрим распад  $C_2H_6$  на два радикала  $CH_3$ . При соударении возбуждаются связи  $C-H$ , а разрывается связь  $C-C$ , а для перераспределения энергии необходимо время (несколько колебаний).

Аналогично схеме Кристиансена и Крамерса предполагается квазистационарность по активным молекулам исходного вещества (считается, что константа скорости стадии получения продукта из  $A^*$  должна быть самой малой):

$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0$ . Отсюда  $[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$  и скорость

реакции:  $r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1k_2[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$ . Мономолекулярная константа скорости

равна  $k_{\text{моно}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + \cancel{k_2/[M]}}$  или  $\frac{1}{k_{\text{моно}}} = \frac{k_{-1}}{k_1k_2} + \frac{1}{k_1[M]}$ , что соответствует

прямой линии. Аналогичный вывод получится, если в качестве  $M$  рассматривать вторую молекулу вещества  $A$ . Обычно  $[M]$  заменяют на величину давления.

Из полученных выражений видно, что константа скорости мономолекулярной реакции будет расти с ростом давления. Понятно также, что инертный газ, выступая в роли частицы  $M$ , может ускорять реакцию.

Рассмотренная схема объясняет и смену порядка при изменении давления. При больших давлениях:  $k_{-1}[M] \gg k_2$  и  $r \approx \frac{k_1k_2[A]}{k_{-1}} = k_{\infty}[A]$  - реакция

идет по первому порядку,  $k_{\infty} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$ . А при малых значениях  $[M]$  получим

$k_{-1}[M] \ll k_2$  и  $r \approx k_1[A][M]$ , т.е. будет 2-ой порядок. При этом  $k_{\text{моно}} = k_1 = k_{\text{бимол}}$

При очень малых концентрациях исходного вещества или для реакций изомеризации можно принять концентрацию  $M$  постоянной и кинетика снова будет подчиняться закономерностям первого порядка.

Таким образом, схема Линдемманна качественно объясняет ряд экспериментальных фактов, но как объяснить опытные данные для превращения бутена-2. Остается неясной разница в значениях  $E$  активации при больших и малых значениях  $p$ . И в количественных оценках она не согласуется с опытами.

Прежде всего, попробуем оценить порядок величины  $k_2$ . При больших значениях  $p$  опытная величина константы скорости будет стремиться к пределу:

$k_{\text{моно}} = k_{\infty} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$ . Т.е.  $k_2 = \frac{k_{\infty}k_{-1}}{k_1}$ . В соответствии с предположениями, сде-

ланными при выводе уравнений, по ГАС:  $k_1 = Z_{01} e^{-\frac{E_{\text{ГАС}}}{RT}}$ , а  $k_{-1} = Z_{0-1} \approx Z_{01}$ , и  $k_{\infty} = A_{\infty} e^{-\frac{E_{\infty}}{RT}}$ . Энергия активации не должна зависеть от давления и  $k_2 \approx A_{\infty}$ , а для большинства превращений, как мы видели,  $A_{\infty} \approx 10^{12-14} \text{ с}^{-1}$ . Для реакции первого порядка обратная величина константы скорости имеет смысл среднего времени жизни молекул, т.е. время жизни  $A^*$  соответствует периоду одного колебания и схема Линдемманна не подтверждает одно из основных предположений - задержку во времени для  $A^*$ .

Посмотрим теперь, согласуется ли с опытом теоретическая величина  $p_{1/2}$  — т.е. давление, при котором константа скорости равна половине максимального значения в пределе высоких давлений. Эффективная константа,  $k_{\text{моно}}$ :

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

трации  $M$  ее значение уменьшается. Наглядно это видно на примере отношения величины эффективной константы скорости к ее предельному значению:

$$\frac{k_{\text{моно}}}{k_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}[M]}}. \text{ Вводят понятие давления } p_{1/2}, \text{ при котором значение } k_{\text{моно}}$$

равно  $1/2 k_{\infty}$ . При замене концентрации  $[M]$  полным давлением (при этом в выражении для константы появится  $RT$ ) с учетом полученного ранее выражения

$$\text{для } k_{\infty} \text{ имеем: } p_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{k_{\infty}}{k_1}.$$

### Примечания.

- Не совсем правильно говорить о том, что при давлении, равном  $p_{1/2}$ , происходит смена порядка. Второй и первый порядки являются крайними случаями при очень малых и очень больших давлениях. Первый порядок будет наблюдаться также и давлении, равном  $p_{1/2}$ .

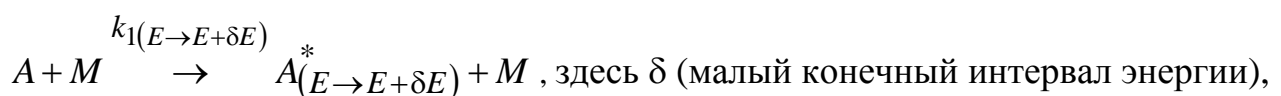
- Отсюда очевидно, что использование в модели Линдемманна на стадии активации в качестве частицы, передающей энергию, только вещества  $A$  не позволяет провести замену концентрации в выражении для константы скорости мономолекулярного превращения на общее давление (при значительных степенях превращения или в присутствии инертного газа давление вещества  $A$  существенно меньше общего давления). Если же считать стадию активации исходной частицы, протекающей с участием и других молекул, в том числе и при взаимодействии со стенками реактора, то такой переход будет достаточно строгим. Некоторая не строгость связана с тем, что величина  $k_1$  зависит от природы  $M$ , но это не даст заметной ошибки.

Для изомеризации цис-бутена-2 в транс-форму при больших давлениях и  $469^\circ\text{C}$  была получена предельная величина константы скорости  $1,9 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , а  $E$  активации составляла  $262,8 \text{ кДж/моль}$ . Для расчета по ТАС диаметр соударения брали равным  $5 \text{ \AA}$ , величину  $k_1$  вычисляли по формуле:  $k_1 = 7,66 \cdot 10^6 e^{-262800/RT} \text{ с}$  размерностью  $1/\text{мм.рт.ст.}$ . Расчетное значение  $p_{1/2}$  составило  $9 \cdot 10^6 \text{ мм.рт.ст.}$ , а опытное  $0,04 \text{ мм.рт.ст.}$ . Расхождение составило более 8-и порядков. Поскольку молекула бутена 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: поправка Хиншельвуда (1927 г.).

Поправка Хиншельвуда.

Схема реакции по модели Линдемманна-Хиншельвуда имеет вид:



а не  $d. A^*(E \rightarrow E + \delta E) + M \xrightarrow{k_{-1}} A + M$  и  $A_E^* \xrightarrow{k_2} \sum P$ . Предполагается случайное рас-

пределение энергии, энергия активной молекулы колеблется в небольшом интервале и  $k_1$  зависит от ее величины. В соударениях передается несколько  $kT$  (сильные соударения). Это позволяет использовать статистическую термодинамику.

Доля молекул с произвольным распределением энергии по  $s$  степеням

свободы:  $\frac{dN}{N} = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \left(\frac{\delta\varepsilon}{kT}\right)$ . А предполагая равновесие в процессе

активация - дезактивация, можно считать, что она равна  $\frac{dN}{N} = \frac{\delta k_1(\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \delta\varepsilon)}{k_{-1}}$ .

Приравняем эти два выражения, считая при больших  $E$  малым интервал, в который возбуждается молекула, и заменив  $\delta k_1(\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \delta\varepsilon)$  на  $dk_1(\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \delta\varepsilon)$ . Затем проинтегрируем по изменению энергии:

$\frac{k_1}{k_{-1}} = \int_{E_{TAC}}^{\infty} \frac{dk_1}{k_{-1}} = \int_{E_{TAC}}^{\infty} \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{dE}{RT}\right)$ . Здесь была допущена некото-

рая вольность: приращение заменили дифференциалом, но, поскольку  $E$  велика и энергетических уровней много, то их распределение можно считать непрерывной функцией. Заменив переменную экспонентой и интегрируя по частям,

имеем:  $\frac{k_1}{k_{-1}} = \left[ \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_{TAC}}{RT}\right)^{s-1} + \frac{1}{(s-2)!} \left(\frac{E_{TAC}}{RT}\right)^{s-2} + \dots \right] e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$ . Для упроще-

ния положим, что  $E_{TAC} \gg (s-1)RT$ , что не строго (при  $s = 10$  и  $700\text{K}$  значение  $(s-1)RT \approx 50\text{кДж/моль}$ , что уже не так уж пренебрежимо мало по сравнению с величиной энергии активации). Пренебрежем всеми членами ряда кроме первого

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

константы скорости активации:  $k_1 = \frac{Z_{o1}}{(s-1)!} \left(\frac{E_{TAC}}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$ . Отличие этого

выражения от аналогичного полученному в ТАС определяется величиной

$\frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{E_{TAC}}{RT} \right)^{s-1}$ , которая уже при небольших значениях  $s$  может быть велика.

Константа скорости в пределе больших давлений будет вычисляться по формуле:

$$k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{k_2}{(s-1)!} \left( \frac{E_{TAC}}{RT} \right)^{s-1} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}.$$

Продифференцировав  $\ln k$  легко получить выражение, характеризующее связь двух значений  $E$ : при низких давлении

ниях ( $k_{моно} = k_1 = k_{бимол}$ ),  $E_{бимол} = E_{TAC} - \left( s - \frac{3}{2} \right) RT$ , а при высоких

$E_{\infty} = E_{TAC} - (s-1)RT$ . Разница между величиной опытной  $E$  активации и соот-

ветствующими значениями  $E$  по модели Линдемманна-Хиншельвуда может быть

достаточно большой, а между  $E$  активации при больших и малых  $p$  не столь ве-

лика ( $RT/2$ ). Но в опытах разница в значениях  $E$  при малых и высоких давлении

ях может быть порядка 50 кДж/моль.

Различие значений энергии активации при высоком и низком давлении в системе следует и из рассмотрения превращения методом статистической термодинамики (Ландау). Константа скорости распада сложной молекулы (трактуемой как макроскопическая система) в таком случае имеет вид:

$$k(E) = A \frac{\exp[(F - E)/RT + S/R]}{\exp[(S - S^*)/R] + A/Z_0 N},$$

где  $A$  – величина порядка периода колебания,

$F$  – свободная энергия активной молекулы при тепловом равновесии при задан-

ном значении  $T$ ,  $E$  – энергия моля активных молекул,  $S$  – энтропия при статисти-

ческом равновесии,  $S^*$  – энтропия активной молекулы, в которой часть энер-

гии (энергия активации,  $E_0$ ) сосредоточена на небольшом числе степеней сво-

боды,  $Z_0$  – частота соударений,  $N$  – число молекул. Полагалось, что основная

роль в превращении принадлежит молекулам, энергия которых соответствует

максимальному значению  $k(E)$ . На основании анализа соотношения слагаемых в

знаменателе ( $Z_0$  зависит от давления) был сделан вывод, что при высоких дав-

лениях энергия превращающихся молекул превышает энергию активации,  $E_0$ ,

на величину, равную средней энергии молекул, а при низких превращаются мо-



лекулы, имеющие энергию, равную  $E_0$ . Но этот результат является качественным, поскольку в опытах значения энергии активации различаются на большую, чем средняя энергия молекул, величину.

Возвращаясь к модели Хиншельвуда, отметим, что вывод проведен при произвольном распределении энергии по степеням свободы. Однако понятно, что оно должно происходить определенным образом. Если рассчитать вероятность распределения по конкретным степеням свободы, то иногда получается значение, равное или близкое обратной величине поправки Хиншельвуда. Кроме того, введение поправки Хиншельвуда увеличивает долю активных соударений, и при больших значениях  $s$  результат будет противоречить гипотезе статистического равновесия.

Посмотрим, как поправка Хиншельвуда улучшила модель Линдемманна. Мы видели, что в последней расчет константы скорости превращения активных молекул не давала задержки по времени. По Хиншельвуду вычисление значения  $k_2$  ( $k_2 = (k_\infty k_{-1})/k_1$ ) при больших  $p$  и значениях  $k_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $E/RT = 40$  и  $s = 1$  дает величину  $\approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . При  $s$ , равном 5 и 10, получим соответственно  $10^{9,5}$  и  $10^{6,5} \text{ с}^{-1}$ , что уже говорит о достаточном для перераспределения энергии времени жизни активной молекулы. Модель дает разницу в энергиях активации при малых и больших давлениях, но не всегда разница соответствует опыту.

Теперь посмотрим, как описываются экспериментальные данные по зависимости эффективной константы скорости от давления, и какая величина получается для  $p_{1/2}$ . Зависимость 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 интервале изменения концентраций при разложении диэтилового эфира действительно ложатся на прямую. Но для цис - транс изомеризации бутена-2 прямолинейный участок очень узок. Это первое несогласование опыта и модели.

Во-вторых, хорошее совпадение значений  $p_{1/2}$  получается при  $s$ , равном 18, а в молекуле бутена-2 их 30. А для разложения озона согласование с опытом достигается при  $s = 9$ , а для разложения  $N_2O_5$  при  $s = 19$ , что больше числа колебаний в молекулах.

Кроме того, модель Хиншельвуда не дает строгих правил выбора числа степеней свободы  $s$ , не учитывает необходимость определенного распределения энергии по степеням свободы. Все это делает ее на современном этапе ценной только в одном отношении – вводится зависимость константы скорости первой стадии от энергии молекул.

Из формулы  $\frac{1}{k_{\text{моно}}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [M]}$  очевидно, что увеличение  $k_1$  не будет

менять наклон прямой. Если считать  $k_1$  и  $k_{-1}$  постоянными при изменении давления, то для правильного описания опытных данных значение  $k_2$  должно зависеть от давления, т.е. необходимо найти достаточно очевидную зависимость константы распада активных частиц  $k_2$  от энергии активной частицы. Ясно, что чем больше энергия активной молекулы превышает пороговое значение, тем быстрее она должна распадаться. А с повышением давления увеличивается число соударений и, очевидно, энергия активных частиц, т.е.  $k_2$  должна расти.

Это было сделано в последующих теоретических моделях.

### **Параграф 3. Теория РРКМ. Практические расчеты.**

Последующие теоретические модели объяснения кинетики мономолекулярных реакций использовали схему Линдемана-Хиншельвуда, но включали зависимость константы скорости распада активной молекулы от энергии.

Модели Райса и Рамспергера, а также и Касселя, (1927-32 гг) основаны на предположении, что превращение активной молекулы происходит после сосредоточения энергии, равной или превышающей энергию активации, в определенной части молекулы. В расчетах по модели Райса и Рамспергера использовали классическую статистическую механику, а Кассель развивал и квантовый

подход к описанию свойств системы. Полагалось, что активная молекула и состояние, приводящее к ее распаду, имеют одинаковое число осцилляторов с одинаковой (что физически не оправдано) частотой. Следует отметить, что теория активированного комплекса в то время еще не была сформулирована. Однако основным недостатком моделей является то, что подбор параметров (число осцилляторов и сосредоточенных на них квантах энергии), определялся совпадением опыта и расчета.

В модели Слэтера (1939 г) молекула рассматривается как набор гармонических осцилляторов с известными значениями частоты и амплитуды. Полагается, что определенная координата (некая совокупность связей и/или углов между ними) в процессе внутримолекулярных движений достигает критического увеличения, ведущего к распаду активной молекулы. Константа скорости этой стадии рассчитывается как частота достижения критического значения такой координаты. Однако модель достаточно искусственна.

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

Схема мономолекулярной реакции (рис. 5) во многом аналогична модели Линдемманна — Хиншельвуда, но добавлена стадия, учитывающая перераспределения энергии в активной молекуле, ( $A^*$ ), т.е. рассматривается образование и распад

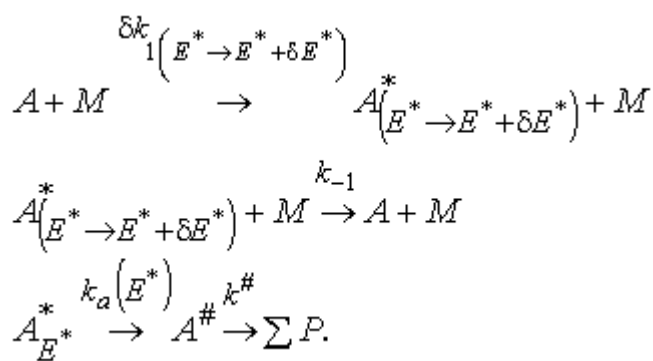


рис. 5

АК ( $A^\ddagger$ ), в котором должны быть согласованы и фазы колебаний.  $A^*$  имеет определенное время жизни, за которое все эти процессы перераспределения энергии должны успеть произойти.

Для использования аппарата статистической термодинамики нужно, чтобы время жизни  $A^*$  было случайной величиной, чего нет в схеме Хиншельвуда.  $A^\ddagger$  существует на вершине барьера и не ста

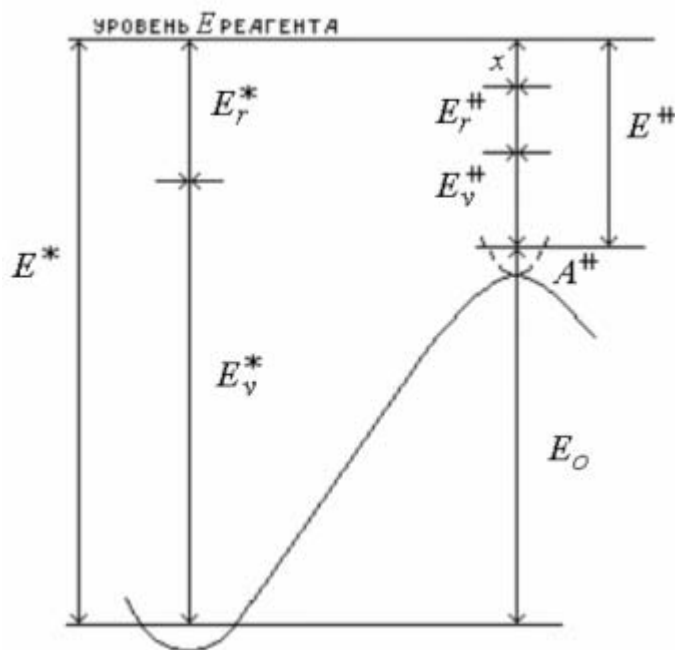


рис. 6

билен при движении в любом направлении. У него отсутствует определенное время жизни, и он распадается со скоростью его образования. Возможно существование нескольких активированных комплексов - критических конфигураций молекулы, отличающихся квантовыми числами. Расчет ведется с учетом числа состояний с различным распределением энергии. (Энергетическая диаграмма рассматриваемого процесса приведена на рис. 6).

Отсюда понятно, что важна только та ее часть, которая может перераспределяться. Энергии нулевых колебательных уровней и поступательная (анализируется состояние молекулы до следующего соударения) энергия фиксированы. Колебательная же, кроме фиксированной нулевой, может свободно перераспределяться и поэтому обозначается как текущая. Вращения делят на два типа. Адиабатические вращения, в которых набор квантовых чисел не меняется, и которые не обмениваются энергией, в простом приближении не влияют на скорость реакции. В неадиабатических вращениях квантовые числа изменяются, и эти степени свободы влияют на скорость процесса. При соударениях молекулы приобретают энергию  $E^*$ , превышающую значение  $E_o$ , и включающую текущие колебательную и вращательную составляющие.

Полная текущая энергия  $A^\#$  включает энергию движения по координате реакции ( $E_{x \equiv x}$ ) и отличается от  $E^*$  на  $E_0$ . В зависимости от уровня энергии активной молекулы соотношения между разными видами энергии в  $A^\#$  могут различаться. В принципе, предел энергии  $A^*$  может быть равен бесконечности, хотя в практических расчетах достаточен учет превышения энергии над  $E_0$  на 100-150 кДж/моль. Вклад от частиц с большей энергией составляет менее 5%. И, как показали расчеты, основной вклад в константу скорости дают частицы с энергией, превышающей барьер примерно на 40 кДж/моль.

Поскольку, в соответствии с приближением квазистационарности  $A^\#$  распадается со скоростью образования, то скорость образования продукта равна скорости образования  $A^\#$ . Поэтому выражение для константы скорости по виду не отличается от полученного в схеме Линдемманна — Хиншельвуда.

Первое упрощение заключается в том, что заменяем сумму интегралом и  $\delta$  на  $d$ , т.к. уровней энергии в активной молекуле при большом значении энергии активации много и разница между ними мала:

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

щиеся к энергии у констант стадий активации и перехода активной молекулы в  $A^\#$ .

Константа скорости дезактивации ( $k_{-1}$ ) рассчитывают по ТАС (или по ее более современным представлениям) и ее полагают равной  $Z_0$  - числу всех соударений, а иногда вводят еще и коэффициент  $\lambda < 1$  (обычно  $\approx 0,5$ ), учитывающий не сильные соударения, т.е. такие, при которых молекула не теряет в первом ударе весь избыток энергии. ТАС можно использовать потому, что активные молекулы живут достаточно долго, как покажем это ниже, и рассеяние после соударения будет равновероятным по всем телесным углам. А сечения соударения можно оценить достаточно точно.

Расчет  $dk_1/k_{-1}$ , как и в ТАК, проводят в предположении статистического равновесия  $A$  и  $A^*$  через отношение сумм по состояниям  $Q$  (общая энергия сис-

темы не изменяется и  $\Delta E = 0$ ), но в последних рассматривают только вклад степеней свободы, отвечающих за процесс перераспределения энергии:

$$\frac{\delta k_1}{k_{-1}} = \frac{q^*}{q_2} = \frac{\sum g_i \exp(-E_i/kT)}{q_2} \quad E^* \rightarrow E^* + \delta E^* .$$

Здесь  $E_i$  – энергия уровня, на который возбуждается молекула при активации.

Поскольку рассматриваемый интервал энергии, приобретаемой при активации,  $\delta E^*$ , мал и значения энергии уровней в нем не сильно отличаются, то на этом интервале можем считать, что  $E_i = E^*$  и

$$\frac{\delta k_1}{k_{-1}} = \frac{q^*}{q_2} = \frac{\exp(-E^*/kT) \left( \sum_{E^* \rightarrow E^* + \delta E^*} g_i \right)}{q_2} = \frac{N^*(E^*) \exp(-E^*/kT)}{q_2} \delta E^* .$$

Здесь суммирование по квантовым состояниям  $A^*$  в малом интервале энергий заменили непрерывной функцией плотности квантовых состояний на единицу энергии,  $N^*(E^*)$ .

При больших значениях приобретаемой энергии это допустимо, т.к. при 272 кДж/моль на 1 ккал приходится  $5 \cdot 10^8$  состояний. По принципу неопределенности Гайзенберга уровни будут перекрываться. Но такое допущение не строго при малых значениях интервала энергии. Так, для молекулы  $CO_2$  при возбуждении на 41,8 кДж/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 вычислению сумм по состояниям перераспределяющихся степеней свободы исходной молекулы и плотности квантовых уровней.

Расчет  $k_a$ . Основой для этого служит уже использованное ранее допущение о квазистационарности концентрации  $A^\ddagger$ , т.е. равная вероятность поступательного движения по обоим направлениям по координате реакции, что позволяет определить  $k^\ddagger$  через скорость движения комплекса по координате. Концентрация  $A^\ddagger$ , пересекающих барьер в сторону продуктов, равна 1/2 концентрации при установившемся равновесии  $A^*$  и  $A^\ddagger$  для определенного энергетического

состояния:  $k_a(E_i)[A^*]_{стац} = k^\#(E^\#)[A^\#]_{стац}$  и  $k_a = \frac{1}{2}k^\# \left( \frac{[A^\#]}{[A^*]} \right)_{равн}$ . (В ТАК

множитель  $1/2$  не вводили, т.к. использовали скорость по направлению. А здесь  $k^\#$  выражаем через энергию и относительную скорость движения). Теперь надо учесть, что в  $A^\#$  энергия распределена между разными степенями свободы, т.е.

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

щения  $A^\#$  зависит от энергии, в первую очередь, от поступательной,  $x$ .

Расчет  $k^\#$ . Распад  $A^\#$  рассматривается как движение частицы в потенциальном ящике через некий отрезок на вершине барьера. Масса частицы берется как эффективная приведенная для всех атомов. Скорость движения частицы и время прохождения ящика равны:  $v = (2x/\mu)^{1/2}$ ,  $\tau = \delta/(2x/\mu)^{1/2}$ . Тогда

$$k^\# = 1/\tau = (2x/\mu\delta^2)^{1/2}.$$

Для расчета отношения концентраций опять используем приближение равновесия и расчет через суммы по состояниям. Отметим, что из равенства  $E^* = E^\# + E_0$  очевидно, что малые интервалы энергии будут одинаковы:  $(dE^* = dE^\#)$ , и значения экспонент в обеих суммах, выраженных через вырожденность и экспоненту от энергии, также будут одинаковыми. Для  $A^*$  также можно использовать плотность квантовых состояний. В случае  $A^\#$  это уже невозможно, т.к. для расчетов принимаем во внимание, в основном, те состояния, энергия которых превышает барьер на несколько кДж. С другой стороны, поскольку распределение энергии поступательного движения можно считать непрерывным, то и в  $A^\#$  имеем для нее непрерывную функцию. Тогда отношение концентраций, поскольку энергия системы при перераспределении между степенями свободы не меняется, будет равно отношению числа и плотности уровней:

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

Экспоненты в суммах по состояниям в этом равенстве, а также  $dE^*$  и  $dE^{\#}$ , на которые умножаются плотности квантовых уровней, сокращаются.

Распределение состояний поступательного движения определяют из квантового рассмотрения энергии движения частицы в ящике длиной  $\delta$ :

$x = n^2 h^2 / 8\mu\delta^2$ , где  $n$  — набор состояний. В интервале  $x \rightarrow x + \delta x$

$n = (8\mu\delta^2 x / h^2)^{1/2}$  и т.к.  $\delta n = (dn/dx)\delta x = N_{rc}^{\#}(x)\delta x$ , то

$N_{rc}^{\#}(x) = (dn/dx) = (2\mu\delta^2 / h^2 x)^{1/2}$ . И тогда получим формулу:

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

Отсюда следует, что чем выше энергия верхнего предела, тем больше  $k_a$ . ( $P$  растет быстрее  $N$ ).

Перед дальнейшим рассмотрением введем еще два дополнения.

- 1. Расчеты показали, что адиабатические вращения (индекс 1) тоже вносят вклад в константу скорости, правда, в основном при высоких давлениях. Это связано с тем, что при большом числе соударений приобретение избытка энергии возможно в двух или трех соударениях и избыток энергии, приобретенный молекулой, будет заметно больше величины энергетического барьера. Тогда при сохранении набора квантовых чисел, по сравнению с невозбужденной молекулой может увеличиться момент инерции  $A^{\#}$  в квантовом состоянии  $J$ : ( $I^{\#} > I_J$ ). И поскольку для вращения

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \text{ то } E_J > E^{\#}. \text{ Поэтому в первом приближении отношение}$$

соответствующих сумм по состояниям для активированного комплек-



са и исходной молекулы надо умножить на  $Q_1^\# / Q_1$ .

- 2. Следует учесть, что  $A^\#$  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 учитываем введением коэффициента  $L^\#$  — числа кинетически равнозначных путей реакции. Для циклопропана он равен произведению чисел симметрии исходной молекулы (3, 2, 2). В сущности, это учет симметрии.

Окончательно получаем выражение:  $k_a = \frac{L^\# Q_1^\#}{h Q_1 N^* (E_o + E^\#)} \sum_{E_{vr}^\#=0}^{E^+} P(E_{vr}^\#)$ , и

т.к.  $(E_o + E^\#) = E^*$ , то после разделения экспоненты в выражении для  $dk_1/k_{-1}$  на произведение двух экспонент получаем:

$$k_{\text{моно}} = \frac{L^\# Q_1^\# \exp(-E_o / kT)}{h Q_1 Q_2} \int_{E^\#=0}^{\infty} \frac{\left[ \sum_{E_{vr}^\#=0}^{E^+} P(E_{vr}^\#) \right] \exp(-E^\# / kT) dE^\#}{1 + k_a / (k_{-1} [M])}.$$

Полученные формулы являются основным результатом теории РРКМ.

**Поведение системы в предельных случаях.**

Если положим концентрацию  $M \rightarrow \infty$ , предел высоких давлений, то второе слагаемое в знаменателе под знаком интеграла стремится к нулю и выражением для константы будет:

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

меняют порядок операций — сначала вычисляют интеграл экспоненты, а потом

суммируют.  $\int_{E^\#=0}^{\infty} \exp(-E^\# / kT) dE^\# = kT \exp(-E_{vr}^\# / kT)$ . Т.к. при  $E = \infty$  верхний

предел равен 0, то результат интегрирования будет положительным. Тогда

$$k_{\infty} = \frac{L^{\#} Q_1^{\#} \exp(-E_o/kT)}{h Q_1 Q_2} kT * \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{\infty} P(E_{vr}^{\#}) \exp(-E_{vr}^{\#}/kT). \text{ Понятно, что подчерк-$$

нутая сумма есть статистическая сумма по состояниям активных колебаний и

$$\text{вращений } A^{\#}. \text{ Тогда } k_{\infty} = \frac{L^{\#} q_1^{\#} q_2^{\#} \exp(-E_o/kT)}{h q_1 q_2} kT = L^{\#} \frac{kT}{h} \frac{q^{\#}}{q} \exp(-E_o/kT).$$

Здесь  $Q^{\#}$  и  $Q$  - суммы по состояниям всех колебательных (кроме нулевых уровней) и вращательных степеней свободы. С учетом различий в суммах по состояниям в ТАК и РРКМ (в РРКМ учитывают только вращения и колебания, несколько отличается и  $E_o$ ) 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.

При низких давлениях  $r = k_{\text{бимол}}[A][M]$ , константу скорости можно выразить как обычно в формальной кинетике:

$$k_{\text{моно}} = \frac{1}{[A]} \left( - \frac{d[A]}{dt} \right) = \int_{E^*=E_o}^{\infty} \frac{k_a dk_1 / k_{-1}}{1 + k_a / (k_{-1}[M])} = \int_{E^*=E_o}^{\infty} \frac{k_a dk_1 [M]}{k_{-1}[M] + k_a} \text{ и при } [M] \rightarrow 0$$

$$k_{\text{моно}} = \int_{E^*=E_o}^{\infty} dk_1 [M], \text{ т.е. } k_{\text{бимол}} = \int_{E^*=E_o}^{\infty} dk_1, \text{ т.к. } k_{\text{бимол}}[M] = k_{\text{моно}}. \text{ Этот результат}$$

означает, что при низких давлениях реагируют все активные молекулы (скорость реакции определяется скоростью активации), и опытная энергия активации будет меньше, чем при высоких давлениях. Если вспомнить основное положение теории, и следствия рассмотрения квазистационарности по промежуточному продукту для схемы последовательной двух стадийной реакции с обратимостью на первой стадии при малой скорости второй стадии из формальной кинетики, то можем скорость активации считать примерно равной скорости

деактивации. И тогда, т.к.  $\frac{k_1}{k_{-1}} = K^*$ ,  $k_{\text{бимол}} = \frac{Q_2^*}{Q_2} k_{-1} e^{-\Delta E/RT}$ . При этом мы

учитываем только колебания и не адиабатические вращения. Если выбрать за начало отсчета энергию основного состояния исходных молекул, то получим

$$k_{\text{бимол}} = \frac{Q_2^*}{Q_2} k_{-1} e^{-\frac{E_0}{kT}}, \text{ а } \frac{Q_2^*}{Q_2} \gg 1, \text{ т.к. сумма по состояниям } A^* \text{ больше суммы для}$$

A (с ростом энергии растет плотность уровней и вырожденность больше).

Т.е. это отношение сумм, в сущности, является аналогом по-

правки  $\left(\frac{E_0}{kT}\right)^{s-1} / (s-1)!$  Хиншельвуда.

Расчеты вклада в суммарную величину константы скорости мономолекулярной реакции величины,

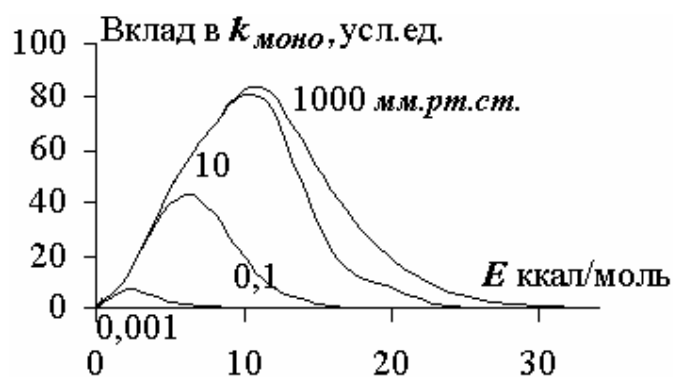


рис. 7

соответствующей определенному интервалу энергии подтверждают сделанные заключения. На рис. 7 приведены результаты, полученные для изомеризации 1,1-дихлоциклопропана при 697,6 К. Ноль энергии соответствует вершине барьера. Видно, что малых значениях  $p$  наибольший вклад дают молекулы, обладающие меньшей, чем при высоких давлениях, энергией. Расчеты показали, что при давлениях  $10^{-5}$  мм.рт.ст. энергия активации составляет 203,3 кДж/моль, а при 1000 тор — 241,4 кДж/моль. Рассчитанные величины близки к полученным в опытах. Это подтверждает сделанные ранее качественные соображения о различии в значениях энергии превращающихся молекул при больших и малых значениях давления.

Почему растет константа  $k_a$  с ростом энергии активации, можно понять из анализа формулы, по которой она рассчитывается:

$$k_a = \frac{L^{\#} Q_1^{\#}}{h Q_1 N^* (E_0 + E^{\#})} \sum_{E_{vr}^{\#}=0}^{E^{\#}} P(E_{vr}^{\#}). \text{ В формулу входят число уровней в активи-}$$

рованном комплексе и плотность уровней колебательной и вращательной энергии в активной молекуле.

Обе величины увеличиваются с ростом избытка энергии по отношению к величине активационного барьера. Однако расчет для изомеризации 1,1-дихлорциклопропана при 697,6К показал, что  $\sum P(E_v^\#)$  растет быстрее, чем  $N^*(E^*)$  (рис. 8). Вклад вращательных уровней, число которых зна-

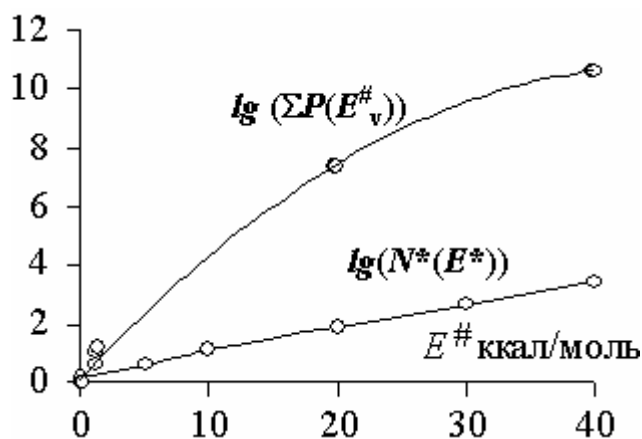


рис. 8

чительно меньше, чем число колебательных уровней, только увеличит эту разницу. Особенно быстро растет абсолютное значение числа уровней и их число на единицу энергии, как колебательных, так и вращательных, при малых значениях энергии.

Расчет значения константы  $k_a$  показал, что действительно наблюдается ее рост с увеличением разницы между энергией частиц активированного комплекса и высотой барьера ( $E^\#$ ) (рис. 9). Очевидно также, что актив-

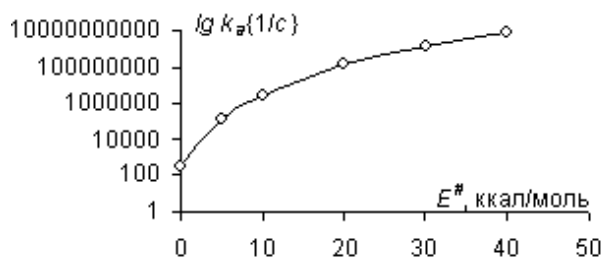


рис. 9

ные молекулы живут достаточно долго, рассеиваются под разными углами, что оправдывает применение ТАС

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

Теперь можем объяснить график  $1/k_{\text{моно}}$  от  $1/p$

(рис. 10). Рассмотрим  $\frac{1}{k_{\text{моно}}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{[M]}$ .

При больших значениях давления будет велико значение  $k_a$  и добавка к значениям, лежащим на прямой, мала. При малых  $p$  мала  $k_a$  и добавка больше. Пунктир — расчет при значении  $k_a$  в пределе малых значений  $p$ .

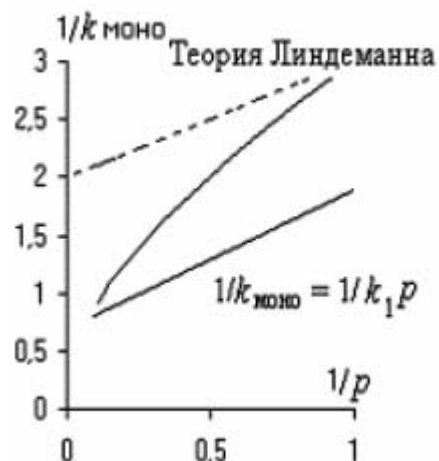


рис. 10

Подведем итог допущений 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 на стадии дезактивации, что предполагает передачу в каждом ударе энергии много больше  $kT$ . Обычно молекулы при соударениях передают  $\approx 20$  кДж/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 энергии. С привлечением принципа микрообратимости утверждается, что потоки молекул в противоположных направлениях не зависят друг от друга и молекулы входят в область АК равновесно. Были проведены и неравновесные расчеты. Показано, что при  $E_0 > 10RT$  приближение не дает большой ошибки: при  $E_0 \approx 5RT$  ошибка составляла 8%.
- 4. Случайное время жизни активной молекулы до мономолекулярного превращения в  $A^\#$ . Это нужно для того, чтобы переход  $A^*$  в  $A^\#$  можно было рассматривать статистически. Анализ опытов показал, что приближение

хорошо выполняется за исключением 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. Очевидно, что это приближение достаточно обосновано при большом числе состояний и применимо для расчета при значениях энергии активации несколько сотен кДж/моль (см. ниже).

### Практические расчеты по теории РРKM

Для этого 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 в 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:

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

уровней с энергией от 0 до  $E_{vr}$ . Так как вращательных уровней меньше, чем колебательных, то записывают их число как  $W_r(E_{vr} - E_v)$  для вращений с энергией от  $E_v$  до  $E_{vr}$ . Расчеты показали, что при  $E$  выше 1200 Дж/моль (при комнатной температуре энергия трех вращений 3600 Дж/моль) число вращательных состояний достаточно хорошо (в пределах ошибки 2%) определяется формулой классических ротаторов:

$$W(E_r) = \left( \frac{8\pi^2 I_A}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_B}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_C}{h^2} \right)^{1/2} E_v^{3/2}.$$

Предполагается, что числа симметрии входят в коэффициент  $L^\#$ . Для  $CH_3Cl$  при  $E=2400$  Дж/моль число уровней примерно равно 7000. Не строгость метода заключается в приближении жестких ротаторов и свободного вращения.

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

вании классического приближения формула дает большую ошибку при малых значениях энергии. Строго число колебательных уровней "просто" рассчитать перебором энергии всех состояний.

Для примера рассмотрим молекулу  $SO_2$ . Частоты колебаний равны 1361, 1151 и  $524\text{см}^{-1}$ . В единицах энергии это соответствует 16,28, 13,77 и 6,27кДж/моль. Возьмем для примера возбуждение на 41,84кДж/моль (10ккал) сверх основного состояния, которое будет первым уровнем. Для возбуждения 1-ого колебательного уровня ( $524\text{см}^{-1}$ ) требуется 6,27кДж/моль, 2-ого - 12,54кДж/моль, и т.д. До 41,8кДж/ моль можно возбудить 6 уровней. С учетом основного состояния получим семь уровней. Возбудим вторую частоту ( $1151\text{ см}^{-1}$ ). Здесь, последовательно возбуждая 1-ю частоту, получим еще 5 уровней и т.д. Всего, последовательно перебирая все возможные комбинаций возбуждения трех колебательных состояний, получим 25 уровней. Понятно, что с увеличением числа колебаний и энергии возбуждения это число стремительно растет. Для  $COCl_2$  при энергии 41,8 кДж/моль число уровней уже 1045, а при энергии 251кДж/моль для подобной молекулы  $CHCl_3$  число уровней составляет  $2,57 \cdot 10^8$  (это оправдывает сделанное в начале рассмотрения теории допущение о непрерывном распределении энергии по квантовым состояниям в активной молекуле). 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, что квантовый осциллятор имеет энергию  $E_v + E_z$ , где  $E_z$  - энергия нулевых колебаний. Тогда  $W(E_v) \approx \frac{(E_v + E_z)^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i}$ ,

где  $E_z = \prod_{i=1}^s \frac{1}{2} h\nu_i$ . Но формула также дает ошибку.

Наиболее точным приближением является формула Виттена-Рабиновича:

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

Здесь учитывают только некоторую долю энергии нулевых колебаний,  $a$ . Для ее расчета вычисляют среднюю частоту и средний квадрат частоты, также используют функцию связи  $a$  и энергии:

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

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

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

Для дальнейших упрощений близкие частоты группируют. Ниже приведены результаты расчета числа колебательных состояний для циклопропана, полученные разными способами.

При этом использовали группировку 21-й частоты:  $3221\text{см}^{-1} - 6$  частот,  $1478\text{см}^{-1} - 3$ ,  $1118\text{см}^{-1} - 7$ ,  $878\text{см}^{-1} - 3$ ,  $749\text{см}^{-1} - 2$ .  $E_z = 51,061\text{ккал/моль}$ .

$E_v$ , ккал/моль	Классическое приближение	Маркус-Райс	Виттен-Рабинович	Точно
10	$4 \cdot 10^{-5}$	$545 \cdot 10^2$	$7,17 \cdot 10^2$	$8,02 \cdot 10^2$
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	$3,61 \cdot 10^{15}$	$4,27 \cdot 10^{17}$	$3,56 \cdot 10^{17}$	$3,54 \cdot 10^{17}$

Таким образом, можно достаточно точно рассчитать число уровней.

Для выбора значения  $E_0$  используют соображение, что при  $p \rightarrow \infty$  уравнение для константы по РРКМ совпадает с ТАК. Т.е. опытное значение  $E_\infty$ :

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

$kT$  есть средняя энергия относительного поступательного движения. Аналогичные параметры для вращений и колебаний находят из оценки соответствующих сумм:

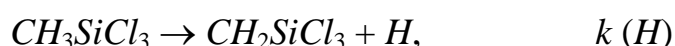
$$\langle E_v \rangle = kT^2 \frac{d \ln Q_v}{dT} \text{ и } \langle E_r \rangle = kT^2 \frac{d \ln Q_r}{dT}. \text{ Поскольку есть неопределенность в оценке сумм для АК (строение его четко не определено, кроме того, их может быть несколько), выбор энергии активации достаточно произволен.}$$

Для оценки свойств АК часто используют описанное ранее приближение ПСЭС:  $r = r_s 0,26 \ln(n)$ , где  $s$  - символ одинарной связи,  $n$  - порядок связи, но не по теории МО. Силовая постоянная валентных колебаний рассчитывается по формуле:  $F = F_s 10^{(r_s - r)/b_{i,j}}$ . Для большинства реакций  $b_{i,j}$  равно  $0,60 \pm 0,05$ .

Для деформационных и крутильных колебаний, к сожалению, 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 реакции от давления. Для изомеризации  $CH_3NC$  расчетные величины константы скорости совпадали с опытными в интервале температур 473 – 534К и значениях давления от  $10^{-3}$  до  $10^4$  мм.рт.ст.

Другой пример: в рамках теории РРКМ рассмотрено мономолекулярное разложение метилтрихлорсилана в атмосфере гелия или водорода:



На рис. 11 приведены зависимости рассчитанных значений константы скорости от давления. Сплошные кривые с точками — расчет в атмосфере  $He$ , пунктир с точками — атмосфере  $H_2$ , а пунктир с короткими штрихами — прямая через две точки при малом давлении. Реакция превращения с образованием метила самая быстрая. Гелий, как более тяжелая молекула, увеличивает константу скорости.

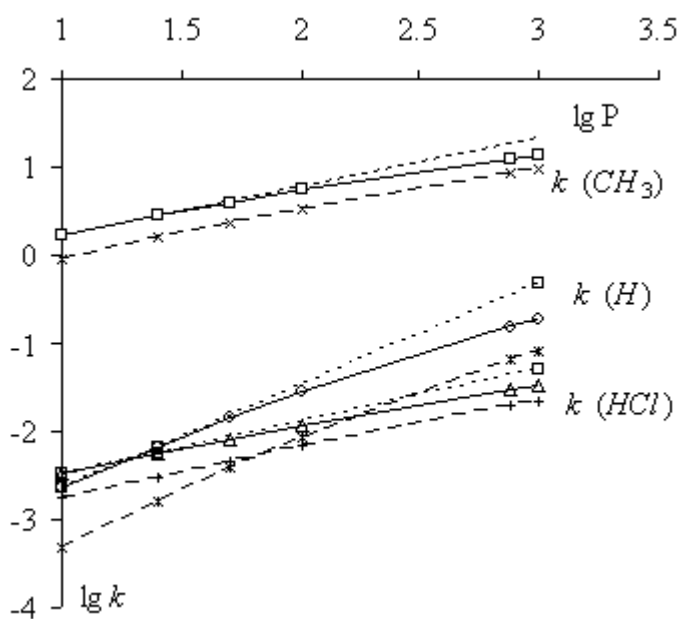


рис. 11

Результаты согласуются с энергией связей в превращающейся молекуле: в  $Si-Cl$  477кДж, а в  $Si-H$  385кДж, и определенными в опытах значениями константы скорости.

Другим примером является изомеризация 1,1-дихлорциклопропана в интервале давлений 0,1 – 100мм. рт. ст. и температурах 632,4 и 697,6К. Практически совпали опытные и расчетные значения константы скорости мономолекулярной реакции. Предел константы  $k_{\infty}$  имеет при этих температурах порядок  $10^3 c^{-1}$ .

Хорошо согласуется с опытом результат расчета по теории РРКМ с учетом всех колебаний молекулы для распада этана на два метильных радикала:

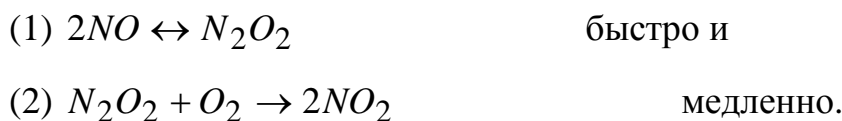
$$k = 10^{16} \exp(-360 \text{кДж.моль}/RT).$$

## Глава 10. Тримолекулярные реакции.

Как мы уже говорили, в газовой фазе тройные соударения маловероятны. Однако существуют некоторые превращения, в которых подобный механизм реализуется. Это, прежде всего, те, в которых для образования стабильных продуктов необходима передача выделяющейся энергии: рекомбинация радикалов:  $I + I + M \rightarrow I_2 + M$ ; взаимодействие радикала со стабильной молекулой,  $H + O_2 + M \rightarrow H_2O + M$ ; и ряд превращений с участием аналогичной радикалу молекулой  $NO$ , имеющей неспаренный электрон. Характерной особенностью тримолекулярных реакций при больших значениях температуры является уменьшение константы скорости с ростом  $T$  (как бы отрицательная энергия активации). Так в реакции взаимодействия  $NO$  и  $O_2$  в интервале 300-600К константа скорости уменьшается почти в 3 раза.

### Параграф 1. Схема Траутца.

Первой попыткой объяснить кинетику таких процессов была схема Траутца, предполагающая, что подобные реакции протекают в две стадии. Например, взаимодействие  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$  описывается кинетическим уравнением третьего порядка. Известно, что в твердой фазе существует димер  $N_2O_2$ , а с ростом температуры увеличивается содержание мономера ( $\Delta H_1 = -11,2$  кДж). Третий порядок можно получить, предположив следующую схему:



Тогда при равновесной первой стадии ( $[N_2O_2] = K[NO]^2$ ) скорость получения продукта будет зависеть от третьей степени концентрации:

$$d[NO_2]/dt = 2k_2K[NO]^2[O_2]. \text{ И тогда } E_{эф} = E_2 + \Delta H_1.$$

Следует отметить, что если константа равновесия уменьшается с ростом температуры, (процесс образования димера экзотермичен), то можно объяснить и аналогичное поведение константы скорости ( $E$  активации в реакции 2 мала).

Однако, не понятна рекомбинация радикалов, процесс, для протекания которого, вообще говоря, энергия активации не нужна. Кроме того, образование димера можно представить как тройное соударение. Было отмечено также, что константа скорости зависит и от природы частицы  $M$ . В таблице приведены значения этого параметра для рекомбинации атомов  $I$  при  $25^\circ\text{C}$ . Видно, что с увеличением массы и числа атомов в молекуле  $M$ , константа увеличивается.

$M$	He	Ne	Ar	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CCl}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
$k$ ( $\text{см}^6/\text{моль}^2\text{с}$ )	0,94	1,00	2,00	2,63	3,69	7,44	28,0	35,8	46,3	183

Посмотрим, как две основные теории химической кинетики могут объяснить наблюдаемые опытные факты. Напомним, что обе рассмотренные выше теории предполагают статистически равновесное распределение энергии, для которого нужны столкновения, не приводящие к реакции между молекулами. Энергия активации тримолекулярных реакций мала или просто равна нулю. Равновесное распределение поступательной энергии устанавливается благодаря тому, что частота тройных соударений ( $10^{-36} - 10^{-33}\text{см}^6/\text{с}$ ) много меньше, чем двойных ( $10^{-11} - 10^{-10}\text{см}^3/\text{с}$ ). Именно в двойных соударениях, в том числе и одинаковых молекул между собой, будет устанавливаться равновесное распределение.

### **Параграф 2. Использование ТАС.**

По ТАС число тройных соударений равно:

$$Z_{123} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2}d_{12}^2d_{23}^2\delta(kT)^{1/2} \left\{ \frac{1}{\mu_{12}^{1/2}} + \frac{1}{\mu_{23}^{1/2}} \right\} n_1n_2n_3.$$

Скорость реакции определится выражением:  $r = pZ_{123}e^{-E/RT}$ . Если принять диаметр молекулы  $3\text{\AA}$ , толщину шарового слоя  $1\text{\AA}$ , массу молекулы в среднем  $30D$ , то при  $300\text{K}$  получим

$Z = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ л}^2/\text{моль}^2\text{ с}^{-1}$ , что близко к значению предэкспоненты для некоторых реакций рекомбинации радикалов водорода, брома и йода с участием третьей частицы, взаимодействия радикала  $O$  с  $NO$  или  $NO_2$ . Но для многих взаимодей-

ствий совпадение расчетных экспериментальных данных достигается только после введения стерического множителя порядка  $10^{-7}$ , что трудно объяснить с точки зрения рассматриваемой теории (использование представления о невыгодной ориентации при ударе не может дать такой поправки).

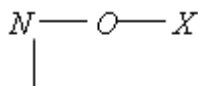
Качественно уменьшение значения  $k_0$  с ростом температуры может быть обусловлено тем, что диаметр молекул может уменьшаться с ростом температуры, что учитывается поправкой Сазерленда. В этом случае, при той же энергии взаимодействия кривая потенциала Сазерленда или ветвь притяжения потенциала Леннарда - Джонса должны быть круче, а толщина шарового слоя  $\delta$ , входящая в формулы ТАС, с ростом температуры будет меньше. Однако часто мы не умеем определять энергию взаимодействия, входящую в поправку Сазерленда.

Кроме того, следует учесть, что критерием состояния соударения является условие: энергия взаимодействия двух молекул должны быть больше  $kT$ . С ростом температуры расстояние между частицами (толщина шарового слоя) на котором будет выполняться это условие, будет уменьшаться. Однако количественных совпадений достичь трудно.

### **Параграф 3. Использование ТАК.**

Лучшее совпадение получается при использовании ТАК. Для тримолекулярной реакции константа скорости будет выражаться как

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B q_C} e^{-\Delta E_0 / RT}. \text{ Для реакции } 2NO + X_2 \rightarrow 2NOX \text{ активированный}$$



комплекс представляем в виде:  $N - O - X$ .

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{g^\#}{\prod g_i} \frac{\frac{(2\pi m^\# kT)^{3/2}}{h^3}}{\prod \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3}} \frac{\frac{\pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2}}{\sigma^\#} \left(I_A^\# I_B^\# I_C^\#\right)^{1/2}}{\prod \frac{8\pi^2 I_i kT}{\sigma_i h^2}} \frac{\prod \left(1 - e^{-\frac{h\nu^\#}{kT}}\right)^{-1}}{\prod \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}} e^{-\frac{\Delta E_o}{kT}}$$

Здесь  $g_i$  - вырожденность первого электронного уровня соответствующей молекулы и АК.

Объединим все независимые от температуры сомножители в множитель

G. Тогда  $k = G \frac{1}{T^{7/2}} \frac{\prod \left(1 - e^{-\frac{h\nu^\#}{kT}}\right)^{-1}}{\prod \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}} e^{-\frac{E_o}{kT}}$ . Понятно, что при малой энергии ак-

тивации значение константы скорости будет падать с ростом температуры. В рамках этой теории можно получить хорошее совпадение опытных и расчетных величин. В качестве примера рассмотрим взаимодействие  $NO$  и  $O_2$ .

Понятно, что при малой энергии активации значение константы скорости будет падать с ростом температуры. В рамках этой теории можно получить хорошее совпадение опытных и расчетных величин. При этом необходимо учесть возможность внутреннего вращения в активированном комплексе, сумма по состояниям которого рассчитывается по формуле:  $q = \frac{(8\pi^3 I kT)^{1/2}}{\sigma h}$ , где  $I$  - приведенный момент инерции.

Понятно, что в АК будет уже 10 колебаний, а константа скорости является функцией  $1/T^3$ . На рис. 1 представлена зависимость величины константы скорости  $10^{-9}$  ( $\text{см}^3 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) от температуры.

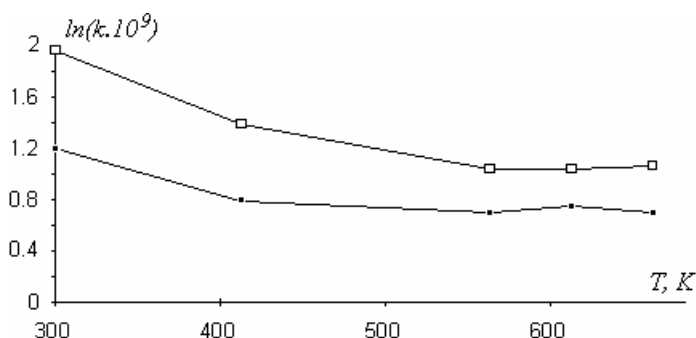


рис. 1

Верхняя кривая - опытные, а нижняя - расчетные данные. В расчетах принято значение  $E = 0,42 \text{ кДж/моль}$ .

При понижении температуры зависимость  $k$  от  $T$  должна иметь максимум. Для определения значения температуры в точке максимума продифференцируем  $k = G' \frac{1}{T^n} \exp(-E_o / RT)$  по  $T$ . Здесь пренебрегаем зависимостью колебательных сумм по состояниям от температуры и  $G'$  есть произведение  $G$  и колебательных сумм. Из условия равенства нулю производной находим, что  $T_{\text{макс}} = \frac{E_o / R}{n}$ . Если значение энергии активации будет составлять несколько кДж/моль, максимум должен наблюдаться при низких температурах: например, при  $E_o = 3 \text{ кДж/моль}$  и  $n = 7/2$  получим  $T_{\text{макс}} = 103,1 \text{ К}$ . Поэтому в опытах обычно не замечают максимума и говорят только об уменьшении константы скорости тримолекулярной реакции с ростом температуры.

## Глава 11. Реакций в растворах.

### Параграф 1. Особенности протекания реакций в растворах.

При проведении реакции в растворе, как правило, скорость процесса по сравнению с газовой фазой меняется. Ниже приведены некоторые примеры, отражающие изменение константы скорости при переходе к жидкой фазе ( $k$  - константа скорости в условиях опыта) и значения энергии активации для реакции разложения  $N_2O_5$  при  $20^\circ\text{C}$ , протекающей по первому порядку.

Условия реакции	Отношение $k/k_{\text{газ.фаза}}$	Энергия активации, кДж/моль
газовая фаза	1	102,5
в растворе нитрометана	0,81	102,5
в растворе дихлорэтана	1,7	104,2

Отметим, что  $k$  меняется существенно при практически постоянном значении энергии активации.

Второй порядок: Реакция  $CH_3Br + J \rightarrow (k = A \exp(-E/RT))$ .  $E$  в кДж/моль,  $1/C$  в л/моль,  $t$  в с.

Растворитель ( $i$ )	$A$ , с	$A_i/A_m$	$E_A$	$\exp_i/\exp_m$	$k(300)$	$k_i/k_m$
метанол ( $m$ )	$2,3 \cdot 10^{10}$	1	76,36	1	0,0011	1
вода	$1,7 \cdot 10^{10}$	0,74	76,40	0,98	0,000835	0,74
ацетон	$1,2 \cdot 10^{10}$	0,51	60,00	706	0,410	360

Объяснить это можно, скорее всего, изменением энтропии системы за счет процессов сольватации.

Но могут быть процессы, в которых более существенным является изменение энергии активации при замене растворителя. В качестве примера можно привести реакцию  $CH_3I + I^{*-} \rightarrow CH_3I^* + I^-$ . Если использовать в качестве растворителя воду, то энергия активации составит 75,7 кДж/моль, а при переходе к этанолу и к ацетону - соответственно 65,3 кДж/моль и 56,5 кДж/моль. За



счет этого константа скорости при комнатной температуре возрастет в 73 и 2700 раз. В то же время значение предэкспоненциального множителя возрастет всего лишь в шесть раз.

При переходе от газовой фазы к жидкой очевидно может меняться механизм реакции. Для газовой фазы более характерны гомолитические процессы. В жидкости, особенно в разбавленных растворах молекулы растворителя способны сольватировать молекулы реагента, что часто приводит к переходу от молекулярных или радикальных превращений к гетеролитическому распаду, в результате чего многие реакции протекают как ионные. Может меняться и лимитирующая стадия: переход из кинетической области, где скорость процесса определяется химической реакцией, в диффузионную, когда самой медленной становится диффузия частиц друг к другу. Следует учитывать и роль сольватной оболочки (клетки), препятствующей свободному перемещению молекул и ионов в объеме жидкой фазы.

На рис. 1 (реакция  $\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ; верхняя кривая – водный раствор, нижняя – газовая фаза) видно, что переход в раствор приводит к возникновению хотя и не большого, но все-таки энергетического барьера.

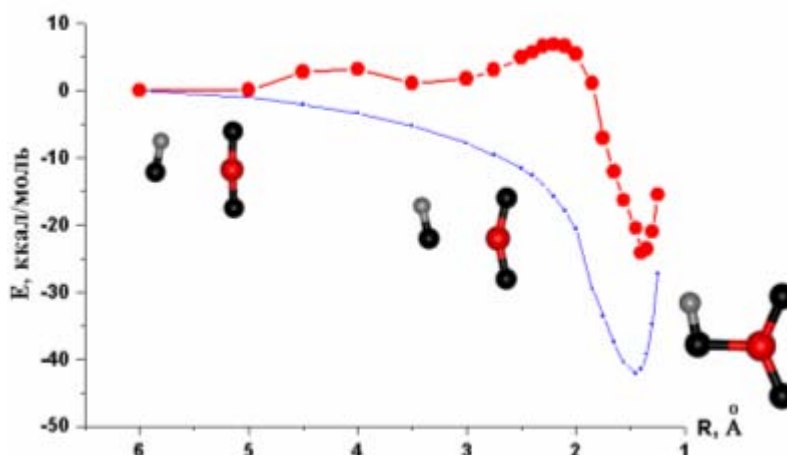


рис. 1

Это объясняется тем, что для взаимодействия частицы должны покинуть свою сольватную оболочку, что требует затраты энергии. Конечно энергия разрушения сольватной оболочки ниже, чем энергия активации реакции.

Различный вклад перечисленных выше факторов объясняет следующие экспериментальные факты: константы скорости реакций радикалов в воде заметно превышают соответствующие значения в газофазных процессах (для разложения озона при температурах около 323К переход от газовой фазы к реак-

ции в растворе  $CCl_4$  приводит к увеличению константы скорости в 30 раз и изменению порядка от 2-го к 1-му, т.к. начинает лимитировать его распад на  $O_2$  и атомарный кислород).

В растворе становится возможным протекание реакций 3-го порядка с заметной энергией активации: димеризация бензальдегида под действием цианиона в воде. Константа скорости  $k = 7,20 \cdot 10^5 \exp(-13220/RT)$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с; здесь  $E$  в кал/моль.

Для жидкого состояния остаются в силе все положения формальной кинетики: взаимодействие частиц происходит в соударениях, скорость пропорциональна их числу. Однако в уравнениях для достаточно концентрированных растворов вместо концентраций необходимо использования значения активностей веществ.

Для значительного числа бимолекулярных превращений в растворах Мельвин-Хьюз сопоставил опытные и рассчитанные по обычной формуле ТАС значения констант скорости. Оказалось, что в ряде случаев наблюдается довольно удовлетворительное совпадение - отношение констант скорости близко к единице. Но для некоторых вычисленные значения были примерно в 20 раз больше или в 10 - 13 раз меньше. Очевидно, что для последних надо учитывать дополнительную дезактивацию реагирующих молекул при соударениях с растворителем или продуктами. В ТАК для объяснения расхождений необходимо принимать во внимание энтропию сольватации.

Рассмотрим некоторые особенности жидкого состояния. Из статистической термодинамики известно, что если энергия взаимодействия между молекулами ( $U$ ) больше средней кинетической энергии относительного движения, то вещество переходит в конденсированную фазу; как правило, в химической кинетике рассматривают переход в жидкое состояние. При этом свойства вещества меняются.

Проведем некоторые сопоставления особенностей двух фаз.

Газовая фаза	Жидкая фаза
<i>Расстояние между молекулами</i>	
больше радиуса частицы	меньше радиуса частицы
<i>Объем, занятый молекулами вещества, практически равен <math>V_{\text{молек}}</math></i>	
$V_{\text{молек}} \ll V$ реактора	$V_{\text{молек}} \approx V$ жидкости
<i>свободный объем <math>V_f</math></i>	
$V_f \approx V$ реактора	$V_f \approx 0,06 - 0,15 V$ жидкости
Газовая фаза	Жидкая фаза
<i>Средняя кинетическая энергия <math>3/2 kT</math></i>	
больше $U$	меньше $U$
$U$ - потенциальная энергия взаимодействия частиц между собой	
<i>Движение частиц в объеме фазы (свободный пробег)</i>	
больше радиуса частицы	меньше радиуса частицы
частицы сталкиваются при движении в объеме, частота ударов зависит от их массы, размера, $T$	частица совершает колебания в клетке окружающих молекул, амплитуда колебаний $a \approx (V_f/N)^{1/3}$
<i>Диффузия</i>	
поступательное движение, $D = f(T^{1/2}/p)$	перескок из одной клетки в другую после нескольких десятков колебаний в клетке, $D = f(\exp(-E_D / RT))$
<i>Движение частицы</i>	
частица свободно вращается со скоростью $v_r = f(T^{1/2})$	вращение затруднено стенками клетки, скорость $v_r = f(\exp(-E_r / RT))$

За счет особенностей жидкой фазы может увеличиться число соударений, т.е. и вероятность превращения. Так для оксида азота  $N_2O_5$  в газовой фазе при концентрации 0,01М и 298К в 1 см<sup>3</sup> содержится  $6,023 \cdot 10^{18}$  молекул, претерпе-

вающих  $3 \cdot 10^{28}$  столкновения в секунду. В растворе хлороформа при тех же температуре и концентрации число соударений увеличивается до  $4,2 \cdot 10^{31}$ . Это приводит также к ускорению установления равновесного распределения Максвелла-Больцмана.

### Применение ТАС.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул в жидкости, как и в газе равна  $3/2 RT$ , т.е. скорости движения совпадают. Но в жидкости энергия взаимодействия между частицами выше кинетической энергии. Возникает упорядоченность ближнего порядка. Так, считается, что в жидкой воде образуются тетраэдры из 5 молекул воды - фрагмент упаковки молекул во льду. Но в отличие от твердого тела такие структуры, имеющие ближний порядок, не образуют упорядоченности по всему объему.

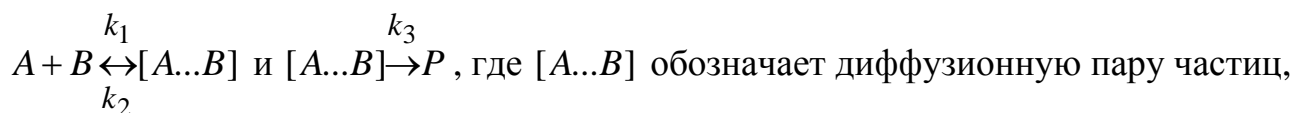
### **Параграф 2. Кинетика реакций в жидкой фазе.**

#### Клеточный эффект

Молекулы растворённого вещества совершают нерегулярные колебания с периодом  $\tau_0$  в “клетке”, образованной соседними молекулами растворителя. Поколебавшись около одного положения равновесия в течение некоторого времени  $\tau$ , частица перескакивает в соседнюю клетку, для чего она должна иметь энергию, большую некоторого порогового значения  $E$ . Связь между  $\tau$  и  $\tau_0$  выражается уравнением Френкеля:  $\tau = \tau_0 e^{-E/RT}$ . В рамках клеточной модели механизм жидкофазной реакции выглядит следующим образом: каждая из частиц скачками, следующими друг за другом через время  $\tau$ , беспорядочно перемещается в среде растворителя. В результате перемещений происходят случайные встречи частиц, то есть попадание их в одну клетку жидкости, с образованием диффузионной пары. В клетке частицы испытывают колебания с периодом  $\tau_0$ , во время которых они претерпевают соударения с молекулами растворителя и

между собой. Если за время  $\tau$  частицы не успевают прореагировать, то диффузионная пара распадается, и частицы снова расходятся. Таким образом, необходимым условием жидкофазной реакции является предварительное попадание частиц в результате диффузии в одну клетку, где частицы и реагируют в соударениях.

Рассмотрим реакцию молекул  $A$  и  $B$  в жидкой фазе, описываемую схемой:



попавших в клетку.

Время пребывания в клетке обычно составляет  $10^{-10} - 10^{-8}$  с.

Определим концентрацию диффузионной пары, основываясь на приближении квазистационарности:  $[A...B]_c = \frac{k_1[A...B]}{k_2 + k_3}$ . Тогда скорость превращения

$A...B$  в продукты  $-\frac{d[A...B]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A...B] = k_{эфф} [A...B]$ . Если продукты быстро

уходят из клетки и  $k_2$  мала (клеточный эффект отсутствует), то  $k_{эфф} \approx k_1$ . Если продукты задерживаются в клетке растворителя (до 400К это время может составлять  $10^{-10} - 10^{-8}$  с), то вероятность рекомбинации велика (велика  $k_2$ ). Тогда  $k_{эфф} = k_1 k_3 / k_2$  и скорость реакции будет заметно меньше ( $k_3 / k_2 < 1$ ), т.к. вторая константа скорости большая величина. Тогда образовавшаяся в клетке пара находится в равновесии с исходной молекулой и наиболее медленной становится стадия диффузии. Скорость превращения зависит от коэффициента диффузии и будет меньше, чем в случае реакции в газовой фазе.

Одним из доказательств клеточного эффекта служит резкое уменьшение первичного квантового выхода диссоциации молекул в растворе. Подобные эффекты могут влиять и на состав продуктов превращения. Так, при термическом распаде пероксида ацетила ( $CH_3CO-O-O-COCH_3$ ) основными продуктами превращения являются  $2CO_2$  и радикалы  $2CH_3$ . Рекомбинация радикалов дает

$C_2H_6$  или за счет присутствия доноров водорода  $CH_4$ . Ведение ингибитора, йода, подавляет образование  $C_2H_6$  в газовой фазе, а в жидкой он образуется всегда. Это связано с клеточным эффектом. В вязких растворителях с понижением температуры скорость взаимодействия частиц в клетке может даже возрасти при понижении температуры – как бы отрицательная энергия активации.

Такие реакции служат одним из примеров реакций переменного порядка.

Предположим следующую схему:  $A + A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^* + A \xrightarrow{k_3} P$ . При квазистационарно-

сти  $\frac{dn_a}{dt} = \frac{k_1 k_3 n_a^2}{k_2 n_a + k_3}$ . Интегрирование дает  $t = \frac{1}{k_1} \frac{x}{a(a-x)} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \ln \frac{a}{a-x}$ , т.е.

сумму первого и второго порядков. Если элементарный акт происходит в клетке, то примем, что основное движение молекул в клетке - колебания. Тогда константа скорости в рамках теории соударений для реакции  $A + B$  выразится

уравнением:  $k = P \frac{6v}{n} \frac{E}{RT} e^{-E/RT}$ . Здесь  $n$  - число молекул, окружающих молекулу в клетке.  $E$  - энергия активации, дополнительный множитель  $E/RT$  появляется за счет колебаний. Частота колебаний молекулы в клетке может быть вы-

ражена как:  $v = \frac{3}{2a} \left( \frac{RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{3}{\rho r_{AB}^2} \eta$ , где  $a$  – амплитуда колебаний,  $\rho$  - плот-

ность, а  $\eta$  – вязкость раствора. Для большинства жидкостей  $v \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

### Кристаллическая модель раствора.

В растворе каждая частица контактирует с 4-12 молекулами ближнего окружения. В разбавленных растворах это сольватная оболочка молекул растворителя. В более концентрированных и молекулы - того же сорта, что и рассматриваемая, или молекулы других участников реакции в сложных системах. Особенность раствора состоит в том, что длина свободного пробега частицы соизмерима с размерами молекул.

Сила взаимодействия рассматриваемой частицы с окружением зависит от

природы молекул и особенно значительна при проведении ионных реакций. Задача теории кинетики реакций в растворах: учесть такие взаимодействия на основе молекулярной теории растворов. Очевидно, что сила взаимодействия с растворителем может быть больше (ионные реакции) или меньше тепловой энергии  $kT$  (реакции не ионные).

Простейшая молекулярная модель жидкости рассматривает молекулу как жесткую сферу и потенциальную яму для изменения энергии взаимодействия.

При этом границы изменения значения потенциала:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r > \sigma_A \\ -U_o, & \sigma_r < r < \sigma_A \\ \infty, & r < \sigma_r \end{cases}$$

Будем считать, что молекулы находятся в состоянии соударения, пока потенциальная энергия взаимодействия не меньше  $kT$ . Тогда в растворе каждая из них присутствует в состоянии соударения со своим ближайшим окружением. Но, если раствор  $A$  и  $B$  достаточно разбавленный, то среднее время жизни пары  $A-B$  определится как время, достаточное для того, чтобы частицы, находящиеся на расстоянии  $r_{AB}$  друг от друга, разошлись на расстояние, соответствующее второму слою. Для гексагональной упаковки это будет  $1,7r_{AB}$ .

Коэффициент диффузии в жидкости  $D \approx d^2/6\tau$ , где  $\tau = \tau_o \exp(w/RT)$  (по формуле Френкеля),  $d$  - среднее расстояние между молекулами,  $\tau_o$  - период колебания в окружении,  $10^{-12}$  с,  $w$  - энергия активации диффузии из клетки (в сущности, энергия взаимодействия с молекулами-соседями).

$t_{oAB} \approx \frac{2r_{AB}^2}{6D_{AB}} e^{-\frac{w}{kT}}$ ,  $w$  - энергия, требуемая для перемещения частицы во второй слой,  $D_{AB} = D_{AS} + D_{BS}$  есть сумма коэффициентов диффузии  $A$  и  $B$  в растворителе  $S$ .

Если сумма коэффициентов диффузии величина порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а расстояние  $A-B$  составляет примерно  $2 \cdot 10^{-8}$  см, то при нулевой энергии время жиз-

ни имеет порядок  $10^{-11}$  с.

Отсюда сразу видно, что, даже не учитывая взаимодействия, получаем величину примерно в 100 раз большую, чем в газовой фазе. Это приводит к так называемому клеточному эффекту: молекула живет дольше в своем окружении, чем в газовой фазе. Для кристаллической модели раствора частота соударений ближайших частиц будет (при  $w \approx 0$ ):  $\frac{1}{t_{AB}} \approx \frac{6D_{AS}}{r_{AB}^2} \frac{N}{2}$ ,  $D_{AS} = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ . Здесь  $N/2$  - число соседей. Частота соударений  $A$  с  $B$  равна частоте соударений соседних частиц, умноженной на мольную долю вещества  $B$ .

В разбавленных растворах можно считать, что  $n_B = N_B/N_S$ , а  $1/N_S$  (объем молекулы растворителя)  $= ar_{AB}^3$ , где  $a$  - параметр кристаллической решетки. Скорость реакции определяется диффузией из клетки, и частота соударений равна  $Z = 3Nar_{AB}D_{AB}$ . Это случай реакции, скорость которой лимитируется процессом диффузии из клетки.

### Кинетика процесса, контролируемого диффузией в растворе

Рассмотрим движение молекул  $A$  до соударения с  $B$  (молекулы считаются сферическими частицами). Поток частиц  $A$  через сферу радиуса  $r$  с частицей  $B$  в центре описывается первым законом Фика: число молекул, пересекающих поверхность за 1с, пропорционально площади поверхности и градиенту концентрации  $\frac{dN}{dt} = -DS \frac{dn_r}{dr}$ , где  $D$  - коэффициент диффузии, указывающий на движение по градиенту концентрации, а  $S$  - площадь сечения.

По физическому смыслу  $D > 0$ . Если  $n_r$  - объемная концентрация при бесконечном  $r$ ,  $n$  - текущая концентрация  $A$ , а концентрация растворенного вещества на поверхности сферы равна нулю, то для сферы радиуса  $r_0$ , предполагая линейное изменение концентрации по направлению диффузии,  $n_r = n(1 - r_0/r)$  и  $dn_r/dr = nr_0/r^2$ .

Т.е. число частиц, достигающих поверхность сферы ( $4\pi r^2$ ) за 1с равно



$dN/dt = -4\pi Dnr_0$ . Число молекул  $A$ , достигающих сферу радиусом  $r_A + r_B$ , равно числу соударений:  $Z_{A \rightarrow B} = 4\pi D_A(r_A + r_B)n_A$ . Аналогичная формула получится и для соударений  $B$  с  $A$ .

При этом градиенты диффузии одинаковы по всем направлениям, но потоки направлены в разные стороны. Сумма этих двух процессов, идущих независимо, дает полное число соударений:  $Z_{AB} = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B)n_A n_B$ .

Получили известное уравнение Смолуховского. Если молекулы сразу превращаются, то число соударений соответствует скорости реакции.

$$\text{Вывод: } D_{AB} S \left( \frac{\delta N_B}{\delta r} \right)_S = 4\pi r_S^2 D_{AB} \left( \frac{\delta N_B}{\delta r} \right)_S = \text{const} \quad \text{или} \quad \left( \frac{\delta N_B}{\delta r} \right)_S = \frac{Q}{r_S^2},$$

где  $Q$  - const. Интегрируя в пределах  $N_B = N_B^0, r = \infty$  имеем  $N_B = -\frac{Q}{r} + \text{const}$  и  $N_B = 0, r = r_{AB}$

$$Q = N_B^0 r_{AB}.$$

Тогда скорость соударений и частота соударений выразятся как:

$$r = 4\pi r_{AB} N_B^0 D_{AB} \quad \text{и} \quad Z'_{AB} = 4\pi r_{AB} D_{AB}.$$

Если принять  $r_{AB} = 4\text{\AA}$  и  $D_{AB} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , то  $Z'_{AB} \approx 6.210^9$  л/моль·с, т.е. в газовой фазе число соударений в 30 раз больше. Для полярных молекул или ионов следует учитывать силы взаимодействия.

Теперь, по аналогии с ТАС в газовой фазе, можно определить выражение для числа соударений частиц  $A$  и  $B$  в растворе:  $Z = 4\pi D_{AB} r_{AB} n_A n_B$ , где  $D_{AB} = D_A + D_B$ ,  $r_{AB} = r_A + r_B$ . По формуле Стокса-Эйнштейна

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad \text{и} \quad Z = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} n_A n_B, \quad \text{а для одинаковых по разме-}$$

$$\text{рам } A \text{ и } B: \quad Z = \frac{8kT}{3\eta} n^2.$$

Если при каждом соударении разлагается одна молекула, т.е.  $2A \rightarrow P$ , то

константа скорости будет равна:  $k = \frac{4kT}{3\eta}$ , а поскольку не каждый удар приводит к превращению, то найдем общую формулу:  $k = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} e^{-E/RT}$ .

Это уравнение хорошо описывает кинетику превращений коллоидных частиц, реакций с участием протона и гидроксила, электронновозбужденных и стабильных молекул, т.е. выполнимо для систем с небольшими энергиями активации выхода молекулы из окружающей оболочки и медленной диффузией в растворе при быстрой химической стадии (малая энергия активации – рекомбинация радикалов).

Реакции	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{расчет}}$	$k_{\text{опыт}}$
$I + I \rightarrow I_2$	$\text{CCl}_4$	25	$1,3 \cdot 10^{10}$	$0,82 \cdot 10^{10}$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	24	$0,5 \cdot 10^{10}$	$0,6 \cdot 10^{10}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_2\text{H}_6$	- 177	$0,1 \cdot 10^{10}$	$0,02 \cdot 10^{10}$
$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$	$\text{H}_2\text{O}$	25	$4,0 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^{10}$

{ $k$ } - л/моль·с. Как видно из таблицы, совпадение вполне удовлетворительное.

Для той же модели можно получить выражение прямой пропорциональности числа соударений коэффициенту вязкости, для чего число соударений с молекулами растворителя рассчитывается по формуле Мельвин-Хьюза:  $Z = 4,61N\eta d_A / M_A$ , где  $\eta$  - вязкость растворителя,  $M_A$  и  $d_A$  – мольная масса и диаметр молекулы растворенного вещества.

Очевидно, что скорость диффузии частиц в растворе задает верхний предел скорости химического превращения в растворах.

### **Параграф 3. Применение ТАК**

Для объяснения константы скорости собственно химического превращения (считаем, что диффузия быстрее реакции) используем ТАК. Подразумева-

ется, что при замене реакционной среды не происходит качественных изменений в механизме реакции, то есть не происходит существенных изменений вида поверхности свободной энергии. Согласно теории активированного комплекса

константа скорости равна  $k = \frac{kT}{h} K^\#$ , здесь  $K^\#$  - константа равновесия образо-

вания АК, выраженная в единицах концентрации. Заменяем ее термодинамиче-

ской константой  $K_a^\# = \frac{a_{AB}^\#}{a_A a_B}$ , и, введя коэффициенты активности компонен-

тов  $f_i$ , получаем:  $k = \frac{kT}{h} K_a^\# \frac{f_A f_B}{f_{AB}^\#} = k_o \frac{f_A f_B}{f_{AB}^\#}$ ,  $k_o = \frac{kT}{h} K_a^\#$ .  $k_o$  имеет смысл

константы скорости при концентрации реагентов, стремящейся к нулю, т.е. когда  $f_i \rightarrow 1$ . Это уравнение носит название уравнения Бренстеда-Бьеррума. Поскольку коэффициент активности зависит от диэлектрической проницаемости, зарядов частиц, размеров и природы частиц, концентрации, то это уравнение объясняет зависимость константы скорости от всех этих параметров.

Воспользуемся уравнением Лэнгмюра для зависимости значения коэффициента активности от температуры:  $f = \beta T^{1/2} e^{-\Delta H / RT}$ ,  $\beta$  - постоянная, для неассоциированных жидкостей обычно равная 5,  $\Delta H$  - теплота испарения веще-

ства. Тогда  $k = k_o \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{AB}^\#} T^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB}^\#}{RT}\right)$ . Соотношения ко-

эффициентов активностей в этом уравнении будут влиять на предэкспоненту в выражении для  $k$  по Аррениусу, а соотношения теплоты испарения реагентов и активированного комплекса могут изменить эффективную энергию активации. Если в рамках ТАК для разбавленных растворов считать коэффициент активности равным единице, то отношение констант скорости будет отношением констант равновесия образования АК, т.е. чем больше растворитель способствует ассоциации реагентов, тем больше будет константа скорости реакции в растворе по отношению к скорости в газовой фазе.

## Реакции в растворах электролитов.

По теории активированного комплекса  $k_a = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\#}$ , где  $k_o$  – константа

скорости в бесконечно разбавленных растворах, когда активности всех участников, образующих АК, равны 1. В растворах электролитов при небольших концентрациях по теории Дебая-Хюккеля  $\lg \gamma_i = -A' z_i^2 \sqrt{I} = A\sqrt{c}$ , где  $A$  – постоянная, при 298К в водных растворах равная 0,509,  $z$  – заряд иона,

$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$  – ионная сила раствора,  $m_i$  – моляльность. На рис. 2 точки – результаты опытов.

таты опытов.

После подстановки выражений для коэффициентов активности в уравнение для определения константы скорости реакции взаимодействия двух ионов ( $A$  и  $B$ ) с образованием АК, имеющим заряд, равный сумме зарядов ионов, его образующих, получаем:

$\lg k = \lg k_o + 2A z_A z_B \sqrt{I}$ , или для водных растворов при 25°C:  $\lg k = \lg k_o + 1,02 z_A z_B \sqrt{I}$ . Эти уравнения также на-

зывают уравнениями Бренстеда-Бьеррума. Увеличение

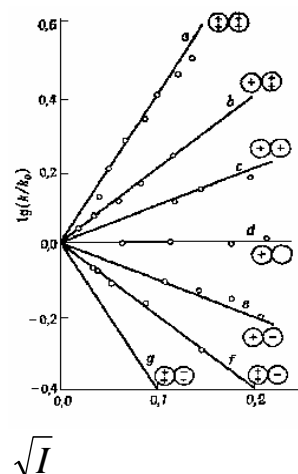


рис. 2

константы скорости с ростом ионной силы раствора обозначают как первичный кинетический солевой эффект.

Реакция	$z_A z_B$	Реакция	$z_A z_B$
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+}$	4	$CH_3COOC_2H_5 + OH^-$	0
$S_2O_8^{2-} + I^-$	2	$H_2O_2 + H^+ + Br^-$	-1
$O_2N=NCOOC_2H_5^- + OH^-$	1	$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^-$	-2

Такие опыты позволяют иногда сделать разумные предположения о скорости определяющей стадии процесса. Так для щелочного гидролиза  $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$  получены данные, представленные на рис. 3. Наклон прямой равен  $-2,04$ , т.е. определяющая скорость стадия содержит комплекс из двух ионов.

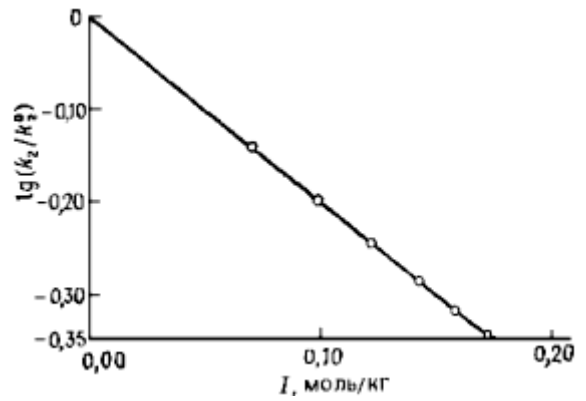


рис. 3

Но при более высоких значениях ионной силы надо учитывать влияние размеров ионов. На рис. 4 приведены данные для гидролиза этилацетата в присутствии 0,1 н раствора  $HClO_4$  ( $k$ ) и при добавлении 1 –  $NaCl$ , 2 –  $KNO_3$ , 3 –  $NaNO_3$  и 4 –  $NaSO_3C_2H_5$ . По теории Дебая- Хюккеля коэффициент активности иона при учете влияния размера иона можно выразить как:  $-\ln f = Az^2\sqrt{I} - \beta I$ .

Здесь  $\beta$  - постоянная, приблизительно пропорциональная обратной величине радиуса иона. В сущности, это упрощение третьего приближения теории:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - CI.$$

При этом, поскольку величина  $aB\sqrt{I}$  меньше 1 и разница в радиусах иона и АК не существенно влияет на величину  $(1 + aB\sqrt{I})$ , то после подстановки в уравнение Бренстеда-Бьеррума их можно сократить. Полагаем, что параметр  $C$  обратно пропор-

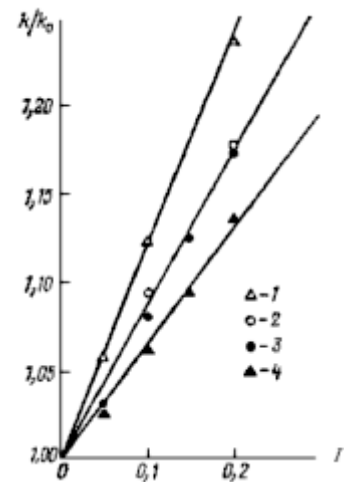


рис. 4

## **Литература**

1. И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов, Кинетика гомогенных химических реакций, М., Изд-во Моск. ун-та, 1995.
2. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1985.
3. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., Высшая школа, 1984.
4. Е.Н. Еремин, Основы химической кинетики, М., Высшая школа, 1976.
5. Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн, Химическая кинетика, М. Химия, 2000.
6. Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин, Основы химической кинетики, М., Мир, 1983.
7. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин, Химические процессы в газах, М., Наука, 1981.
8. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин, А.И. Резников, С.Я. Уманский, Термические бимолекулярные реакции в газах, М., Наука, 1976.
9. Н.Ф. Степанов, Квантовая механика и квантовая химия, М. Мир, Изд-во Московского университета, 2001 г.
10. D.G. Truhlar, V.C. Garrett, S.P. Klippenstein, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 12771-12800.
11. П. Робинсон, К. Холбрук, Мономолекулярные реакции, М., Мир, 1975.
12. Ahmed H. Zewail, Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond, *J. Phys. Chem. A* 2000, *104*, 5660-5694