

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.

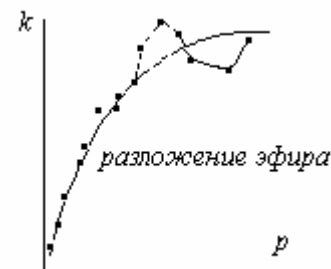


рис. 1

- 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).

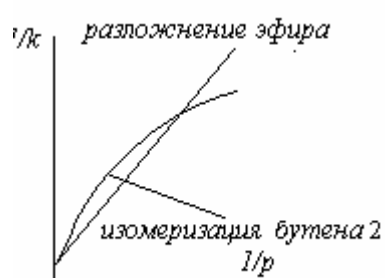


рис. 2

- 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⁻¹, что соответствует периоду колебания.

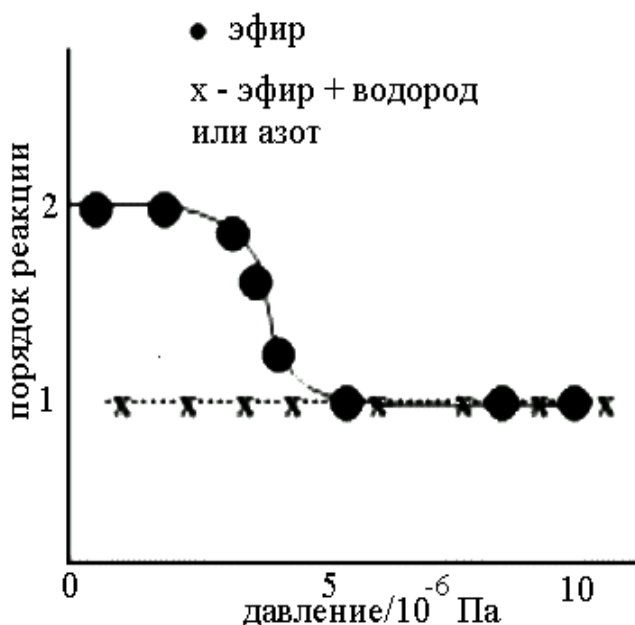


рис. 3



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 $\nu (k_0)$

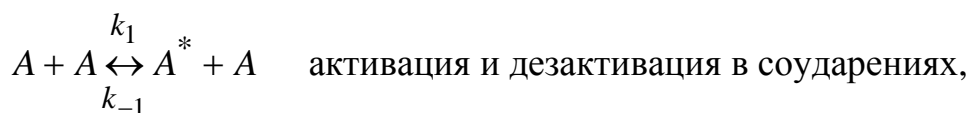
обычно равно 10^{13} с^{-1} . При $h\nu \gg kT$ очевидно, что $\exp(h\nu/kT) \approx 0$ и

$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$. Величина kT/h при 500К примерно равна 10^{13} 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 ТАС: $k_1 = Z_{01} e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}}$, 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 $p_{1/2}$.

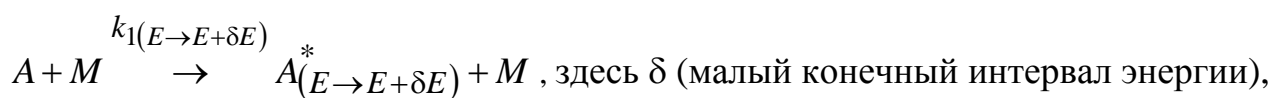
- Отсюда очевидно, что использование в модели Линдемманна на стадии активации в качестве частицы, передающей энергию, только вещества A не позволяет провести замену концентрации в выражении для константы скорости мономолекулярного превращения на общее давление (при значительных степенях превращения или 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°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 \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 700K значение $(s-1)RT \approx 50\text{kJ/mol}$, 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 да-

влениях ($k_{моно} = k_1 = k_{бимол}$), $E_{бимол} = E_{TAC} - \left(s - \frac{3}{2} \right) RT$, 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 давлени-

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

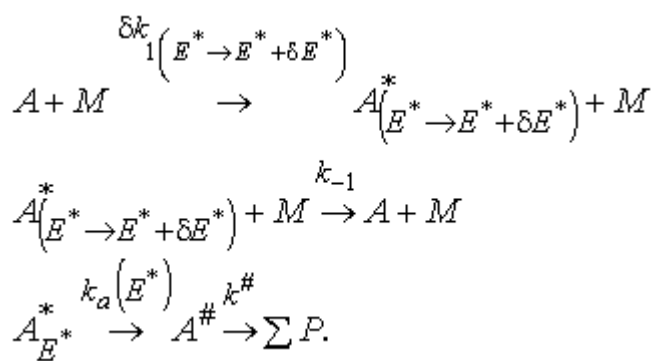


рис. 5

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

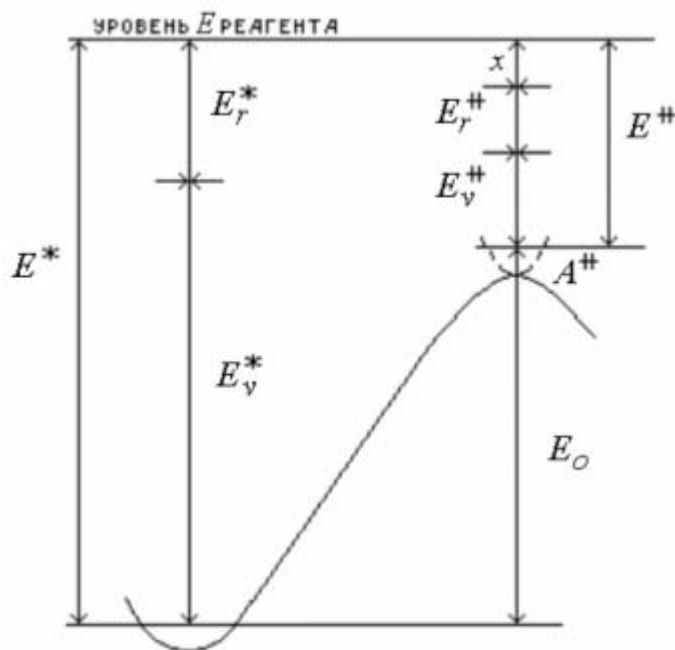


рис. 6

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 δ 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, δE^* , 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.

$$k_a = \sum_{E_{vr}^\#=0}^{E^\#} \frac{1}{2} k^\#(x) \left(\frac{[A^\#_{(E_{vr}^\#, x)}]}{[A^*_{(E^*)}]} \right)_{равн}$$

. 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 δ :

$x = n^2 h^2 / 8\mu\delta^2$, 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,

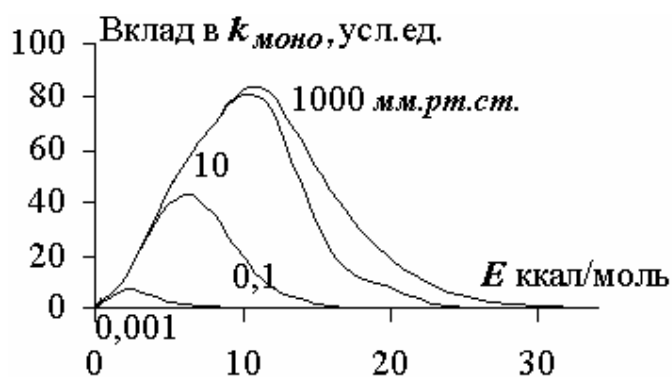


рис. 7

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-

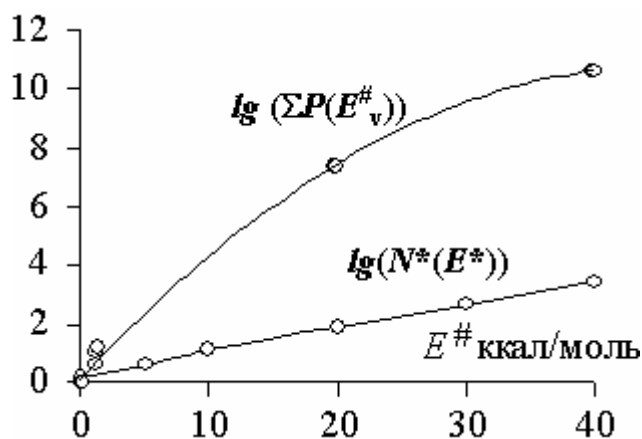


рис. 8

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-

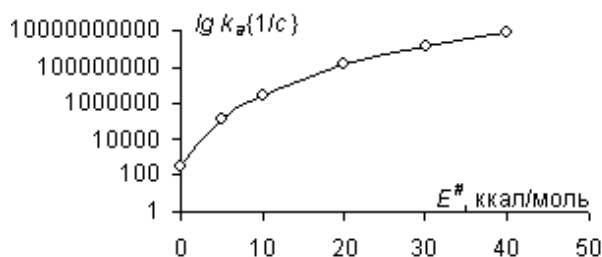


рис. 9

ные молекулы живут достаточно долго, рассеиваются под разными углами, что оправдывает применение ТАС

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

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 .

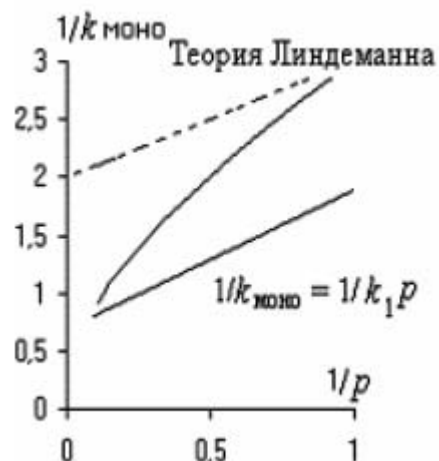


рис. 10

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 ≈ 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 524см^{-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 (524см^{-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 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 РРKM совпадает с ТАК. Т.е. опытное значение E_∞ :

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

kT есть средняя энергия относительного поступательного движения. Аналогичные параметры для вращений и колебаний находят из оценки соответствующих сумм:

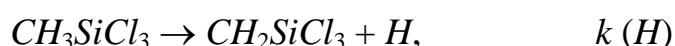
$$\langle E_v \rangle = kT^2 \frac{d \ln Q_v}{dT} \text{ и } \langle E_r \rangle = kT^2 \frac{d \ln Q_r}{dT}. \text{ Поскольку есть неопределенность в оценке сумм для АК (строение его четко не определено, кроме того, их может быть несколько), выбор энергии активации достаточно произволен.}$$

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 РРKM 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 РРKM 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 *H₂*, 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.

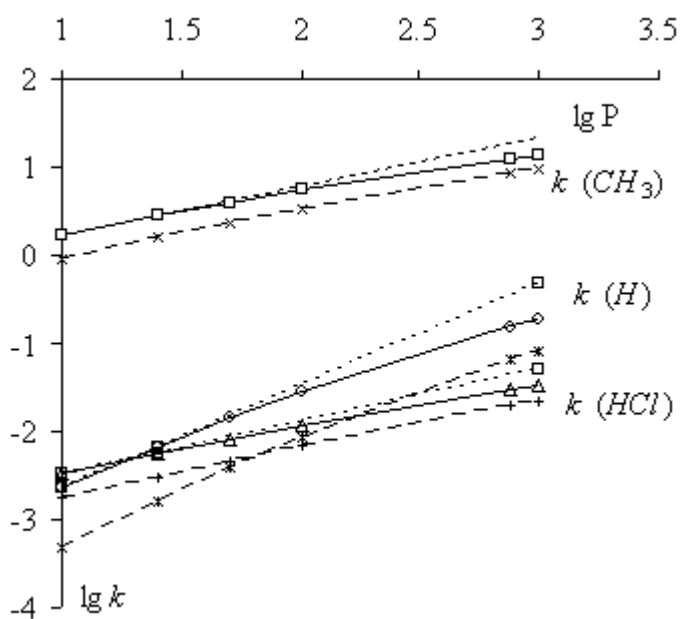


рис. 11

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_{∞} имеет при этих температурах порядок 10^3с^{-1} .

Хорошо согласуется с опытом результат расчета по теории РРКМ с учетом всех колебаний молекулы для распада этана на два метильных радикала:

$$k = 10^{16} \exp(-360 \text{кДж.моль}/RT).$$