

PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI LAPLACE, PHÉP GẦN ĐÚNG ĐIỂM YÊN NGỰA ĐỘ CHÍNH XÁC CAO ỨNG DỤNG CHO VIỆC TÍNH MẬT ĐỘ TRẠNG THÁI DAO ĐỘNG CỦA CÁC PHÂN TỬ TRONG ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ

II – TÍNH HẰNG SỐ TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HOÁ 1,1-DICLOXICLOPROPAN

Đến Tòa soạn 22-6-2007

TRẦN VINH QUÝ¹, NGUYỄN ĐÌNH ĐỘ²

¹Khoa Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Đại học Đại cương, Đại học Mở - Địa chất Hà Nội

SUMMARY

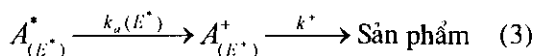
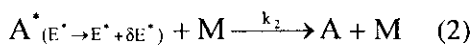
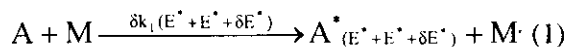
In the present paper the number of states and the density of vibrational states, obtained by Laplace transformation method - saddle point approximation (in the previous paper), are used for calculating (by the aid of RRKM theory) the reaction rate constant of 1,1-dicloxyclopropan-2,3-diclopropan isomerization. Results of this process give us all data for drawing the $\ln(k_{uni}/k_{\infty})$ - $\ln P$ curve (the fall - off curve). This way of investigation, in comparison with others ones (the direct count, Whitten - Rabinovitch methods) appears to have great advantage, because it does not contain internal methodological contradictions and behaviour of the fall - off curve is in very good agreement with experiments.

I - MỞ ĐẦU

Trong bài báo trước chúng tôi đã trình bày phương pháp biến đổi Laplace, phép gần đúng điểm yên ngựa để tính số trạng thái và mật độ trạng thái lượng tử dao động, một trong những thủ tục rất quan trọng để nghiên cứu động học của phản ứng đơn phân tử. Trong bài này, chúng tôi áp dụng các kết quả nêu trên của phương pháp biến đổi Laplace và phép gần đúng điểm yên ngựa vào việc tính hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hoá 1,1-dicloxyclopropan. Từ đó có thể vẽ được đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của đại lượng $\ln(k_{uni}/k_{\infty})$ vào $\ln P$ (đường cong ở khoảng áp suất trung gian, hay đường cong thụ giảm (đường fall - off)).

I - TÍNH CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐỘNG HỌC CỦA HỆ PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HOÁ 1,1-DICLOXICLOPROPAN

Sơ đồ phản ứng đơn phân tử theo thuyết RRKM có dạng:



Trong đó:

Giai đoạn (1) là quá trình hoạt hoá phân tử chất phản ứng A bởi tác nhân M, mà sản phẩm của nó là phân tử hoạt hoá A^* có năng lượng tức

thì E^* lớn hơn năng lượng tới hạn E_0 , nghĩa là, có đủ năng lượng tiến vào phản ứng, và hằng số tốc độ k_1 phụ thuộc vào năng lượng E^* của phân tử hoạt hoá A^* ;

Giai đoạn (2) là quá trình giải hoạt hoá phân tử hoạt hoá A^* khi va chạm với phân tử tác nhân M, hằng số tốc độ k_2 của quá trình này được đặt trực tiếp bằng số va chạm Z hay λZ (λ là hiệu suất va chạm);

Giai đoạn (3) là giai đoạn chuyển hoá phân tử hoạt hoá A^* thành sản phẩm, thông qua sự hình thành một phân tử trung gian A^+ - phức hoạt động, mà sự đưa ra nó bởi M. R. Marcus [2] là một đề xuất mới làm cho lý thuyết phản ứng đơn phân tử RRKM trở nên hiệu quả hơn hẳn các lý thuyết tồn tại trước đó, và hằng số tốc độ của quá trình hình thành nó $k_a(E^*)$ được tính dựa vào thuyết tốc độ tuyệt đối.

Hằng số tốc độ của phản ứng đơn phân tử k_{uni} được xác định bằng phương trình (xem [2]).

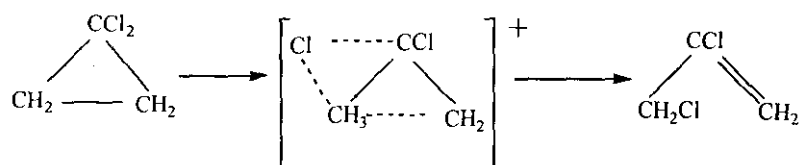
$$k_{uni} = \frac{L^* Q_1^*}{h Q_1 Q_2} \cdot \exp(-E_0/kT) \Delta E^+ \sum_{i=1}^{max} \left[\frac{\sum P(E_{vi}^*) \exp(-E^*/RT)}{1 + k_a(E^*)/\lambda ZP} \right] \quad (4)$$

trong đó E_0 là năng lượng tới hạn, E^* là năng lượng tức thì, λ là hiệu suất va chạm, Z là số va chạm, P là áp suất, Q_2 là tổng thống kê của phân tử hoạt hoá, ΔE^+ là bước lấy tích phân.

Hằng số tốc độ $k_a(E^*)$ của quá trình hình thành phức hoạt động từ phân tử hoạt hoá A^* (bước 1 của giai đoạn (3)) với năng lượng tức thì E^* nhận được khi áp dụng phương pháp nồng độ dừng cho A^+ và được xác định bởi phương trình:

$$k_a(E^*) = L^* \frac{Q_1^+}{Q_1} \left[\sum P(E_{vi}^+) \right] / h N^+(E^*),$$

$$E^* = E_0 + E^+, \quad E^+ = \left(i + \frac{1}{2} \right) \Delta E^+ \quad (5)$$



Với giả thiết rằng phản ứng xảy ra qua phức hoạt động có 4 cấu trúc tương đương nhau:

(với L^* là thừa số thống kê - bậc suy biến của con đường phản ứng, Q_1^+ và Q_1 lần lượt là các tổng thống kê quay của phức hoạt động và của phân tử hoạt hoá, $\sum P(E_{vi}^+)$ là số trạng thái lượng tử của phức hoạt động, $N^+(E^*)$ là mật độ trạng thái lượng tử của phân tử hoạt hoá, h là hằng số có giá trị $h = 9,537 \cdot 10^{-14}$ kcal/mol.s, R là hằng số có giá trị ($R = 0,001987$ kcal/mol.K). Số va chạm Z được xác định theo công thức:

$$Z = \left(\delta_d^2 N_A / R \right) (8\pi N_A k / \mu)^{1/2} (1/T)^{1/2} \quad (6)$$

trong đó δ_d là đường kính va chạm (cm), μ là khối lượng rút gọn của 1 mol chất, $N_A = 6,0225 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, $R = 6,2362 \cdot 10^4$ cm³/torr/K.mol, $k = 1,3805 \cdot 10^{-16}$ erg/K, T là nhiệt độ tuyệt đối.

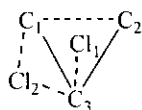
Ở giới hạn áp suất cao hằng số tốc độ phản ứng k_∞ được tính theo công thức (xem [2]):

$$k_\infty = L^* \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^+}{Q} \exp(-E_0/kT) \quad (7)$$

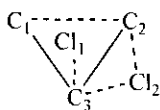
với Q^+ và Q là tổng thống kê quay - dao động của phức hoạt động và của phân tử hoạt hoá.

Phản ứng đồng phân hoá của 1,1-dicloxyclopropan thành 2,3-diclopropen đã được nghiên cứu bằng thực nghiệm bởi Holbrook, K. A., Palmer, J. S. và Parry, K. A. [7] ở áp suất thấp và ở các nhiệt độ khác nhau. Đối với phản ứng này thực nghiệm đã chứng minh rằng, ở áp suất cao phản ứng tuân theo quy luật động học bậc nhất, còn ở áp suất thấp thì không thể áp dụng được quy luật đó khi nghiên cứu.

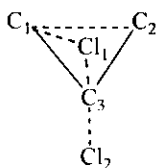
Sơ đồ tổng quát mô tả cơ chế của quá trình đồng phân hoá như sau:



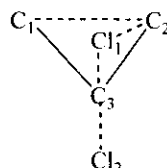
(I)



(II)



(III)



(IV)

Các tần số dao động của phân tử phản ứng và phức hoạt động được xác định bằng thực nghiệm và bán kinh nghiệm. Từ các tài liệu [2, 7] ta có tần số dao động của phân tử phản ứng có giá trị như sau: $\bar{\nu} = 3106, 3096, 3048, 3022, 1454, 1409, 1292, 1238, 1164, 1130, 1037, 952, 874, 852, 772, 717, 500, 443, 404, 300, 272$ (cm^{-1}).

Tần số dao động của phức hoạt động có giá trị: $\bar{\nu} = 3106, 3096, 3048, 3022, 1454, 1409, 1292, 1164, 1130, 1037, 952, 852, 717, 500, 485, 266, 9, 266, 9, 237, 3, 237, 3, 237, 3$ (cm^{-1}).

Đối với phân tử 1,1-dicloxyclopropan có $(3 \times N) - 6 = (3 \times 9) - 6 = 21$ bậc tự do dao động, do đó ta có 21 tần số tương ứng như trên. Đối với các phức hoạt động thì chỉ có 20 tần số dao động do một tần số ($\nu = 1238 \text{ cm}^{-1}$) đã được chọn làm tọa độ phản ứng.

Các thông số cơ bản của phân tử hoạt hoá có giá trị: $L^* = 4$, $Q_1^*/Q_1 = 1$, $\sigma_d = 6.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $\mu = M_A/2 \text{ g/mol}$, $E_{\text{max}}^* = 40 \text{ kcal/mol}$, $\Delta E^* = 0,5 \text{ kcal/mol}$, $E_{\infty} = 57,81 \text{ kcal/mol}$, $E_0 = 55,65 \text{ kcal/mol}$.

Trước đây, khi áp dụng lý thuyết RRKM tính hằng số tốc độ của phản ứng đơn phân tử số

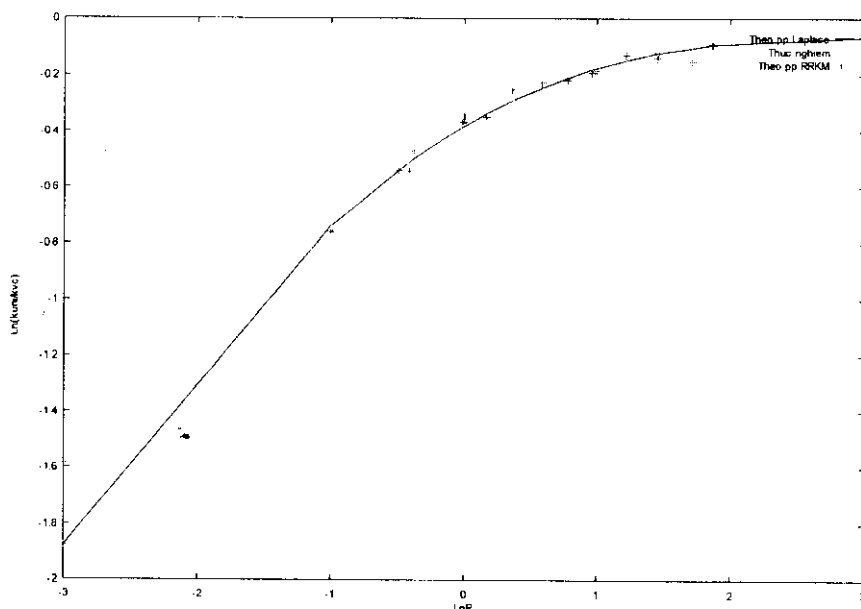
trạng thái lượng tử dao động được tính theo các phương pháp đếm trực tiếp ở giá trị năng lượng thấp và bán kinh nghiệm (Whitten – Rabinovitch) ở năng lượng cao, còn mật độ trạng thái chỉ được tính theo phương pháp bán kinh nghiệm. Do vậy, có sự không nhất quán trong phương pháp tính và dẫn đến kết quả có sự sai lệch nhiều so với thực nghiệm (xem đồ thị trên hình 1). Trong bài báo này chúng tôi sử dụng phương pháp biến đổi Laplace, phép gần đúng điểm yên ngựa độ chính xác cao để tính số trạng thái và mật độ trạng thái dao động cả của phân tử phản ứng cũng như của phức hoạt động. Giá trị của mật độ trạng thái đã tính trong bài báo trước được đặt vào phương trình (5) để tính hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hoá 1,1-dicloxyclopropan.

III - KẾT QUẢ VÀ BÌNH LUẬN

Sau khi đặt các giá trị số và mật độ trạng thái dao động của phân tử phản ứng và phức hoạt động vào các phương trình (4, 5) chúng tôi thu được các kết quả hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hoá 1,1-dicloxyclopropan thành 2,3-diclopropen có giá trị được kê trong bảng như sau:

$\ln P$	$\ln(k_{\text{uni}}/k_{\infty})$	$\ln P$	$\ln(k_{\text{uni}}/k_{\infty})$
2.999460	-6.461942E-02	3.659832E-01	-2.912980E-01
1.868660	-9.468876E-02	1.672872E-01	-3.389340E-01
1.707688	-1.045003E-01	4.750316E-03	-3.822293E-01
1.453668	-1.243985E-01	-8.772335E-03	-3.860089E-01
1.213830	-1.489412E-01	-3.735923E-01	-4.983772E-01
9.998199E-01	-1.762166E-01	-4.066407E-01	-5.095510E-01
9.617222E-01	-1.816446E-01	-4.907090E-01	-5.387203E-01
7.798886E-01	-2.100703E-01	-9.998199E-01	-7.381080E-01
5.842260E-01	-2.455153E-01	-2.999460	-1.876581

Từ đó, vẽ được đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của đại lượng $\ln(k_{\text{uni}}/k_{\infty})$ vào $\ln P$ (đường cong áp suất trung gian, hay đường cong thụt giảm (đường fall – off) như hình 1.



Hình 1: Đường cong áp suất trung gian ở $T = 697,6 \text{ K}$

Như đã trình bày trong bài báo trước, đối với lý thuyết RRKM thì việc nhất quán trong tính toán số và mật độ trạng thái dao động đã ảnh hưởng lớn đến kết quả thu được của hằng số tốc độ của phản ứng đơn phân tử, và ở đây từ đồ thị trên chúng ta thấy hằng số tốc độ tính theo phương pháp biến đổi Laplace cho đáng điệu khá phù hợp với thực nghiệm, tuy có cao hơn đôi chút nhưng ta thấy đường cong là khá trơn và biến đổi đều.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin. Basic Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, Inc (1980).
2. P. Robinson, K. Hoolbruk. Phản ứng đơn phân tử, Nxb. Thế giới, Matxcova, 1975 (tiếng Nga).
3. R. Kubo. Cơ học thống kê, Nxb. Thế giới, Matxcova 1967 (tiếng Nga).
4. Jon Mathews, R. L. Walker. Toán dùng cho vật lý, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1971).
5. Trần Vĩnh Quý, Nguyễn Đình Độ, Ngô Văn Bình. Hội nghị toàn quốc các Đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hoá lý & Hoá lý thuyết (2005).
6. Trần Vĩnh Quý. Giáo trình Hoá tin học, Nxb. Đại học Sư phạm Hà Nội (2006).
7. Holbrook K. A., Palmer J. S., Parry K. A. W., Robinson P. J., Tran. Faraday. Soc., Vol. 66, 868 (1970).