

## PHÉP THỬ LÝ THUYẾT TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ TRONG PHẢN ỨNG NHIỆT

Đến Tòa soạn 27-5-2008

TRẦN VINH QUÝ<sup>1</sup>, NGUYỄN ĐÌNH ĐỘ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Đại học Đại cương, Đại học Mở - Địa chất Hà Nội

### ABSTRACT

*The limiting high-pressure unimolecular rate constant  $k_{\infty}$  in thermal systems can be considered as the Laplace transform of the detailed rate constant, or specific dissociation probability,  $k(E)$  ( $E$  = internal energy). If  $k_{\infty}$  is known from experiment as a function of temperature in the form  $k_{\infty} = A_{\infty} \exp(-E_{\infty}/kT)$ ,  $k(E)$  can be obtained by inversion. Using one actual examples, the inversion procedure is exploited to show that  $k_{\infty}$  contains sufficient information for a test of unimolecular rate theory that requires only the knowledge of the molecular properties of the reactant but not those of the transition state. Since there are no parameters to adjust, this test, in a thermal system, is therefore more significant than the more usual speculative curve-fitting.*

### I - MỞ ĐẦU

Khí tính toán hằng số tốc độ phản ứng đơn phân tử theo lý thuyết RRKM thì ngoài các kiến thức về đặc tính phân tử chất phản ứng ta còn cần các kiến thức về đặc tính của trạng thái chuyển tiếp. Thông thường, các trạng thái chuyển tiếp (hay phức hoạt động) có thời gian sống khá ngắn ngủi, do vậy để đo được các thông số của trạng thái chuyển tiếp là khó khăn và đôi khi với một số hệ thì việc đó không thể thực hiện được. Trong hệ nhiệt các dữ liệu thực nghiệm về sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số tốc độ phản ứng đơn phân tử  $k$  có mặt trong công thức Arrhenius quen thuộc  $k = A e^{-E_a/kT}$ , với  $E_a$  được gọi là năng lượng hoạt hoá Arrhenius và  $A$  là thông số không phụ thuộc nhiệt độ. Hằng số tốc độ  $k$  là hàm giảm của áp suất, và chỉ trong trường hợp giới hạn áp suất cao thì biểu thức của  $k$  mới là hệ thức độc lập với áp suất [1, 2, 4].

Hệ thức này thường nhận được bởi phép ngoại suy một cách phù hợp của các dữ liệu thực nghiệm. Vì ở các áp suất hữu hạn  $k < k_{\infty}$ , ở pha khí hằng số tốc độ phản ứng đơn phân tử có đáng điệu đi xuống (fall-off) đối với áp suất, điều này rất cần lưu tâm trong khi so sánh giữa lý thuyết với thực nghiệm.

Chúng ta chấp nhận rằng phương trình (1) chứa đầy đủ thông tin cần thiết cho việc kiểm tra lý thuyết tốc độ phản ứng đơn phân tử, nghĩa là để tính hằng số tốc độ phản ứng chỉ đòi hỏi các kiến thức về đặc tính phân tử của các chất phản ứng mà không phải là của trạng thái chuyển tiếp.

#### 1. Tốc độ ở áp suất cao như là ảnh Laplace

Nếu giả thiết được thừa nhận, như trong lý thuyết RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus), thì phân tử sẽ không phân ly nếu không tích lũy nội năng  $E \geq E_0$ , trong đó  $E_0$  là năng lượng tối hạn cho phản ứng, và xác suất phân huỷ  $k(E)$  chỉ là hàm số của năng lượng,

$$k_{\infty} = A_{\infty} \exp(-E_{\infty} / kT) \quad (1)$$

đặc biệt  $k(E)=0$  nếu  $E \leq E_0$  [9 - 11]. Từ đó,  $k_\infty = \langle k(E) \rangle_B$ , trong đó  $\langle \dots \rangle_B$  là giá trị trung bình theo phân bố Boltzmann của năng lượng, là đặc trưng của nhiệt độ. Viết giá trị trung bình một cách rõ ràng, chúng ta nhận được

$$k_\infty = \frac{\int_0^\infty k(E) N(E) e^{-E/kT} dE}{\int_0^\infty N(E) e^{-E/kT} dE}, \quad (2)$$

Trong đó  $N(E)$  là mật độ trạng thái (hay số trạng thái trong một đơn vị năng lượng) của phân tử chất phản ứng, mẫu số của phương trình (2) chính là hàm tổng thống kê  $Q$ ,  $k_\infty$  biểu thị hằng số tốc độ của phản ứng khi áp suất  $p \rightarrow \infty$ . Hàm dưới dấu tích phân của tử số trong phương trình (2) sẽ bằng không đối với  $0 \leq E \leq E_0$ . Ở áp suất hữu hạn,  $k(E)$  trong phương trình (2) được giản ước bởi  $1/(1+k(E)/Zp)$ , trong đó  $Z$  là số va chạm và  $p$  là áp suất [10], hằng số tốc độ của phản ứng bây giờ là  $k$ . Như vậy, ta có thể viết lại phương trình (2) thành

$$k = \frac{1}{Q} \int_0^\infty \frac{k(E)}{1 + \frac{k(E)}{Zp}} N(E) e^{-E/kT} dE. \quad (3)$$

Chúng ta giả thiết rằng tất cả các thông số phân tử của chất phản ứng (trừ  $E_0$ ) cũng như các dữ liệu thực nghiệm nhiệt của phản ứng trong pha khí đều đã được biết từ các thông tin động học hoặc phi động học.

Từ các phương trình (1) và (2) chúng ta có phương trình liên hệ giữa lý thuyết và thực nghiệm cho  $k_\infty$  là

$$\int_0^\infty k(E) N(E) e^{-E/kT} dE = Q A_\infty e^{-E_\infty/kT} \quad (4)$$

Bây giờ chúng ta có thể coi phép biến đổi phương trình (4) như là ảnh Laplace của hàm  $f(E) = k(E)N(E)$ . Nếu chúng ta giả thiết rằng mối liên hệ thực nghiệm (1) là chính xác và chính xác đối với mọi nhiệt độ, thì chúng ta nhận được  $f(E)$  như là hàm của năng lượng bởi

phép biến đổi Laplace ngược, với  $s=1/kT$  là thông số của phép biến đổi Laplace ngược [3, 5, 7, 8, 12].

$$f(E) = \mathcal{L}^{-1}\{Q(s)A_\infty e^{-E_\infty/kT}\} \quad (5)$$

Trong đó chúng ta viết  $Q$  thành  $Q(s)$  để biểu thị cho tổng thống kê  $Q$  cũng phụ thuộc vào  $s$ . Chúng ta có  $\mathcal{L}^{-1}\{Q(s)\} = N(E)$ , nên kết quả của phép biến đổi là (xem [12])

$$f(E) = A_\infty N(E - E_\infty) H(E - E_\infty) \quad (6)$$

trong đó  $H(x)$  là hàm bậc thang Heaviside được định nghĩa như sau:

$$H(x) = 0, x < 0; H(x) = 1, x > 0$$

và do vậy

$$k(E) = \begin{cases} \frac{A_\infty N(E - E_\infty)}{N(E)} & (E > E_\infty) \\ 0 & (E < E_\infty) \end{cases} \quad (7)$$

Như vậy, phương trình (7) mặc dù là đúng về phương diện toán học nhưng không tốt hơn giả thiết được đưa vào trong việc xử lý phương trình (1) nếu nó là chính xác trên toàn bộ khoảng biến đổi nhiệt độ. Đặc biệt, phương trình (7) chứa những sai số cố hữu có trong cả hai đại lượng  $E_\infty$  và  $A_\infty$ , rất may là các lỗi này được bỏ qua ở một mức độ nào đó, bởi vì trong khi sai số trong  $E_\infty$  tác động đến  $A_\infty$  gần như theo hàm mũ, nhưng nó xuất hiện trong  $N(E - E_\infty)$  với lũy thừa có bậc xấp xỉ  $n$  nhưng theo chiều ngược lại (nhắc lại rằng giá trị cổ điển  $N(E)$  tỷ lệ thuận với  $E^n$ , trong đó  $n$  lớn và thường bằng tổng số bậc tự do dao động trừ một). Tuy vậy, do  $E_\infty$  và  $A_\infty$  chỉ là gần đúng, nên tương tự như vậy sự phụ thuộc năng lượng của  $k(E)$  được cho bởi phương trình (7) cũng chỉ là gần đúng. Phương trình (7) nói chung không được áp dụng nếu giả thiết của lý thuyết RRKM là không đúng [10], nhưng ngược lại nó chỉ được áp dụng một cách gần đúng nếu giả thiết của lý thuyết RRKM là đúng, bởi vì phương trình (7) đã sử dụng các thông tin thực nghiệm không hoàn chỉnh.

## 2. Đáng chú ý ở áp suất thấp và áp suất cao

Ở gần giới hạn ở áp suất cao, thì hàm dưới dấu tích phân của phương trình (3) có thể được

khai triển thành một lũy thừa nghịch đảo của áp suất p

$$\frac{k(E)}{1 + \frac{k(E)}{Zp}} = Zp \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left( \frac{k(E)}{Zp} \right)^n \quad (8)$$

Cho nên phương trình (3) trở thành:

$$k = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{L_n}{p^{n-1}} \quad (9)$$

trong đó

$$L_n = \mathcal{E} \left\{ [k(E)]^n N(E) \right\} / QZ^{n-1} \quad (10)$$

Số hạng thứ nhất ( $n=1$ ) trong phương trình (9) là  $k_{\infty}$ , và giới hạn áp suất cao tương ứng với  $L_1 \gg L_2/p$ .

Ở gần giới hạn áp suất thấp thì hàm dưới dấu tích phân của phương trình (3) có thể được khai triển thành lũy thừa của áp suất p

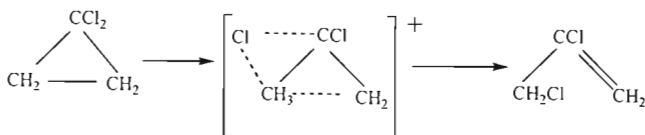
$$\frac{k(E)}{1 + \frac{k(E)}{Zp}} = Zp \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \frac{Zp}{k(E)} \right)^n \quad (11)$$

Cho nên phương trình (3) trở thành:

$$\frac{k}{p} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n p^n L_{-n} \quad (12)$$

Trong đó:

$$L_{-n} = Z^{n+1} \mathcal{E} \left\{ \frac{N(E)}{[k(E)]^n} \right\} / Q \quad (13)$$



Các tần số dao động của phân tử phản ứng được xác định bằng thực nghiệm và bán kinh nghiệm. Từ các tài liệu [9,10] ta có tần số dao động của phân tử phản ứng có giá trị như sau:

$$\bar{\nu} = 3106, 3096, 3048, 3022, 1454, 1409, 1292, 1238, 1164, 1130, 1037, 952, 874, 852, 772, 717, 500, 443, 404, 300, 272 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Số hạng thứ nhất ( $n=0$ ) trong phương trình (12) là  $k_0$ , hằng số tốc độ ở áp suất thấp bậc hai, và giới hạn áp suất thấp thì tương ứng với  $L_0 \gg pL_1$ .

### 3. Áp dụng cho phản ứng đồng phân hoá của 1,1-dicloxycyclopropan

Trong mô hình của lý thuyết RRKM, số bậc tự do được đưa vào mật độ  $N(E)$  là những bậc tự do mà nó tham gia vào việc chuyển năng lượng nội phân tử, những bậc tự do này là những bậc tự do được gọi là hoạt hoá. Một giả thiết thường xuyên được sử dụng là giả thiết cho rằng những bậc tự do quay bao hàm xoắn nội là hoạt hoá và chuyển động quay toàn thể gần trục đối xứng (trong trường hợp có đỉnh nhọn đối xứng) là hoạt hoá. Điểm chủ yếu là, một giả thiết rằng  $N(E)$  của những trạng thái như vậy có thể được tính toán một cách tương đối dễ dàng từ các thông số của phân tử như các tần số dao động, mô men quán tính và các thông số khác mà tất cả chúng đều sẵn có từ các thông tin phi động học.

Các kết quả nhận được từ phương trình (7) và phương trình (3) được minh hoạ trong hệ được nghiên cứu ở đây là quá trình đồng phân hoá bằng nhiệt của 1,1-dicloxycyclopropan. Phản ứng đồng phân hoá của 1,1-dicloxycyclopropan thành 2,3-diclopropen đã được nghiên cứu bằng thực nghiệm bởi Holbrook, K. A., Palmer, J. S. và Parry, K. A. [9] ở áp suất thấp và ở các nhiệt độ khác nhau.

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

Giống như là dáng điệu đi xuống của  $k$  theo áp suất (đường fall-off) chỉ được quy định bởi sự phụ thuộc vào năng lượng của  $k(E)$ , phép thử của lý thuyết tốc độ phản ứng đơn phân tử là phù hợp tốt trong hệ nhiệt khi người ta chỉ ra rằng sự phụ thuộc năng lượng tính toán được của  $k(E)$  dẫn đến đường đi xuống quan sát được bằng thực nghiệm. Trong trường hợp này, việc tích phân bằng số đối với  $E$  đã sử dụng  $k(E)$  của phương trình (7) đặt vào phương

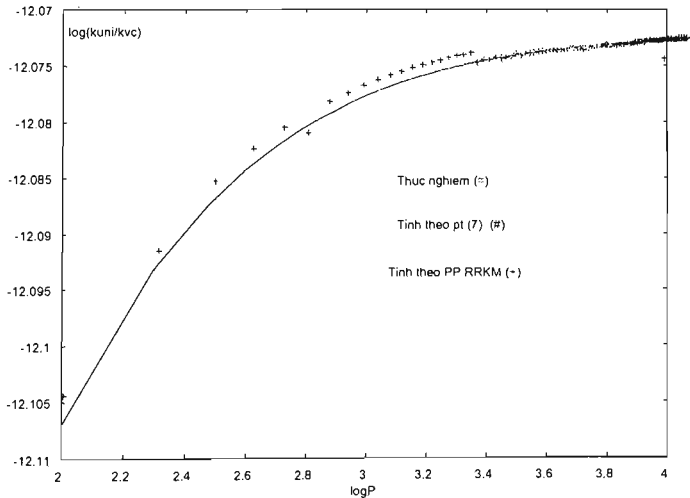
trình (3) và các giá trị biến đổi của áp suất  $p$ . Giá trị của mật độ trạng thái ở các năng lượng  $E$  và  $(E-E_\infty)$  là  $N(E)$  và  $N(E-E_\infty)$  được tính bằng cách áp dụng phương pháp biến đổi Laplace và phép gần đúng điểm yên ngựa (xem [12]).

Các kết quả tính toán được theo các phương pháp khác nhau được kê trong bảng dưới đây [11].

| Log P    | Log (kuni/kvc)<br>(Thực nghiệm) | Log (kuni/kvc)<br>(Tính theo phương pháp RRKM) | Log (kuni/kvc)<br>(Tính theo phương trình (7)) |
|----------|---------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 2.000000 | -12.1000438793                  | -1.2107045599518545E+01                        | -1.2107044499408536E+01                        |
| 3.000000 | -12.0770981152                  | -1.2076697086667063E+01                        | -1.2077698087667061E+01                        |
| 3.301030 | -12.0753019540                  | -1.2074102854732018E+01                        | -1.2075101944834009E+01                        |
| 3.477121 | -12.0742652301                  | -1.2074153322310219E+01                        | -1.2074165222410290E+01                        |
| 3.602059 | -12.0736673810                  | -1.2073589350408719E+01                        | -1.2073679450506745E+01                        |
| 3.698970 | -12.0733916001                  | -1.2073451412402638E+01                        | -1.2073381593302951E+01                        |
| 3.778151 | -12.0731701109                  | -1.2073200112164070E+01                        | -1.2073180109486181E+01                        |
| 3.845098 | -12.0730245949                  | -1.2073029542574011E+01                        | -1.2073034672795618E+01                        |
| 3.903089 | -12.0729041130                  | -1.2072919719702517E+01                        | -1.2072924723600742E+01                        |
| 3.954242 | -12.0728285610                  | -1.2072729552139195E+01                        | -1.2072838671327343E+01                        |
| 4.000000 | -12.0727092395                  | -1.2072698724535219E+01                        | -1.2072769481327722E+01                        |

Hình 1 chỉ ra sự so sánh của những kết quả thực nghiệm và những kết quả tính toán được đối với hệ này. Việc tính toán mật độ trạng thái được thực hiện khi sử dụng phương pháp đường dốc nhất trong phép gần đúng dao động từ điều

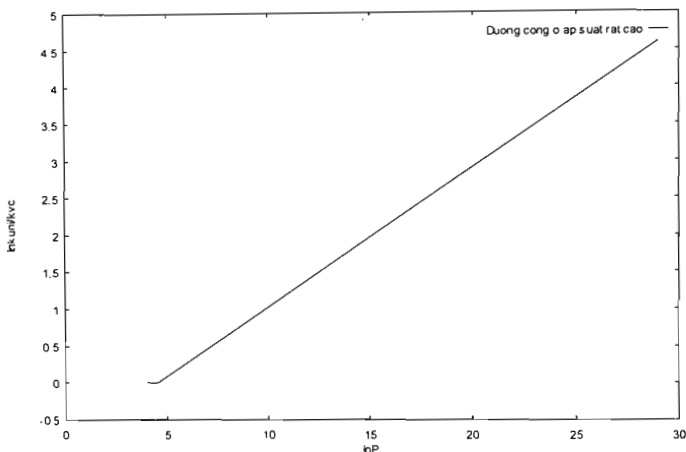
hoà, tính phi điều hoà được bỏ qua. Sự phù hợp với thực nghiệm là hoàn toàn tốt, độ cong của đường cong tính toán này là đúng đắn, và các dữ liệu tính được không quá xa khỏi đường thực nghiệm dọc theo chiều dài của trục áp suất.



Hình 1: Sự phụ thuộc của log(kuni/kvc) vào logP của phản ứng đồng phân hoá 1,1-dicloxyclopropan

Việc xử lý các kết quả thực nghiệm nhờ có phương trình (7) có thể so sánh với phương pháp “truyền thống” bằng cách: một cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được tiên đề hoá trước tiên, các thông số của nó được điều chỉnh bằng cách làm khớp chúng với entropy hoạt hoá. Qua hình 1 chúng ta thấy, đường cong tính toán được bằng phương trình (7) khá trùng khớp với các dữ liệu thực nghiệm, sự kiện này chứng thực cho việc làm khớp đường cong nhưng không cần đến lý

thuyết RRKM. Tuy nhiên, ở giá trị áp suất cao thì sự trùng khớp của đường cong tính toán được với các dữ liệu thực nghiệm không hoàn toàn tốt, đường cong tính được theo phương trình (7) nằm thấp hơn so với đường cong thực nghiệm. Ở giá trị áp suất cao hơn thì dáng điệu của đồ thị không còn là đường đi xuống nữa và cũng không có giá trị thực nghiệm để so sánh (xem hình 2).



Hình 2: Dáng điệu ở áp suất rất cao

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W. Forst. J. Phys. Chem., Vol. 76(3), 342 - 348 (1972).
2. W. Forst. Chemical Reviews, Vol. 71(4), 339 - 356 (1971).
3. H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin. Basic Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, Inc (1980).
4. H. O. Pritchard. The quantum theory of unimolecular reactions, Cambridge University Press, 1984.
5. Tran Vinh Quy, Nguyen Dinh Do, Ngo Van Binh. Proceedings of the national conference of fundamental research projects on physical and theoretical chemistry, Hanoi (2005).
6. Trần Vĩnh Quý. Giáo trình Hoá tin học, Nxb. Đại học Sư phạm Hà Nội (2006).
7. Jon Mathews, R. L. Walker. Toán dùng cho vật lý, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1971).
8. R. Kubo, Cơ học thống kê, Nxb. Thế giới Matxcova, (1967) (tiếng Nga).
9. K. A. Holbrook, J. S. Palmer, K. A. W. Parry, P. J. Robinson, Tran. Faraday. Soc., Vol. 66, 868 (1970).
10. P. Robinson, K. Hoolbruk. Phản ứng đơn phân tử, Nxb. Thế giới, Matxcova 1975 (tiếng Nga).
11. Nguyễn Đình Độ. Luận văn Thạc sĩ, Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội (2003).
12. Trần Vĩnh Quý, Nguyễn Đình Độ, Tạp chí Hoá học, T. 46(1), 41 - 46 (2008).