

Академик А. А. БАЛАНДИН

## ТЕОРИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ И ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Ниже показывается возможность совместного применения мультиплетной теории и теории активированного комплекса к гетерогенному катализу. Здесь



где  $A_1$  — исходное,  $A_2$  — конечное вещество в газе,  $A_{a_1}$  и  $A_{a_2}$  — адсорбционные комплексы этих веществ с поверхностью,  $A_{\ddagger}$  — активированный комплекс и  $a_1$  и  $a_2$  — константы равновесия адсорбции. Те же величины для гомологов будем отличать штрихами. При дегидрогенизации спиртов ( $A_1$ ) в альдегиды и кетоны ( $A_2$ ) на меди найдено <sup>(1)</sup>

$$a_1 = a_2 = a'_1 = a'_2, \quad (1)$$

и для скорости реакции первичных спиртов приблизительно <sup>(2)</sup>

$$v_d = v'_d. \quad (2)$$

В согласии с мультиплетной теорией <sup>(3)</sup>, это было объяснено одинаковой ориентацией молекул по отношению к поверхности — связями C—O и C=O при адсорбции <sup>(1)</sup> и группами >CH—OH при катализе <sup>(2)</sup>. Равенства (1) и (2) сохраняются при различных температурах; это означает, что теплоты образования адсорбционных комплексов  $\Delta H_a^0$  (теплоты адсорбции) одинаковы и одинаковы суммы этих величин с теплотами образования активированного комплекса  $\Delta H_{\ddagger}^0$  (энергии активации, ср. уравнение (11)). Такая одинаковость объясняется тем, что при указанной выше ориентации силы действуют между одинаковыми атомами, а заместители находятся далеко от реагирующих групп. Рассмотрим предэкспоненциальные множители в  $a$  и в  $v_d$ .

1. Для адсорбционного равновесия на основании статистической термодинамики мы имеем

$$a = [A \cdot S] / ([A][S]) = f_a / (f \cdot f_s) \cdot \exp(\Delta H_a^0 / kT), \quad (3)$$

где  $[A]$  — концентрация  $A$  в газе,  $[S]$  — поверхностная концентрация незанятых активных центров, а  $[A \cdot S]$  — адсорбированных молекул  $A \cdot S$ ;  $f$ ,  $f_s$  и  $f_a$  — суммы состояния веществ в том же порядке. Для разных спиртов и альдегидов  $a$  должны зависеть от  $f_a/f$ , — остальные величины в уравнении (3) одинаковы. Попытаемся рассчитать  $f_a/f$ , полагая, что расположение адсорбированной молекулы в пространстве фиксировано (см. выше) и что при этом молекула находится в потенциальной яме, — смещению целой молекулы в любом направлении, соответствующем одной из имеющихся у ней 6 внешних степеней свободы (рис. 1), противодействует квазиупругая сила.

Пусть  $f_T$ ,  $f_R$  и  $f_V$  — (усредненные) суммы состояний для внешних (поступательных, вращательных и колебательных), а  $f_i$  — для внутренних степеней свободы. Для молекулы спирта или альдегида в газе

$$f = f_T^3 f_R^2 f_I^{3n-6} = (2\pi mkT)^{3/2} / h^3 \prod_3 [(8\pi I kT)^{1/2} / h] f_I^{3n-6}, \quad (4)$$

где  $n$  — число атомов в молекуле,  $m$  — масса молекулы,  $I$  — момент инерции; остальные буквы имеют обычное значение. У молекулы в целом в газе  $f_V = 1$ .

Когда происходит адсорбция согласно указанной выше модели, у молекулы исчезают поступательные и 3 вращательные степени свободы. Поступательное движение и свободное вращение заменяются при этом 6 нормальными колебаниями всей адсорбированной молекулы (см. рис. 1). Суммы состояний для трех вращательных колебаний обозначим через  $f_{R'_a}$ , а для остальных трех нормальных колебаний — через  $f_{V'_a}$ . Суммы состояний, отвечающие внутренним степеням сво-

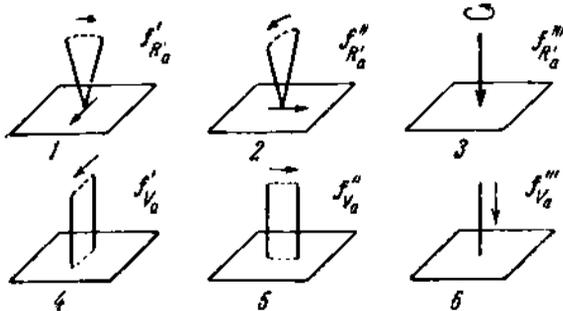


Рис. 1

боды молекулы в адсорбированном состоянии, мало отличаются от сумм состояний для молекулы в газовой фазе, так как силы адсорбции слабы и оказывают малое деформирующее влияние на молекулу. Таким образом, для адсорбированной молекулы

$$f_a = f_{R'_a}^3 f_{V'_a}^3 f_{I'_a}^{3n-6} = \prod_3 \left( 2\pi kT \frac{I_a^{1/2}}{\theta^{1/2}} / h \right) \prod_3 \left( 2\pi kT \frac{m^{1/2}}{\chi^{1/2}} / h \right) f_{I_a}^{3n-6}. \quad (5)$$

Здесь обычное выражение  $f_V = [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1}$  заменено первым членом его разложения; для частоты  $\nu$  принято ее классическое значение из формулы  $2\pi\nu = (\chi/m)^{1/2}$ . Это справедливо, когда адсорбционные силы слабы (см. выше) и колебательные уровни расположены часто. В уравнении (5)  $\chi$  — коэффициент упругости,  $\theta$  — коэффициент упругости при кручении,  $I_a$  — момент инерции адсорбированной молекулы. При адсорбции молекулы в данной ориентации две оси колебательного вращения проходят уже не через центр тяжести, как при свободном вращении, а через конец молекулы; третья (продольная) ось сохраняет свое положение. Поэтому по теореме Штейнера

$$I_a = \rho I, \quad (6)$$

где  $\rho$  — постоянная. Уравнение (6) следует подставить в уравнение (5). Разделив теперь уравнение (5) на уравнение (4), получаем:

$$f_a / f = \alpha \prod_3 (\rho / \theta \chi)^{1/2} = \text{const}, \quad (7)$$

где  $\alpha$  — постоянный множитель, содержащий температуру. Существенно, что массы молекул, их моменты инерции (а следовательно, и длины углеродных цепей молекул) сократились. Остались постоянные величины, причем  $\theta$  и  $\chi$  зависят только от природы катализатора и атомов С и О молекулы, одних и тех же для всех спиртов и альдегидов. Поэтому отношения  $f_a / f$  должны быть одинаковыми для спиртов и для альдегидов, для которых можно повторить те же рассуждения. Таким образом,

$$f_{a_1} / f_1 = f_{a_2} / f_2 = f_{a_1} / f_1 = f_{a_1} / f_1 \quad (8)$$

где индексы имеют тот же смысл, что и в (1) и (3). Тем самым доказано также уравнение (20) предыдущей работы (4) ( $S$  — энтропия):

$$\Delta S^0(A_1) = \Delta S^0(A_2) = \Delta S^0(A'_1) = \Delta S^0(A'_2). \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (3) и имея в виду постоянство  $\Delta H_a^0$  (см. выше), мы получаем уравнение (1), для которого, таким образом, дается теоретический вывод.

2. Для скорости дегидрогенизации на основании теории активированного комплекса (5) мы имеем:

$$v_a = (kT/h) [f_{\ddagger} / (f_1 f_s)] \cdot \exp(-\Delta H_{\ddagger}^0 / kT) \cdot [A_1] [S], \quad (10)$$

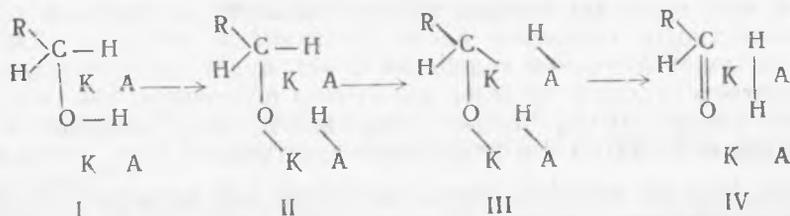
где  $f_{\ddagger}$  и  $\Delta H_{\ddagger}^0$  относятся к активированному комплексу.

Сравнивая с (3), получаем:

$$v_a = (kT/h) (f_{\ddagger} / f_a) \cdot \exp[-(\Delta H_{\ddagger}^0 - \Delta H_a^0) / kT] \cdot [A_1] \cdot [S]. \quad (11)$$

Наблюдаемая независимость  $v_a$  от давления говорит о полном покрытии поверхности (адсорбционное насыщение), и поэтому в начале реакции, пока еще практически не образовались другие вещества,  $[A_1] \cdot [S] = \text{const}$  (нулевой порядок реакции). Для разных спиртов  $\Delta H_{\ddagger}^0 - \Delta H_a^0$  тоже постоянно (см. выше), и  $v_a$  будут различаться только множителем  $f_{\ddagger} / f_a$ , который мы постараемся рассчитать.

Согласно нашей теории (6), дегидрирование спирта идет через стадии:



Здесь К — атомы активных центров катализатора первого, а А — второго рода. Сначала разрывается связь О—Н, а затем С—Н. Образование валентных связей с катализатором не доходит до конца. Лимитирующей стадией реакции является переход II—III. Стереохимическая модель для бутилового спирта, основанная на этой схеме, показана на рис. 2 — состояние II, полудегидрированная форма. Один атом водорода Н'' уже оторвался и находится при атоме катализатора А''. Другой атом водорода Н' находится пока еще при своем атоме углерода С. Радикал бутоксил опирается на катализатор своим атомом кислорода и двумя прикрепленными к α-атому С атомами водорода. Эти два атома водорода (пунктирные окружности, рис. 2) пока имеют большие ван-дер-ваальсовские радиусы. Активированный комплекс отличается от состояния рис. 2 тем, что атом Н' уже оторвался от атома С, но еще находится на пути к атому катализатора А' на расстоянии, соответствующем вершине энергетического барьера. Переход атома Н' от С к А' представляет собой движение вдоль координаты реакции и из всех стадий сопровождается наибольшей затратой энергии. При этом α-атом С притягивается к атому катализатора К'. При химическом взаимодействии ван-дер-ваальсовские

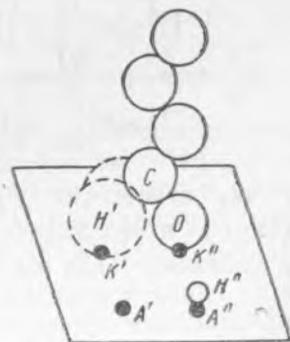


Рис. 2

радиусы переходят в меньшие, ковалентные радиусы. Найдем для этой модели сумму состояний  $f_{\ddagger}$  и сравним ее с уже известной нам функцией  $f_a$  (уравнение (5)). Очевидно, у активированного комплекса будут те же внешние степени свободы, что у адсорбированного комплекса (рис. 1), т. е.  $f_{R\ddagger}^3 f_{V\ddagger}^3$ . Последние выражения для адсорбционного и для активированного комплекса должны быть пропорциональны друг другу. В самом деле, при отрыве одного атома водорода массы почти не изменяются (для пропилового спирта на  $1/60 < 2\%$ ) и моменты инерции также; несомненно должны измениться  $\theta$  и  $\kappa$  вследствие увеличения сил притяжения, но  $\theta$  и  $\kappa$  должны быть постоянны для всех первичных спиртов, поскольку, согласно модели, во всех случаях с катализатором связаны атомы одной и той же функциональной группы. При этом мы полагаем, что и здесь колебательные уровни расположены часто, отчего для  $\nu$  можно ограничиться первым членом разложения.

Все суммы состояний для внутренних степеней свободы в адсорбционном и в активированном комплексах, за исключением одной, будут практически одинаковы, причем это относится и к электронным статистическим весам и к статистическим весам, обязанным ядерным спинам, а также к числам симметрии. Различие состоит в том, что в адсорбционном комплексе имеется колебательная степень свободы, которую можно приближенно считать за степень свободы, соответствующую валентному колебанию связи C—H' (рис. 2). В активированном комплексе эта степень свободы заменяется степенью свободы поступательного движения вдоль координаты реакции. Для всех спиртов сумма состояний колебаний C—H' будет постоянной, потому что соответствующие частоты достаточно постоянны, как это доказывают раман-спектры. Более того, вследствие большой частоты колебаний ( $\nu \approx 3000 \text{ см}^{-1}$  в газе) здесь практически  $f_{\nu_{\text{C-H}}} = 1$  для всех спиртов. Что же касается суммы состояний для движения вдоль координаты реакции, то она тоже постоянна и учитывается множителем  $kT/h$ , который в (11) выписан отдельно. Итак, мы получаем:

$$\frac{f_{\ddagger}}{f_a} = \frac{\prod_3 \left( \frac{2\pi kT}{\theta_{\ddagger}} \frac{I_{\ddagger}^{3/2}}{h} \right) \prod_3 \left( \frac{2\pi kT}{\kappa_{\ddagger}} \frac{m_{\ddagger}^{3/2}}{h} \right) f_{i_{\ddagger}}^{3n-7}}{\prod_3 \left( \frac{2\pi kT}{\theta_a^{1/2}} \frac{I_a^{3/2}}{h} \right) \prod_3 \left( \frac{2\pi kT}{\kappa_a^{1/2}} \frac{m_a^{3/2}}{h} \right) f_{i_a}^{3n-7}} = \prod_3 (\theta_{\ddagger} / \theta_a^{1/2} \kappa_{\ddagger} / \kappa_a^{1/2})^{1/2} = \text{const.} \quad (12)$$

Итак, отношения  $f_{\ddagger}/f_a$  будут одинаковы для разных первичных спиртов и независимы от температуры. Подставляя найденные  $f_{\ddagger}/f_a$  в уравнение (11), мы получаем, что и скорости дегидрогенизации для этих спиртов должны быть одинаковыми. Таким образом, сделанные предположения приводят к результатам, согласным с опытом.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
5 X 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Х. Борк, ЖФХ, 13, 421 (1939). <sup>2</sup> W. Palmer and F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. (A), 107, 255 (1925). <sup>3</sup> А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909 (1929); Юбил. сб. 30-лет. Великой Октябрьской Социалистичной Революции, изд. АН СССР, М.—Л., 1947, 1, стр. 648. <sup>4</sup> А. А. Баландин, ДАН, 63, № 3 (1948). <sup>5</sup> S. Glasstone, J. K. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes, N. Y., 1941. <sup>6</sup> А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 339 (1945).