

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МИКРОСКОПИЧЕСКИ
РАВНОВЕСНОЙ ДИССОЦИИИ – РЕКОМБИНАЦИИ
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

Дудоров В.В., Мельчакова Т.А.

(Нижний Новгород)

Предложена математическая модель микроскопически равновесной диссоциации – рекомбинации химических связей в газовой фазе, основывающаяся на использовании теории переходного состояния (активированного комплекса) в рамках идеи о микро равновесном механизме диссоциации-рекомбинации, реализующемся при условии, когда энергия, осуществляющих химическую связь атомов (групп атомов) достигает некоторой предельной для этой связи величины. При этом состояние активированного комплекса рассматривалось как микро равновесное состояние молекулы (химической связи), удовлетворяющее условию $\Delta G_r = 0$ с предельными равновесными величинами ΔS_r^* и ΔH_r^* . Для сложных реакций диссоциации-рекомбинации в модели учтены стадии образования квазимолекул и молекулярных комплексов по предлагаемой методике. Наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и справочных значений констант скоростей прямой и обратной реакций процесса диссоциации-рекомбинации.

**MATHEMATICAL MODEL of a MICROSCOPICALLY
EQUILIBRATE DISSOCIATION – RECOMBINATION of a
CHEMICAL BOND in a GAS PHASE**

V.V.Dudorov, T.A.Melchakova

(Nizhiy Novgorod)

The mathematical model of a microscopically equilibrated dissociation – recombination of chemical bonds in a gas phase has been suggested. The model is based on the utilization of the theory of the transition state (an activated complex) in limits of a microscopically equilibrated dissociation – recombination mechanism, that is carried

out under circumstances, when the energy of atoms (groups of atoms), forming a chemical bond, reaches a limit level value to this bond. Under these conditions the activated complex state was considered as the microscopically equilibrated molecular (chemical bond) state, meeting the condition $\Delta G_r=0$ with equilibrated ΔS_r^* and ΔH_r^* . For a complex reaction of a dissociation – recombination the model takes into consideration stages of the formation of quasi-molecules or molecular complexes with the aid of the propounding method. A satisfactory agreement of the calculated and inquiry rate constants is observed.

При разработке методики расчета констант скоростей реакций диссоциации и рекомбинации химических связей в газовой фазе по стандартным значениям термодинамических функций исходных и конечных реагентов нами было обнаружено [1], что достаточно удовлетворительное согласие справочных [2] и рассчитанных по известным из теории переходного состояния (активированного комплекса) уравнениям:

$$k_{(\rightarrow)} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \frac{Z_{(\rightarrow)}^\ddagger}{X} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot K_{(\rightarrow)}^\ddagger = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger}{RT}\right) \quad (1)$$

$$k_{(\leftarrow)} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \frac{Z_{(\leftarrow)}^\ddagger}{Y} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot K_{(\leftarrow)}^\ddagger = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger}{RT}\right) \quad (2)$$

где $K_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $K_{(\leftarrow)}^\ddagger$ – константы равновесия между исходным (X) и конечным (Y) реагентами и соответствующими модификациями активированного комплекса Z^\ddagger , отличающимися знаком количества движения изображающей точки по поверхности потенциальной энергии обратимой и равновесной реакции $X \leftrightarrow Y$, может быть достигнуто, если энтропии активации $\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger$ принять равными половине собственно энтропии реакции $X \leftrightarrow Y$.

Для объяснения этого удивительного факта мы воспользовались идеей известного физика Н.Н. Пирогова об обратимом микро равновесном механизме термической диссоциации газобразных молекул, реализующемся в условиях, когда энергия атомов, образующих молекулу, достигает предельной возмож-

ной величины [3]. Последнее вследствие максвелл-больцмановского закона распределения молекул по энергиям в принципе осуществимо при любом значении термодинамической температуры газообразной макросистемы. Далее в связи с тем, что период свободного пробега газообразных молекул значительно больше периода их соударения, соответствующее равновесное микросостояние молекулы, с нашей точки зрения, допустимо было отождествить с переходным состоянием изолированной системы, например с активированным комплексом Z^\ddagger , для которого вероятности микропроцессов диссоциации и рекомбинации в первом приближении равны. В общем случае такое состояние молекулы не совпадает со среднестатистическим состоянием, но его доли (см. соотношения (1) и (2)) относительно реагентов X и Y, удовлетворяют условию равновесного состояния процессов диссоциации и рекомбинации химической связи в замкнутой макросистеме в целом, описывающегося изотермой химической реакции, приведенной к стандартному состоянию по внутренним параметрам макросистемы:

$$\ln K_p^0 = -\Delta G_r^0 / RT \quad (3)$$

где K_p^0 – безразмерная [4] константа равновесия, равная отношению $k_{(\rightarrow)} / k_{(\leftarrow)}$.

Правая часть уравнения (3) обращается в нуль при условии $K_p^0 = 1$, что при температуре макросистемы T^* определяет выполнение термодинамического равенства:

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_r^* = \Delta H_r^* - T^* \cdot \Delta S_r^* = 0 \quad (4)$$

которое в свете системы уравнений (1) и (2) при условии концентрационной идентичности активированных комплексов $Z^\ddagger_{(\rightarrow)}$ и $Z^\ddagger_{(\leftarrow)}$ (согласно нашему допущению это равновесное микросостояние молекулы) соответствует равенству концентраций реагентов X и Y и равенству вероятностей микропроцессов диссоциации и стабилизации химической связи в молекуле. Таким образом, условие термодинамического равновесия химической связи в молекуле, по-видимому, сводится к соотношению (4) и является более ограниченным, чем равенство (3) для макросистемы в целом.

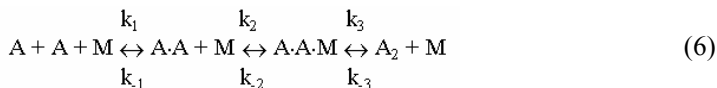
Согласно второму закону равновесной термодинамики само-

произвольное протекание реакции диссоциации-рекомбинации в замкнутой системе возможно только в случае $\Delta G_r < 0$, поэтому выполнение равенства (4), в свете сказанного, является предельным условием как самопроизвольной диссоциации, так и рекомбинации химической связи в молекуле. Отсюда следует, что величины T^* , ΔH_r^* и ΔS_r^* являются предельными термодинамическими характеристиками химической связи, способной подвергаться микроравновесному процессу диссоциации – рекомбинации в замкнутой макросистеме, и могут определять величины энтальпии ($\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $\Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger$) и энтропии ($\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger$) активации реакций диссоциации и рекомбинации. Действительно ранее [4] нами было показано, что для случая диссоциации изолированной молекулы R_1R_2 по связи R_1-R_2 эти величины равны:

$$\begin{aligned} \Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger &= (D^0_0(R_1-R_2) + \Delta H^0_{r,T^*}(R_1-R_2))/2 \\ \Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger &= (D^0_0(R_1-R_2) - \Delta H^0_{r,T^*}(R_1-R_2))/2 \\ \Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger &= +\Delta S^0_{r,T^*}(R_1-R_2)/2 \\ \Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger &= -\Delta S^0_{r,T^*}(R_1-R_2)/2 \end{aligned} \quad (5)$$

Возможности метода переходного состояния (активированного комплекса), на наш взгляд, ограничены тем, что его принято применять лишь к расчету констант скоростей элементарных реакций. Между тем наиболее надежные справочные данные, необходимые для проверки качества предлагаемой нами модели расчета, имеются преимущественно по константам скоростей второго порядка для реакций диссоциации и по константам скоростей третьего порядка для реакций рекомбинации химических связей в газовой фазе [2], протекающих в ряде случаев по сложным механизмам. Это делает необходимым применение метода переходного состояния для оценки констант скоростей и сложных процессов, осуществляющихся с участием квазимолекул или молекулярных комплексов. Последнее вполне реально, если исходить из представления о едином механизме реакции диссоциации и обратной ей реакции рекомбинации химической связи в рамках многостадийного обратимого процесса. Завершающая стадия этого процесса (в прямом или обратном направлении) протекает через достижение микроравновесного состояния химической связи в переходном состоянии квазимолекулы или молекулярного комплекса.

Для отбора сложных констант скоростей диссоциации и рекомбинации, удовлетворяющих идее микроскопически равновесного переходного состояния, вероятных в рамках единого многостадийного, механизма целесообразно воспользоваться схемой Райса [5]:



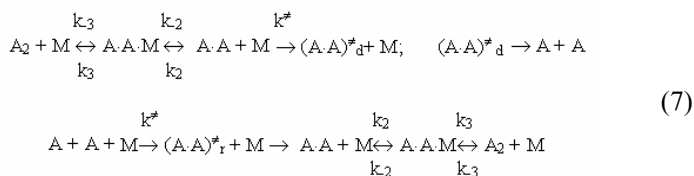
где механизм диссоциации может быть описан одной модификацией схемы (6):

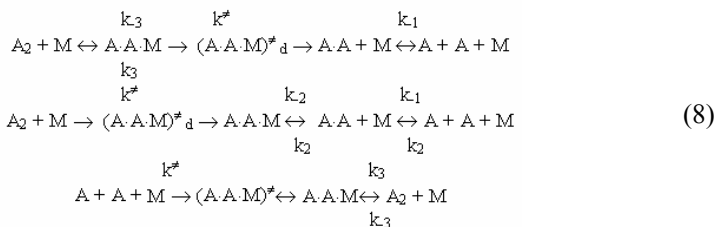


а рекомбинации – другой:



Нетрудно убедиться, что дополнение схемы Райса переходными состояниями вида $Z^\ddagger_{(\rightarrow)}$ и $Z^\ddagger_{(\leftarrow)}$ делает возможным её использование для оценки констант скоростей диссоциации и рекомбинации с помощью метода переходного состояния. Допустим, что реакция диссоциации может протекать через квазиравновесные стадии образования переходных состояний $(A \cdot A)^\ddagger_d$ или $(A \cdot A \cdot M)^\ddagger_d$, а реакция рекомбинации – соответственно через квазиравновесные стадии образования переходных состояний $(A \cdot A)^\ddagger_r$ или $(A \cdot A \cdot M)^\ddagger_r$, и представим схему (6), в свете образования микроравновесных переходных состояний квазимолекул и переходных комплексов двумя частными схемами:





В схеме (7) лимитирующей стадией процесса диссоциации является стадия образования переходного состояния $(A \cdot A)^\ddagger_d$, что возможно при условии $k_2 \gg k^\ddagger$. В приближении стационарности концентраций квазимолекул $A \cdot A$ и молекулярных комплексов $A \cdot A \cdot M$ при этом условии можно получить константу равновесия для лимитирующей стадии:

$$K_{(\rightarrow)}^* = \frac{[(A \cdot A)_d^\ddagger] \cdot [M]}{[A \cdot A] \cdot [M]} = \frac{k_2 k_3 \cdot [(A \cdot A)_d^\ddagger]}{k_{-2} k_{-3} \cdot [A_2]} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} \cdot K_{(\rightarrow)}^\ddagger$$

при подстановке которой в формулу (1) вместо константы $K_{(\rightarrow)}^*$ константа диссоциации $k'_d = k_{(\rightarrow)} \cdot k_2 k_3 / k_{-2} k_{-3}$ формально становится сложной константой скорости первого порядка, хотя и не должна существенно отличаться от соответствующей элементарной константы скорости диссоциации молекул A_2 , поскольку безразмерному отношению констант равновесия k_2/k_{-2} и k_3/k_{-3} соответствуют близкие по природе элементарные акты с противоположными по знаку приращениями энергии Гиббса.

Лимитирующей стадией процесса рекомбинации в схеме (7) является стадия образования переходного состояния $(A \cdot A)^\ddagger_r$ квазимолекулы $A \cdot A$ из исходных продуктов по элементарной тримолекулярной реакции. Соответствующая константа скорости рекомбинации формально является константой скорости второго порядка.

В схеме (8) одной из лимитирующих стадий процесса диссоциации является стадия образования переходного состояния $(A \cdot A \cdot M)^\ddagger_d$ молекулярного комплекса $A \cdot A \cdot M$, что возможно при условии $k_3 \gg k^\ddagger$. В приближении стационарности концентрации комплексов $A \cdot A \cdot M$ при этом условии можно получить константу равновесия:

$$K_{(\rightarrow)}^* = \frac{[(A \cdot A \cdot M)_d^\ddagger]}{[A \cdot A \cdot M]} = \frac{k_3 \cdot [(A \cdot A \cdot M)_d^\ddagger]}{k_{-3} [M] \cdot [A_2]} = \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot K_{(\rightarrow)}^\ddagger$$

при подстановке которой в формулу (1) вместо константы $K_{(\rightarrow)}^\ddagger$ константа диссоциации $k_d^\ddagger = k_{(\rightarrow)} \cdot /k_{-3}$ формально становится становиться сложной константой скорости первого порядка, отличающейся от соответствующей элементарной константы на величину сомножителя k_3 / k_{-3} с размерностью моль \cdot л⁻¹. Другой лимитирующей стадией может быть непосредственное образование переходного состояния $(A \cdot A \cdot M)_d^\ddagger$ по элементарной бимолекулярной реакции.

Лимитирующей стадией процесса рекомбинации в схеме (8) является стадия образования переходного состояния $(A \cdot A \cdot M)_r^\ddagger$ комплекса $A \cdot A \cdot M$ из исходных продуктов, по элементарной тримолекулярной реакции.

Константы равновесия $K_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $K_{(\leftarrow)}^\ddagger$, вычисляемые по термодинамическим данным, безразмерны и приведены к нормальному давлению [4], поэтому после приведения их к размерному виду естественные размерности рассмотренных выше сложных констант скоростей диссоциации и рекомбинации восстанавливаются, но при описания этих и элементарных констант скоростей в размерностях: см³·моль⁻¹·с⁻¹ или см⁶·моль⁻²·с⁻¹, необходимо было использовать пересчетное значение концентрации $4,1 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³, соответствующее нормальному давлению. В связи с этим и с учетом известного соотношения: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}$ на основании формул (1) и (2) и результатов обсуждения схем (7) и (8), для расчета констант скоростей в рамках обсуждаемой математической модели были использованы уравнения вида:

$$k_d = \chi_d \cdot (RT)^{-\Delta v} \cdot k_{(\rightarrow)}^\ddagger, \quad k_r = \chi_r \cdot (RT)^{-\Delta v} \cdot k_{(\leftarrow)}^\ddagger$$

где χ – коэффициент прохождения через конфигурацию активированного комплекса (расчеты производили в приближении $\chi_r = \chi_d = 1$), Δv – приращение числа молей газообразного вещества, $k_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $k_{(\leftarrow)}^\ddagger$ – выражения констант, получаемые на основе обсуждения схем (7) и (8).

В константах $k_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $k_{(\leftarrow)}^\ddagger$ учитывали термодинамический вклад молекул М в образование переходного состояния с помо-

шью соотношений типа (5). Для этого с учетом полученных ранее результатов [6]: величины ΔH^\ddagger в формулах (1) и (2) дополняли работами сжатия или расширения системы, привязанными к температуре системы, а величины ΔS^\ddagger – энтропиями сжатия молекул М, оцененными нами ранее [7]. В результате для расчета элементарных бимолекулярных констант скоростей диссоциации (k_d) и тримолекулярных констант скоростей рекомбинации (k_r) были получены формулы:

$$k_d = 8,09 \cdot 10^{13} \cdot T \cdot \exp((\Delta S^\ddagger_{(\rightarrow)} + \Delta S_c) / R) \cdot \exp(-(\Delta H^\ddagger_{(\rightarrow)} / RT) - 1) \quad (9)$$

$$k_r = 1,97 \cdot 10^{18} \cdot T \cdot \exp((\Delta S^\ddagger_{(\leftarrow)} + \Delta S_c) / R) \cdot \exp(-(\Delta H^\ddagger_{(\leftarrow)} / RT) - 2) \quad (10)$$

где величины $\Delta H^\ddagger_{(\rightarrow)}$, $\Delta H^\ddagger_{(\leftarrow)}$, $\Delta S^\ddagger_{(\rightarrow)}$ и $\Delta S^\ddagger_{(\leftarrow)}$ определяли по формулам (5), ΔS_c – энтропия сжатия.

Таблица 1. Логарифмы констант скоростей реакций диссоциации

Реакция	Температура, К	Логарифм бимолекулярной константы скорости				
		Справочное значение				Расчет
H ₂ + H ₂ = H ₂ + H + H	500	-29,0				-29,0
	1000	-6,6				-5,41
	1500	0,9				2,55
	2000	4,5				6,57
	2500	6,8				9,00
	3000	8,2				10,64
	3500	9,3				11,82
Ar + O ₂ = Ar + O + O	500	-36,5				-35,50
	800	-17,2				-15,59
	1100	-8,4				-6,50
	1400	-3,4				-1,27
	1700	-0,1				2,12
	2000	2,2				4,51
	2300	3,8				6,29
2600	5,1				7,66	
Br ₂ + Br ₂ = Br ₂ + Br + Br	600				-0,5	-0,51
	900				4,7	5,33
	1200	7,5	7,7	7,6	7,4	8,29
	1500	8,9	8,8	8,8	8,9	10,09

Константы скоростей диссоциации по механизму с участием переходного состояния $(A \cdot A \cdot M)^\ddagger$ и молекулярного комплекса $A \cdot A \cdot M$ не рассчитывали, поскольку значения констант, приводи-

мые в справочнике [2], получены в области достаточно низких давлений, где образование подобных комплексов маловероятно.

Таблица 2. Логарифмы констант скоростей реакций рекомбинации

Реакция	Температура, К	Логарифм тримолекулярной константы скорости						Расчет		
		Справочное значение								
$H_2 + H_2 = H_2 + H + H$	500				-			15,8	16,71	
	1000							15,5	16,21	
	1500							15,3	16,11	
	2000							15,2	16,11	
	2500		15,5					15,1	15,1	16,13
	3000	14,9	15,4	15,0	14,9	15,4		15,0	16,15	
	3500	14,9	15,3	14,9	14,9	15,3		14,9	16,18	
$Ar + O_2 = Ar + O + O$	500							13,8	15,16	
	800							13,7	14,90	
	1100							13,6	14,84	
	1400							13,6	14,82	
	1700							13,5	14,83	
	2000						13,4	13,5	14,84	
	2300							13,4	14,87	
	2600						13,4	14,89		
$Br_2 + Br_2 = Br_2 + Br + Br$	600				16,0	16,4	16,1	15,9	14,98	
	900			15,3	15,5	15,8	15,8	15,6	15,00	
	1200	15,1	15,3	14,8	15,2	15,3	15,6	15,5	15,04	
	1500				15,1	15,0	15,4	15,4	15,10	

Результаты оценок логарифмов констант скоростей для реакций: $H_2 + H_2 \leftrightarrow H + H + H_2$, $O_2 + Ar \leftrightarrow O + O + Ar$ и $Br_2 + Br_2 \leftrightarrow Br + Br + Br_2$, по термодинамическим данным на основании предлагаемой нами модели, с одной стороны, и по параметрам эмпирических зависимостей из справочника [2], с другой стороны, приведены соответственно в табл. 1-2. Максимальная погрешность расчета логарифма в допущении неточностей в величинах энтальпий и энтропий активации, равных соответственно ± 1 кДж·моль⁻¹ и ± 1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, не превышала $\pm 0,22$. В связи с этим из сравнения расчетных и справочных значений, приведенных в таблицах, следует, что предлагаемая нами математическая модель микроскопически равновесной диссоциации-рекомбинации химической связи в газовой фазе в целом правдоподобна и позволяет производить оценки соответствующих констант скоростей исключительно по термодинамическим данным с удовлетворительной для химической кинетики точно-

стью, особенно при низких температурах. Наилучшее согласие справочных и расчетных значений наблюдается в случае реакции диссоциации-рекомбинации брома. В случае водорода и кислорода расчетные значения констант скоростей рекомбинации примерно на порядок выше справочных. Завышение результатов расчета над справочными величинами наблюдается, особенно в области высоких температур, и случае расчета логарифмов констант скоростей диссоциации. Причиной может быть нарушение максвелл-болцмановского распределения в макросистеме. Последнее может свидетельствовать о наличии систематической погрешности в предлагаемой методике расчета, которая несомненно требует дальнейшего совершенствования. Вместе с этим, на наш взгляд, предложенная модель может быть использована для экспрессной оценки констант скоростей реакций диссоциации-рекомбинации в газовой фазе.

Литература.

1. Дудоров В.В., Мельчакова Т.А. //Сб. Математика. Компьютер. Образование. М.
2. Вып.6.Ч.2. 199. С. 380-385.
3. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.
4. Пирогов Н.Н. //Ж. Русского физико-химического общества. 1985. Т.17. Вып.1. Ч.физич. С.114-135.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М. Т. 1-4. 1978-1982.
6. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М. 1958. С.197-216.
7. Дудоров В.В., Мельчакова Т.А., Гурбатова А.П. //Сб. Математика. Компьютер. Образование. М. Вып.9.Ч.2. 2002. С.646-653.
8. Дудоров В.В., Мельчакова Т.А., Мишанов А.Р. //Сб. Математика. Компьютер. Образование. М. Вып.9.Ч.2. 2002. С.654-662.