

РОЛЬ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МИКРОРАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В СОЗДАНИИ НОВЫХ МОДЕЛЕЙ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Дудоров В. В., Мельчакова Т. А., Мишанов А. Р.

(Россия, Нижний Новгород)

Ранее нами была показана возможность расчета по термодинамическим данным констант скоростей реакций в газовой фазе, основывающаяся на использовании теории переходного состояния (активированного комплекса) в рамках идеи о микро равновесном механизме реакции, реализующемся при условии, когда энергия атомов (групп атомов) осуществляющих химическую связь, участвующую в реакции замещения, достигает некоторой предельной для этой связи величины. При этом переходное состояние рассматривалось как микро равновесное состояние активированного комплекса (химических связей, участвующих в реакции замещения), удовлетворяющее предельным равновесным термодинамическим характеристикам химических связей, участвующих в реакции замещения. В настоящее время аналогичный результат нами получен для наиболее сложного случая бимолекулярного взаимодействия двух валентно-насыщенных молекул на примере обратимой газофазной реакции $H_2 + I_2 = 2HI$.

Представление о микро равновесном состоянии химической связи ранее [1, 2] было нами использовано для создания моделей расчета констант скоростей диссоциации и рекомбинации химических связей в двух- и трехатомных молекулах и реакций замещения атомов в двухатомных молекулах в газовой фазе. Это представление основывается на том, что для любой молекулы (химической связи А-В) по термодинамическим данным могут быть установлены предельные величины приращений тер-

модинамических характеристик: свободной энергии Гиббса (ΔG_{A-B}^*), энтальпии (энергосодержания) (ΔH_{A-B}^*), энтропии (ΔS_{A-B}^*), соответствующих конечной максимальной равновесной температуре её существования (температуре разложения) T^* [3], удовлетворяющей условию $\Delta G_{A-B}^* = 0$. В общем случае такое состояние молекулы (химической связи) не совпадает со средне-статистическим состоянием, но вследствие максвелл-больцмановского закона распределения молекул по энергиям в принципе осуществимо в соответствующих равновесных концентрациях при любом значении термодинамической температуры газообразной макросистемы и может удовлетворять условию равновесного состояния процессов диссоциации и рекомбинации химической связи в замкнутой макросистеме в целом, описываемым изотермой химической реакции, приведенной к стандартному состоянию по внутренним параметрам макросистемы:

$$\ln K_p^0 = -\Delta G_r^0 / RT,$$

где K_p^0 — безразмерная [4] константа равновесия. Правая часть уравнения (1) обращается в нуль при условии $K_p^0 = 1$, что при температуре макросистемы T^* определяет выполнение термодинамического равенства:

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{A-B}^* = \Delta H_{A-B}^* - T^* \cdot \Delta S_{A-B}^* = 0,$$

соответствующего равенству вероятностей микропроцессов диссоциации и стабилизации связи А-В и, одновременно, совпадению условий микроскопического и макроскопического равновесия в системе.

Существенно, что представление о микро равновесном состоянии химической связи позволяет устранить недостатки в теоретическом описании предельного энергетического состояния химической связи (молекулы), недоступном современной статистико-вероятностной молекулярно-кинетической теории газообразного состояния вещества по причине использования интеграла Пуассона, лежащего в основе статистических расче-

тов функций по состояниям молекул, величина которого может быть определена только в пределах интегрирования 0 и ∞ . Последнее фактически является допущением возможности равновесного существования молекул (химических связей) до температур и энергий, равных бесконечности, что не соответствует действительности. Например, для расчета константы скорости медленной [5] бимолекулярной реакции $AB + CD = AC + BD$ в условиях термической активации может быть, в рамках статистической теории переходного состояния (активированного комплекса), использовано соотношение [5]:

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F(X^\ddagger)}{F(AB) \cdot F(CD)} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_r}{RT}\right),$$

где $F(AB)$, $F(CD)$, $F(X^\ddagger)$ — статистические суммы по состояниям исходных реагентов AB и CD и активированного комплекса X^\ddagger ; ΔE_r — энергия активации, k_r — макроскопическая константа скорости реакции [5]; k , h и R — соответственно постоянные Больцмана, Планка и газовая постоянная; T — температура системы.

Недостатком выражения (3) является его статистико-вероятностный характер, фактически не позволяющий получить строго детерминированное значение константы скорости реакции по причине отсутствия точно известных данных об энергии активированного энергетического состояния и соответствующей геометрической структуре активированного комплекса. В отличие от статистико-вероятностной молекулярно-кинетической интерпретации величины (3) термодинамическое представление о микро равновесном состоянии химической связи может оперировать вполне детерминированными характеристиками предельного (переходного) состояния химической связи, которое позволяет воспользоваться термодинамической формой [6] интерпретации константы скорости в методе переходного состояния (активированного комплекса). В самом деле, если допустить, что энергетическое состояние активированного комплекса X^\ddagger ($A \bullet B \bullet C \bullet D$) в переходном состоянии реакции $AB + CD \rightarrow AC + BD$ и находящегося в состоянии макроскопического равновесия с реагентами AB и CD , может удовлетворять

условиям $\Delta G_{A-B}^* = 0$ и $\Delta G_{C-D}^* = 0$, т.е. удовлетворять условиям микро равновесного состояния изолированной системы $A \bullet B \bullet C \bullet D$, при которых вероятности микропроцессов диссоциации и рекомбинации связей $A-B$ и $C-D$ в первом приближении равны, то величина константы скорости обмена частицами C и B может быть описана с помощью известной из теории переходного состояния (активированного комплекса) формулы [6]:

$$k_{(\rightarrow)} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{X_{(\rightarrow)}^\ddagger}{[AB] \cdot [CD]} = \frac{kT}{h} \cdot K_{(\rightarrow)}^\ddagger = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger}{RT}\right) \quad (4)$$

или её квантового аналога [7]:

$$k_{(\rightarrow)} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \frac{X_{(\rightarrow)}^\ddagger}{[AB] \cdot [CD]} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot K_{(\rightarrow)}^\ddagger = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger}{RT}\right), \quad (5)$$

где $K_{(\rightarrow)}^\ddagger$ — константа равновесия между исходными реагентами и активированным комплексом $X_{(\rightarrow)}^\ddagger$.

Для обратной реакции аналогичные выражения могут быть записаны в виде:

$$k_{(\leftarrow)} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{X_{(\leftarrow)}^\ddagger}{[AC] \cdot [BD]} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot K_{(\leftarrow)}^\ddagger = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger}{RT}\right), \quad (6)$$

$$k_{(\leftarrow)} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \frac{X_{(\leftarrow)}^\ddagger}{[AC] \cdot [BD]} = \frac{kT}{2\pi h} \cdot K_{(\leftarrow)}^\ddagger = \frac{kT}{2\pi h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger}{RT}\right), \quad (7)$$

где $(\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $\Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger)$ — энтальпии, $(\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger)$ — энтропии активации прямой и обратной реакций соответственно.

Выдвинутые допущения о величинах энергий Гиббса химических связей $A-B$, $C-D$, $A-C$ и $B-D$, в активированных комплексах $X_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $X_{(\leftarrow)}^\ddagger$ позволяют предположить, что энтальпии и энтропии активации прямой и обратной реакций соответственно должны быть близки к величинам приращений энтальпий и эн-

тропий, необходимых для разрыва или возбуждения перечисленных связей в их предельное равновесное состояние, удовлетворяющее равенству (2). В качестве примера нами была исследована возможность кинетического описания достаточно исследованной бимолекулярной газофазной реакции $H_2 + I_2 = 2HI$.

Вследствие разницы в энергиях разрыва связей $H-H$, $I-I$, и $H-I$ маловероятно, что комплексы $X_{(\rightarrow)}^{\ddagger}$ и $X_{(\leftarrow)}^{\ddagger}$ идентичны. Поэтому для оценки величин энтальпий активации ($\Delta H_{(\rightarrow)}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{(\leftarrow)}^{\ddagger}$) и энтропий активации ($\Delta S_{(\rightarrow)}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{(\leftarrow)}^{\ddagger}$), необходимых для протекания прямого микро равновесного обратимого процесса $H_2 + I_2 = 2HI$ были составлены системы уравнений:

$$\begin{cases} \Delta H_{(\rightarrow)}^{\ddagger} + \Delta H_{HH} + \Delta H_{II} = \Delta H(X_{(\rightarrow)}^*), \\ \Delta H(X_{(\rightarrow)}^{\ddagger}) = 2\Delta H_{HI}^* + Q_r - \Delta(\Delta H_{H-H}) - \Delta(\Delta H_{I-I}) + \Delta H_{(\rightarrow)}^{\ddagger}, \\ \Delta H_{(\rightarrow)}^{\ddagger} + \Delta H_{(\leftarrow)}^{\ddagger} = \Delta H_{I-I}^* + \Delta(\Delta H_{H-H}) + \Delta(\Delta H_{I-I}), \end{cases} \quad (8)$$

где ΔH_{HH} , ΔH_{II} , ΔH_{I-I}^* и $\Delta H(X_{(\rightarrow)}^*)$ — соответственно энтальпии образования веществ при температуре реакции в системе и предельных значениях температуры микро равновесного состояния связей $H-I$ в комплексе $X_{(\rightarrow)}^{\ddagger}$; Q_r — тепловой эффект реакции; $\Delta(\Delta H_{I-I}) = (\Delta H_{I-I}^* - \Delta E_{I-I})$, $\Delta(\Delta H_{H-H}) = (\Delta H_{H-H}^* - \Delta E_{H-H})$, $\Delta(\Delta H_{H-I}) = (\Delta H_{H-I}^* - \Delta E_{H-I})$ — разности между предельными величинами энтальпий и энергиями связи соответственно для связей $I-I$, $H-H$, $H-I$; $\Delta H_{(\rightarrow)}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{(\leftarrow)}^{\ddagger}$ — соответственно энтальпии активации прямого и обратного образования комплекса $X_{(\rightarrow)}^{\ddagger}$; $\Delta H_{I-I}^* < \Delta H_{H-H}^*$.

$$\begin{cases} \Delta S_{(\rightarrow)}^{\ddagger} + S_{II} + S_{HH} = S(X_{(\rightarrow)}^{\ddagger}), \\ S(X_{(\rightarrow)}^{\ddagger}) = 2S_{HI}^* - \Delta S_r - \Delta S_{I-I} - \Delta(\Delta S_{H-H}) + \Delta S_{(\leftarrow)}^{\ddagger}, \\ \Delta S_{(\rightarrow)}^{\ddagger} + \Delta S_{(\leftarrow)}^{\ddagger} = 0, \end{cases} \quad (9)$$

где ΔS_r — приращение энтропии системы в результате реакции, остальные обозначения энтропийных величин аналогичны обозначениям в системе (8).

Величины $\Delta(\Delta H_{H-H})$, $\Delta(\Delta H_{I-I})$ и $\Delta(\Delta S_{H-H}) + \Delta(\Delta S_{I-I})$ — соответственно необходимы для учета изменения энергетических и пространственных характеристик параметров микросистемы при образовании переходного состояния (активированного комплекса). Задача третьего сверху уравнения системы (8) состоит в необходимости учета минимальных затрат энергии для образования переходного состояния $X_{(\rightarrow)}^\ddagger$. Третье уравнение сверху системы (9) отражает необходимость соблюдения второго закона термодинамики применительно к равновесным изолированным системам.

Решения систем (8) и (9) имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger &= (\Delta H_{HH}^* - \Delta H_{HI}) + \Delta H_{I-I}^* / 2, \\ \Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger &= (\Delta S_{HH}^* - \Delta S_{HI}) - (\Delta(\Delta S_{H-H}) + \Delta(\Delta S_{I-I}))/2. \end{aligned} \quad (10)$$

В предположении, что комплексы $X_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $X_{(\leftarrow)}^\ddagger$ не идентичны, аналогичные описания были получены и для обратной реакции $2HI \rightarrow H_2 + I_2$.

$$\begin{cases} \Delta H(X_{(\rightarrow)}^\ddagger) + 2\Delta H_{HI} = \Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger, \\ \Delta H(X_{(\rightarrow)}^\ddagger) = \Delta H_{HH}^* + \Delta H_{I-I}^* + Q_r - 2\Delta(\Delta H_{H-I}) + \Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger, \\ \Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger + \Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger = \Delta H_{H-I}^* - \Delta E_{I-I} + \Delta(\Delta H_{H-H}) + 2\Delta(\Delta H_{H-I}), \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} \Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger + 2S_{HI} = S(X_{(\rightarrow)}^\ddagger), \\ S(X_{(\rightarrow)}^\ddagger) = S_{II}^* + S_{HH}^* - 2\Delta(\Delta S_{H-I}) + \Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger, \\ \Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger + \Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger = 0, \end{cases} \quad (12)$$

где величины $\Delta(\Delta H_{H-H})$, $\Delta(\Delta H_{H-I})$ и $\Delta(\Delta S_{H-I})$ — соответственно необходимы для учета изменения энергетических и пространственных характеристик параметров микро-системы в ходе

образования переходного состояния (активированного комплекса). Задача третьего сверху уравнения системы (11) состоит в необходимости учета минимальных затрат энергии для образования переходного состояния $X_{(\rightarrow)}^\ddagger$.

Решения систем (11) и (12) имеют вид:

$$\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger = ((\Delta H_{HH}^* - \Delta H_{HH}) + (\Delta H_{II}^* - \Delta H_{II}) + (\Delta H_{H-I}^* - \Delta E_{I-I}) + \Delta(\Delta H_{H-H}) / 2, \quad (13)$$

$$\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger = ((S_{HH}^* - S_{HH}) + (S_{II}^* - S_{II})) / 2 - 2\Delta(\Delta S_{H-I}).$$

Константы равновесия $K_{(\rightarrow)}^\ddagger$ и $K_{(\leftarrow)}^\ddagger$ в формулах (4)–(7), вычисляемые по термодинамическим данным [8], безразмерны и приведены к нормальному давлению, поэтому в ходе возвращения их к размерному виду по нормальным значениям концентраций их естественные размерности могут быть восстановлены в рамках описания этих элементарных констант скоростей в размерностях: $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Тогда с учетом решений (10) и (13) для расчета элементарных бимолекулярных констант скоростей обсуждаемых реакций по формулам (4)–(7) можно было получить выражения:

$$k_{(\rightarrow)} = 2.08 \cdot 10^{13} \cdot T \cdot \exp(\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger / R) \cdot \exp(-(\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger / RT)), \quad (14)$$

$$k_{(\rightarrow)} = 3.31 \cdot 10^{12} \cdot T \cdot \exp(\Delta S_{(\rightarrow)}^\ddagger / R) \cdot \exp(-(\Delta H_{(\rightarrow)}^\ddagger / RT)), \quad (15)$$

$$k_{(\leftarrow)} = 2.08 \cdot 10^{13} \cdot T \cdot \exp(\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger / R) \cdot \exp(-(\Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger / RT)), \quad (16)$$

$$k_{(\leftarrow)} = 3.31 \cdot 10^{12} \cdot T \cdot \exp(\Delta S_{(\leftarrow)}^\ddagger / R) \cdot \exp(-(\Delta H_{(\leftarrow)}^\ddagger / RT)). \quad (17)$$

Результаты оценок логарифмов констант скоростей по формулам (14) и (16) и сопутствующих расчетов приведены в табл. 1. Величины логарифмов констант скоростей, соответствующих формулам (15) и (17), всегда меньше на величину 0.8. Формально максимальная погрешность расчета логарифма в допущении неточностей в величинах энтальпий и энтропий активации, равных соответственно $\pm 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\pm 1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, не превышала ± 0.22 , хотя могла быть и выше вследствие недостаточной достоверности некоторых термодинамических и других справочных данных.

В соответствии с данными табл. 1 логарифмы констант равновесия газофазной реакции $H_2 + I_2 = 2HI$, вычисленные на основе предлагаемой нами модели вполне укладываются в ряды справочных значений. Логарифмы констант скоростей прямой и обратной реакций примерно на порядок величины выше не очень обширных справочных данных. Согласно расчету по справочным данным [9] логарифм константы скорости прямой реакции при 600 К равен 0.67, а при 700 К равен $1.48 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Логарифм константы скорости обратной реакции по данным различных исследователей размещается в интервале от -2.56 до -2.13 при 600 К и в интервале $0.57-3.2$ при 700 К. Соответствующие логарифмы константы равновесия реакции размещаются в интервалах от 0.84 до 1.73 при 600 К и от 0.57 до 3.20 при 700 К.

Таблица 1. Термодинамические и кинетические характеристики реакции $H_2 + I_2 = 2HI$

Температура, К	$\Delta S_{(→)}$	$\Delta S_{(←)}$	$\Delta H_{(→)}$	$\Delta H_{(←)}$	$\lg k_{(→)}$	$\lg k_{(←)}$	lg K		
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹		кДж·моль ⁻¹		см ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		Расчет	Справочник	
	[10]	[11]							
500	50.18	30.83	168.8	172.4	1.00	-0.39	1.39	2.07	1.04
600	39.89	24.08	165.8	169.0	3.69	2.64	1.26	1.85	
800	30.98	14.43	159.6	162.5	7.42	6.36	1.06	1.56	
1000	23.70	6.88	153.1	155.6	9.56	8.55	1.01	1.38	0.73
1200	17.56	0.64	146.4	148.7	10.94	9.95	0.99	1.25	0.67
1400	12.25	-4.71	139.4	142.0	11.90	10.91	0.98	1.15	0.63
1600	7.53	-9.41	132.3	134.7	12.60	11.63	0.97	1.08	0.59

Из сравнения расчетных и справочных значений, приведенных в табл. 1, следует, что предлагаемая нами модель расчета констант скоростей газофазной реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ в целом правдоподобна и позволяет производить оценки соответствующих констант скоростей исключительно по термодинамическим данным с удовлетворительной для химической кинетики точностью. Это является подтверждением эффективности применения моделей расчета констант скоростей реакций на основе представления о микро равновесном состоянии химической связи.

Таблица 2. Предельные равновесные термодинамические характеристики связей

Молекула	Температура T°, K	ΔS_{298}	ΔS°	$\Delta S^{\circ} - \Delta S_{298}$	ΔE_0	ΔH°	$\Delta H^{\circ} - \Delta E_0$
		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹					
H_2	3719	98.6	124.3	24.7	431.3	462.3	30.9
I_2	1453	100.8	110.6	9.8	148.6	160.8	12.2
HI	2855	89.0	111.3	22.3	292.7	316.9	24.2

Список литературы:

1. Дудоров В.В., Мельчакова Т.А., Мишанов А.Р. // Сб. Математика. Компьютер. Образование. М. Вып.9. Ч.2. С.654–662.
2. Дудоров В.В., Мишанов А.Р. // Сб. Математика. Компьютер. Образование. — М. Вып.11. Ч.2. С. 821–828.
3. Dudorov V.V., Mishanov A.R. // Abstracts of the Conference “New Approaches in Coordination and Organo Metallic Chemistry. Look from 21-th Century” // Nizhny Novgorod. June 1–6. 2002. P.30.
4. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. М.: Академия, 2003. 464с.
5. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: 1976.
6. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИИЛ, 1948. 584с.
7. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: 1982.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М. 1978-1982. Т.1–4.
9. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М., 1970.
10. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: ГНТИХЛ, 1959. 123с.
11. Справочник химика. Т.3. М.–Л.: Химия, 1964. 1005с.

**ROLE OF IDEA ABOUT THE MICROEQUILIBRIUM
CONDITION OF CHEMICAL BOND IN CREATION OF NEW
MODELS OF CALCULATION OF CONSTANTS OF SPEEDS
OF REACTIONS IN THE GAS PHASE**

Dudorov V. V., Melchakova T. A., Mishanov A. R.

(Russia, Nizhni Novgorod)

Earlier the possibility of a calculation of velocity constants to reactions in a gas phase on thermodynamics data has been indicated by us. This possibility is based on the utilization of the theory of the transition state (an activated complex) in limits of a microscopically equilibrated mechanism of a reaction, that is carried out under circumstances, when the energy of atoms (groups of atoms), forming a chemical bond, taking part in the reaction, reaches a limit level value to this bond. Under these conditions the transition state was considered as the microscopically equilibrated state of an activated complex (chemical bonds, taking part in the reaction), meeting top equilibrated values of thermodynamics characteristics of chemical bonds, taking part in the reaction. Now the similar result is received by us for the most complex (difficult) case bimolecular interactions of two molecules by the example of convertible reaction $H_2 + I_2 = 2HI$ in gas phase.