

УДК 554.421: 544.144.7: 541.115

Филончук А.В., Кравченко И.В., Дышловой В.И.

**ЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ  
В УРАВНЕНИИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ  
ДЛЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ***Технологический институт Восточноевропейского национального университета  
им. В. Даля**Филиал института физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко*

В литературе [1] для константы скорости простых адиабатических бимолекулярных реакций по теории переходного состояния приводятся уравнения, в которых стерический множитель вычисляется через статистические суммы исходных реагентов и переходного состояния. Сложность заключается в использовании мощного оборудования и программ квантово-химических расчетов. Неточности расчетов [2] статистических сумм обуславливаются приближением геометрических параметров переходного состояния, которое экспериментально не определяется.

Упростить вычисления и увеличить точность расчетов стерических множителей в уравнении константы скорости для бимолекулярных реакций можно путем статистической обработки экспериментально изученных реакций.

Согласно методу переходного состояния, стерический фактор входит в уравнение константы скорости бимолекулярной реакции в виде множителя:

$$P_{\sigma u} = e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = e^{-\frac{\Delta E_s}{RT}}, \quad (1)$$

где  $\Delta S^\ddagger$  – изменение энтропии активации в процессе образования переходного активированного комплекса. Появление стерического фактора вызывает отклонения скорости реакции по причине несовершенной упорядоченности внутреннего движения частиц в составе взаимодействующих молекул из-за недостаточно соответствующей ориентации молекул при ударе и осложнениях (экранировании) при активации рвущейся связи.

Считают [3], что переходной комплекс бимолекулярной реакции, концентрация которого принята равной 1 моль, на вершине энергетического барьера связей практически не имеет. Поэтому переходный активированный комплекс – не молекула, а смесь исходных частиц возбужденного состояния [4], после которого начинается образование химических связей в продуктах реакции. Взаимодействие частиц активированного комплекса разнообразное, поэтому разнообразны и типы химических связей. Однако многообразие взаимодействия описывают единой теорией химической связи, которая учитывает корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц. Вопрос о природе химической связи выяснен, она электрическая, других сил взаимодействия, кроме электрических, не существует.

Состояние переходного активированного комплекса представляется как еще не сформированные новые молекулы на вершине энергетического барьера, т.е. частицы владеют всеми возможными степенями свободы движения ( $\Psi$ ). При образовании связей правило сохранения орбитальной симметрии должно выдерживаться и для движения частиц по отдельным степеням свободы. Поэтому энергия энтропии активации должна

представлять энергию для осуществления работы по затуханию степеней свободы ( $\Psi_3$ ), не соответствующих сохранению орбитальной симметрии. Сохраняются только те степени свободы движения частиц, которые отвечают согласованности движения и правилу антипараллельности спинов при образовании химической связи. Таким образом, химическая связь между элементами представляет собой сумму соответственно отдельных согласованных степеней свободы. Как несогласованное движение пары электронов приводит к отталкиванию атомов, которое ведет к разрушению связи, так и несогласованные отдельные степени свободы движения электронов приведут к резонансу или детонации, нарушающих (разрыхляющих) связь. Работа по затуханию данных несогласованных движений осуществляется на вершине энергетического барьера в переходном активированном комплексе. Одно направление движения характеризуется двумя степенями свободы, поэтому образованию одной связи отвечает  $\Sigma \Psi_3 / 2 = L$  ненаправленных движений. Если известно количество ненаправленных движений, приходящихся на одну связь при ее образовании ( $L$ ), количество связей в продуктах реакции ( $m$ ) и парциальные концентрации реагентов в активированном комплексе ( $C_n$ ), можно определить энергию для осуществления работы по затуханию несогласованных степеней свободы как работу сжатия газа ( $\Delta E_S$ ) [5]:

$$\Delta E_S = 0,5 \cdot R \cdot T \cdot L \cdot m \cdot \sum C_n \cdot \ln(1/C_n), \quad (2)$$

где 0,5 – коэффициент, учитывающий противоположность движения. Подставляя (2) в (1), получаем выражение для расчета стерического множителя:

$$P_{\text{бу}} = e^{-\frac{\Delta E_S}{RT}} = e^{-\frac{0,5 \cdot R \cdot T \cdot L \cdot m \cdot \sum C_n \cdot \ln(1/C_n)}{RT}} = e^{-0,5 \cdot L \cdot m \cdot \sum C_n \cdot \ln(1/C_n)}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что степень при экспоненте представляет собой часть энергии сжатия условных двухатомных молекул, не вступивших в реакцию, от энергии сжатия 1 моля активированного комплекса, куда входят эти условные молекулы, или концентрационную часть этих не вступивших в реакцию молекул в активированном комплексе. Знак «-», установленный экспериментально для бимолекулярных реакций, показывает, что выражение степени при экспоненте характеризует обратную величину – часть энергии сжатия или часть концентрации активированного комплекса, который переходит через энергетический барьер в продукты реакции.

Вероятно, существует зависимость взаимодействия симметричных электронных орбиталей в данной системе от количества одинарных связей, образующихся в продуктах реакции.

Для бимолекулярной реакции множитель  $\sum C_n \ln(1/C_n)$  в показателе степени определяется величиной:

$$\sum C_n \ln(1/C_n) = 0,5 \ln(1/0,5) + 0,5 \ln(1/0,5) = 0,693,$$

тогда

$$P_{\text{бу}} = e^{-0,5 \cdot L \cdot m \cdot 0,693} = e^{-0,3466 \cdot L \cdot m}. \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что сложным в этой формуле является определение величины  $L$  – количества затухающих движений, которые приходятся на одну одинарную усредненную химическую связь в молекулах продуктов реакции. Сложность заключается в том, что вариантов расчета  $L$  должно быть не меньше, чем столько, сколько су-

существует расхождений в многообразии химических связей, которые систематизированы в основные типы – ковалентные, ионные, донорно-акцепторные и др. Поэтому уравнение (4) учитывает базис величины ( $L \cdot m$ ), когда условно принята тождественность одинарных связей. С учетом сглаживания разнообразия связей, уравнение (4) можно представить в виде:

$$P_{\text{бу}} = e^{-0,3466 \cdot (L_1 + L_2 + \dots + L_m)}, \quad (5)$$

где индексы  $1, 2, \dots, m$  – очередность перечисления одинарных связей в продуктах реакции.

Естественно, каждая пара  $\Psi$ , вносит неравноценный вклад в значение  $\Delta S^\ddagger$ . Погрешность величины  $L$  может быть в самом учете количества степеней свободы в движениях отдельных фрагментов молекулы. Неучтенные действующие в молекуле между ядрами и электронами гравитационные и магнитные силы, которые в сравнении с электрическими силами очень малы, также внесут некоторую погрешность в величину  $L$ , поэтому неэмпирические уравнения (4,5), при получении данных высокой точности, достаточно сложны для решения. Однако, принципиально то, что значение стерического множителя бимолекулярной реакции зависит от количества усредненных одинарных связей в продуктах реакции. Поэтому более точные значения стерического множителя ( $P_{\text{бу}}$ ) можно, вероятно, получить из эмпирической зависимости  $P_{\text{бу}} = f(m)$  по статистическому анализу экспериментально изученных к настоящему времени реакций, где на точность результата может повлиять только средняя погрешность многих экспериментов. В статистическом анализе значения известных стерических множителей определялись как отношение предэкспоненциальных множителей  $k_0 \text{ экп.} / k_0 \text{ макс.}$ , где  $k_0 \text{ макс.}$  определялось при стерическом множителе  $P = 1$  и трансмиссионном коэффициенте  $\chi = 1$ . Значения  $m$  и  $P$  отдельных известных бимолекулярных реакций представлены в таблице 1:

Таблица 1 – Значения  $m$  и  $P$  отдельных бимолекулярных реакций

№	Реакция	m	Экспериментальные					По эмпирической формуле		
			lg $k_0/T$	$E_a$ , кДж/моль	$P_{\text{экп.}}$		откл., раз	P	откл., раз	
					литер	теор.			от $P_{\text{экп.}}$	от $P_{\text{экп.теор.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	$H + n-H_2 = o-H_2 + H$	2	8,940	23,012	0,035	0,031	1,13	0,115	2,17	2,45
2	$H + D_2 = HD + D$		9,000	27,196	0,044	0,035	1,26	0,115	1,73	2,17
3	$D + H_2 = HD + H_2$		8,990	20,502	0,047	0,035	1,34	0,115	1,62	2,17
4	$D + n-D_2 = o-D_2 + D$		8,710	25,104	0,029	0,018	1,61	0,115	2,62	4,22
5	$H + Br_2 = HBr + Br$		9,830	3,766	0,150	0,239	1,59	0,115	1,97	3,14
6	$H + HBr = H_2 + Br$		8,912	3,766	0,033	0,029	1,14	0,115	2,30	2,62
7	$H + HCl = H_2 + Cl$		9,400	16,736	0,110	0,089	1,24	0,115	1,45	1,17
8	$Cl + H_2 = HCl + H$		9,690	20,920	0,270	0,173	1,56	0,115	3,55	2,28
9	$Br + H_2 = HBr + H$		9,308	73,638	0,120	0,072	1,67	0,115	1,58	1,06
10	$Br + HBr = Br_2 + H$		9,130	174,891	0,200	0,048	4,17	0,115	2,63	1,58
11	$I + H_2 = HI + H$		9,750	139,746	0,350	0,199	1,76	0,115	4,61	2,62

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	$\text{Cl} + \text{COCl} = \text{Cl}_2 + \text{CO}$	3	9,130	8,117	2,000	0,048	41,66	0,025	80,00	1,92
13	$\text{Cl} + \text{NOCl} = \text{Cl}_2 + \text{NO}$		8,590	3,138	0,042	0,014	3,00	0,025	1,68	1,79
14	$\text{NO} + \text{Cl}_2 = \text{NOCl} + \text{Cl}$	4	8,000	82,006	0,014	0,004	3,50	0,016	1,14	4,00
15	$\text{O}_3 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{O}_2$		8,980	23,430	0,011	0,034	3,09	0,016	1,15	2,13
16	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl} + \text{Cl}$	5	8,500	214,639	0,040	0,011	3,64	0,0086	6,35	1,75
17	$\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$		8,550	35,564	0,019	0,013	1,46	0,0066	3,02	2,06
18	$\text{Br} + \text{CH}_4 = \text{HBr} + \text{CH}_3$		9,170	74,475	0,200	0,052	3,85	0,0066	31,70	8,25
19	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{Br} = \text{HBr} + \text{CH}_2\text{Br}$		9,130	65,270	0,230	0,048	4,79	0,0066	36,50	7,62
20	$\text{Br} + \text{CHCl}_3 = \text{HBr} + \text{CCl}_3$		7,820	37,070	0,001	0,002	2,00	0,0066	6,30	3,15
21	$\text{Br} + \text{CCl}_3\text{Br} = \text{Br}_2 + \text{CCl}_3$		9,370	40,836	0,035	0,083	2,37	0,0066	5,56	13,2
22	$\text{CH}_3 + \text{D}_2 = \text{CH}_3\text{D} + \text{D}$		7,610	49,371	0,003	0,001	3,00	0,0066	2,10	6,30
23	$\text{CD}_3 + \text{H}_2 = \text{CD}_3\text{H} + \text{H}$		7,810	46,442	0,003	0,002	1,50	0,0066	2,10	3,15
24	$\text{COCl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$		8,000	11,297	0,013	0,004	3,25	0,0086	2,06	1,58
25	$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$	6	7,800	9,623	0,008	0,002	4,00	0,0038	2,11	1,90
26	$\text{COCl} + \text{NOCl} = \text{COCl}_2 + \text{NO}$		9,220	3,347	0,210	0,059	3,56	0,0038	55,30	15,50
27	$\text{NO} + \text{ClNO}_2 = \text{NOCl} + \text{NO}_2$	7	7,730	27,614	0,010	0,002	5,00	0,0025	4,00	1,75
28	$\text{CH}_3 + \text{NH}_3 = \text{CH}_4 + \text{NH}_2$		7,600	41,840	0,005	0,001	5,00	0,0023	2,00	2,50
29	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$		9,240	0	0,500	0,031	16,10	0,0023	200	12,40
30	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	8	8,010	26,778	0,003	0,004	1,33	0,0015	1,57	2,22
31	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{F} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{F}$		6,960	36,401	0,0009	0,0003	3,00	0,0015	2,00	6,00
32	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}$		7,400	39,330	0,0025	0,0009	2,78	0,0015	1,39	2,00
33	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_4 + \text{CHCl}_2$		6,660	30,125	0,0004	0,00016	2,50	0,0015	4,50	11,25
34	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_4 + \text{HBr}_2$		7,260	36,401	0,0012	0,0006	2,00	0,0015	1,50	3,00
35	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{D}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{D} + \text{D}$		7,200	55,647	0,001	0,0006	1,67	0,0015	1,80	3,00
36	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{радикал}$	9	6,400	34,309	0,0002	0,00009	2,22	0,0013	6,50	14,4
37	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$		7,780	0	0,010	0,0011	9,09	0,0013	7,69	1,18
38	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{CH}_4 + \text{радикал}$	10	7,020	75,146	0,001	0,0004	2,50	0,00096	1,04	2,40
39	$\text{CH}_3 + \text{окись этилена} = \text{CH}_4 + \text{радикал}$		6,830	45,187	0,0005	0,0002	2,50	0,00096	1,92	4,80
40	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$		6,970	41,840	0,0007	0,0003	2,50	0,00096	1,37	3,20
41	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	11	6,990	43,514	0,0007	0,0003	2,50	0,00057	1,06	2,47
42	$\text{CH}_3 + \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{HgCH}_3$		6,050	37,656	0,00008	0,0001	1,25	0,00057	9,25	7,40
43	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$		7,620	31,380	0,0037	0,0015	2,47	0,00074	5,00	2,03
44	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	12	7,180	36,401	0,0012	0,0005	2,40	0,00058	2,07	1,16
45	$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)\text{NH} = \text{CH}_4 + \text{радикал}$		7,010	30,125	0,00078	0,0004	1,95	0,00058	1,34	1,45
46	$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OCH}_3$		7,210	39,748	0,0012	0,0006	2,00	0,00043	2,07	1,03

**ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
47	2C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> =цикло-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	12	6,580	107,110	0,0078	0,0001	78,00	0,00058	13,4	5,80
48	2C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl= =цикло-C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>		5,910	107,110	0,0018	0,00003	60,00	0,00058	3,10	19,30
49	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl= =цикло-C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> Cl		6,300	107,110	0,0004	0,00007	5,71	0,00058	1,45	8,29
50	CH <sub>3</sub> +пропилен= =CH <sub>4</sub> +радикал	13	6,480	32,217	0,00022	0,0001	2,20	0,00047	2,14	4,70
51	CH <sub>3</sub> +циклопропан= =CH <sub>4</sub> +радикал		6,690	43,095	0,00036	0,0002	1,80	0,00034	1,31	2,35
52	Изобутан+HBr= =трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br		6,400	92,466	0,0002	0,0001	2,00	0,00047	2,35	4,70
53	CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> = =CH <sub>4</sub> +CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	14	7,360	40,585	0,0018	0,0008	2,25	0,00038	4,74	2,11
54	CD <sub>3</sub> +CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> = =CD <sub>4</sub> +CD <sub>2</sub> COCD <sub>3</sub>		7,570	48,534	0,0031	0,001	3,10	0,00038	8,16	2,63
55	CH <sub>3</sub> +изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH= =CH <sub>4</sub> +радикал	15	6,710	30,543	0,00033	0,0002	1,65	0,00032	1,03	1,60
56	CH <sub>3</sub> +1-бутин= =CH <sub>4</sub> +радикал		7,610	38,074	0,0031	0,0014	2,21	0,00032	9,69	4,38
57	CH <sub>3</sub> +2-бутин= =CH <sub>4</sub> +радикал		7,360	35,982	0,0018	0,0008	2,25	0,00032	5,63	2,50
58	CH <sub>3</sub> +2-бутен= =CH <sub>4</sub> +радикал	16	6,880	32,217	0,00048	0,0003	1,60	0,00027	1,78	1,11
59	CH <sub>3</sub> +изобутан= =CH <sub>4</sub> +радикал		6,620	30,543	0,00026	0,00015	1,73	0,00018	1,04	1,80
60	CH <sub>3</sub> +1-бутен= =CH <sub>4</sub> +радикал		6,890	31,798	0,00048	0,0003	1,60	0,00027	1,78	1,11
61	CH <sub>3</sub> +циклобутан= =CH <sub>4</sub> +радикал		7,210	38,911	0,001	0,0006	1,67	0,00018	3,70	2,22
62	CH <sub>3</sub> +(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N= =CH <sub>4</sub> +радикал		7,560	36,819	0,0023	0,0013	1,77	0,00018	8,52	4,81
63	CH <sub>3</sub> +п-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> = =CH <sub>4</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	17	6,730	34,727	0,00033	0,0002	1,65	0,00015	1,43	1,16
64	CH <sub>3</sub> +изобутан= =CH <sub>4</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		6,690	31,798	0,0003	0,0002	1,50	0,00015	1,30	1,16
65	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +бутадиен= =циклогексен		5,800	111,713	0,00004	0,00002	2,00	0,00023	5,75	11,50
66	CH <sub>3</sub> + зо пропилен. Эфир=CH <sub>4</sub> +радикал	18	6,790	30,543	0,00027	0,0002	1,35	0,00019	1,42	1,05
67	Бутадиен+(CN) <sub>2</sub> = =2-циано-3,6- дигидропиридин		7,560	129,704	0,0023	0,0013	1,77	0,00019	12,10	6,84
68	CH <sub>3</sub> +1-пентен= =CH <sub>4</sub> +радикал	19	6,900	31,798	0,00039	0,0003	1,30	0,00017	2,29	1,76
69	CH <sub>3</sub> +3-метил-1- бутен=CH <sub>4</sub> +радикал		6,980	30,962	0,00048	0,00034	1,41	0,00017	2,82	2,00
70	CH <sub>3</sub> +циклопентан= =CH <sub>4</sub> +радикал		7,090	34,727	0,00078	0,00043	1,81	0,00010	4,59	2,53
71	CH <sub>3</sub> +бензол= =CH <sub>4</sub> +радикал		6,120	38,493	0,00007	0,00005	1,40	0,00017	2,43	3,40
72	CH <sub>3</sub> +п-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> = =CH <sub>4</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	20	6,740	33,890	0,00028	0,0002	1,40	0,00009	1,87	1,33

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
73	Бутадиен+акролеин= =1,2,3,6-тетра- гидроксобензальдегид	20	4,650	80,751	$3 \cdot 10^{-6}$	$14 \cdot 10^{-7}$	2,14	0,00015	50,00	107,0
74	$\text{C}_3\text{H}_7+2,3\text{-диметил-1-бутен}=\text{C}_3\text{H}_7+\text{радикал}$	22	7,330	32,635	0,0009	0,0008	1,13	0,00011	8,18	7,27
75	$\text{C}_3\text{H}_7+\text{циклогексан}=\text{C}_3\text{H}_7+\text{радикал}$		7,030	34,727	0,00054	0,0004	1,35	0,00007	4,91	3,64
76	$\text{C}_3\text{H}_7+\text{толуол}=\text{C}_3\text{H}_7+\text{радикал}$		6,830	34,727	0,0003	0,00024	1,25	0,00011	2,73	2,18
77	2 бутадиен= =винилциклогексен		6,460	108,784	0,00036	0,0001	3,60	0,00011	3,27	1,10
78	$\text{C}_3\text{H}_7+\text{п-C}_6\text{H}_{14}=\text{C}_3\text{H}_7+\text{C}_6\text{H}_{13}$	23	6,830	33,890	0,00029	0,0002	1,45	0,00006	2,93	2,02
79	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_2\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$		6,600	30,962	0,0003	0,00014	2,14	0,0001	3,03	1,41
80	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_2\text{H}_4+\text{Hg}+\text{C}_2\text{H}_5$	25	6,500	30,962	0,00025	0,00011	2,27	0,000044	3,16	1,39
81	2 [1,3-пентадиен]= =димер		5,920	106,274	0,0001	0,00003	3,33	0,000079	1,72	1,93
82	$\text{C}_3\text{H}_7+2,3,4\text{-триметилпентан}=\text{C}_3\text{H}_7+\text{радикал}$	29	7,020	37,054	0,00039	0,00037	1,05	0,000028	7,36	6,98
83	2 [2,3-диметил-бутадиен]=димер	34	5,520	103,345	0,00004	$12 \cdot 10^{-6}$	3,33	$34 \cdot 10^{-6}$	1,18	2,83

В табл. 1 значения трансмиссионных коэффициентов приняты при условии, что для эндотермической реакции обратной является экзотермическая реакция, у которой приблизительное значение энергии активации может быть принято равным нулю, поэтому, следуя рекомендации [6], трансмиссионный коэффициент принимается равным 0,5.

По экспериментальным данным, представленным в табл. 1, графически определили, что зависимость  $P_{\text{бу}} = f(m)$  должна описываться уравнением кривой со степенным одночленом типа  $P_{\text{бу}} = a_0 \cdot m^{-a_1}$ . Коэффициенты  $a_0$  и  $a_1$  определили по методу наименьших квадратов и получили уравнения:

$$P_{\text{бу}} = 0,5 \cdot m^{-2,718}; \quad (6)$$

$$\ln P_{\text{бу}} = -0,693 - 2,718 \cdot \ln m. \quad (7)$$

Некоторые отклонения  $P_{\text{эксп. (литер.)}}$  (столбец 6) от  $P_{\text{эксп. (теор.)}}$  (столбец 7), возможно вызваны тем, что последние не содержат в себе составляющую трансмиссионного коэффициента. Анализ данных табл. 1 свидетельствует о работоспособности эмпирической формулы для теоретического расчета стериических множителей к уравнению для константы скорости на основе подсчета одинарных химических связей в простых бимолекулярных реакциях. Из рассмотренных 83 экспериментов вытекает, что с точностью определения до 1 порядка проведено 91, 6 % опытов и только 8,4 % опытов – с точностью от 1 до 2 порядков.

Многие авторы для адиабатических реакций трансмиссионный коэффициент приравнивают 1, для неадиабатических реакций он меньше 1 [3,4], где элементарные реакции сопровождаются электронными переходами, что приводит к снижению предэкспоненциального множителя. Статистический анализ тех же 83 экспериментов при  $\chi = 1$  приводит к зависимости для бимолекулярных реакций:

$$\lg P_{\sigma u} = 0,113 - 3,117 \cdot \lg m. \quad (8)$$

Если, например, оба реагента – одновалентные атомы водорода, то образуется только одна химическая связь ( $m = 1$ ), а стерический множитель, как составная часть предэкспоненциального множителя, должен равняться единице ( $P_{\sigma u} = 1$ ). Анализ уравнения (8) показывает, что в этом случае  $P_{\sigma u} = 1,297$ , т.е. неточность расчетной формулы составляет 29,7 % в сторону завышения. С учетом корреляции на погрешность для всех бимолекулярных реакций, в которых образуются только одинарные связи, уравнение (8) может быть преобразовано к виду:

$$\lg P_{\sigma u} = -3,117 \cdot \lg m, \quad (9)$$

где при  $m = 1$ ,  $P_{\sigma u} = 1$ .

Общее уравнение переходного состояния Эйринга-Поляньи для константы скорости газовой простой элементарной реакции [1]:

$$k = e \cdot \frac{k_{\sigma}}{h} \cdot T \cdot P_{\sigma u} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R \cdot T}}, \quad (10)$$

где  $k = e \cdot \frac{k_{\sigma}}{h} = 5,662 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  для концентраций, выраженных в моль/л.

Значение энтальпии активации  $-\Delta H^{\ddagger}$  составляет [7]:

для бимолекулярных реакций обмена	$-\Delta H^{\ddagger} = 0,847 \cdot R \cdot T - E;$
для бимолекулярных реакций присоединения	$-\Delta H^{\ddagger} = 0,597 \cdot R \cdot T - E.$

При подстановке значений энтальпий активации в уравнение Аррениуса типа  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$ , получаем значения предэкспоненциальных множителей ( $k_0$ ):

для бимолекулярных реакций обмена

$$k_0 = 4,861 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot P_{\sigma u}, \quad (11)$$

для бимолекулярных реакций присоединения

$$k_0 = 3,786 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot P_{\sigma u}. \quad (12)$$

Таким образом, приведенными статистическими исследованиями раскрывается сущность стерического множителя к уравнению для константы скорости бимолекулярных реакций, как коэффициента, который учитывает долю столкновений реагентов,

приводящих к реакционному взаимодействию при наличии несогласованных движений частиц.

Поскольку при расчете стерических множителей бимолекулярных реакций по полученным уравнениям имеется достаточное согласование между их расчетными и экспериментальными значениями, то эмпирические уравнения (11) и (12) можно рекомендовать для количественной оценки констант скорости бимолекулярных реакций вне эксперимента.

#### Литература

1. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975. – 478 с.
2. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 104 с.
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: изд. Московского университета (МГУ), 1961. – 552 с.
4. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1984. – 295 с.
5. Технология связанного азота / Под ред. В.И. Атрощенко. – К.: Высшая школа, 1985. – 328 с.
6. Бенсон С. Основы химической кинетики. – М.: Мир, 1964. – 604 с.
7. Кравченко И.В., Дышловой В.И., Шаповалова И.Н. Низкотемпературное окисление азота. Обоснование возможности расчетными методами (в 4-х сообщениях). Сообщение 3. расчет констант скоростей реакций. – К.: Хімічна промисловість України, № 3, 2005, С. 25–31.

УДК 554.421: 544.144.7: 541.115

Філончук А.В., Кравченко І.В., Дишловий В.І.

#### **ЕМПІРИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ПЕРЕДЕКСПОНЕНЦІЙНИХ МНОЖНИКІВ У РІВНЯННІ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ДЛЯ БІМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕАКЦІЙ**

Проведені статистичні дослідження стеричних множників у рівнянні константи швидкості для бимолекулярних реакцій. Виведені емпіричні рівняння розрахунку стеричних множників в залежності від кількості одинарних або одинарних усереднених зв'язків в продуктах реакції, які можна рекомендувати для кількісної оцінки констант швидкості бимолекулярних реакцій поза експериментом.