

# Rate Constant of the Chemical Reaction Calculating on Dynamical Model

Alexander L. Maximov

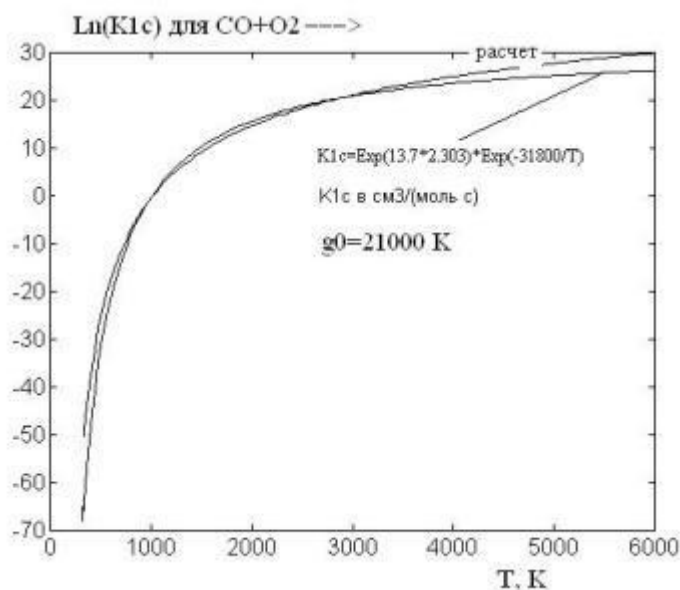
Individual, Moscow, 123458, Russia

alexmaxim.maximoff@yandex.ru

## Abstract

The state moment of thermodynamics system is under consideration. This moment takes place before chemical equilibrium of the reaction occurs. There are material points assumed when molecules of initial species strike. These material points have quantity and mass equal to molecules of initial species. It is assumed thermodynamics equilibrium takes place between initial species and material points. Afterwards rate constant of the chemical reaction depends on Gibbs energy of initial species mathematically. Gibbs energy can be calculated by well-known equations. Some results of calculating and literature data are present. Activation energy value was defined by selection.

Keywords: rate constant, reaction, dynamical model, material points



On the basis of the above algorithm, a method for calculating the rate constant of a chemical reaction can be recommended. It consists of several stages. First, it is necessary to calculate the heat capacity of individual substances-initial components in the temperature range from 0 K. Secondly, it is necessary to calculate the potentials of individual substances, Gibbs energy. Thirdly, it is necessary to determine the activation energy  $\Delta g_0$  either by methods of statistical physics or by selection to coincide with one known point of the rate constant of the chemical reaction

УДК 546.06

# Расчет константы скорости химической реакции по модели динамического равновесия

А. Л. Максимов

Индивидуал, к.т.н., Россия, Москва, 123458, ул. Таллинская, 2  
alexmaxim.maximoff@yandex.ru

## Аннотация

Рассматривается момент состояния термодинамической макросистемы до наступления химического равновесия. В этот момент имеет место равновесие начальных компонентов в химической реакции с абстрактными материальными точками, которые возникают при соударении молекул начальных компонентов и имеют количество и массу равными количеству и массе молекул начальных компонентов. Используется известное математическое описание в теории термодинамического равновесия и ставится в соответствие константа скорости химической реакции и потенциальная энергия Гиббса начальных компонентов реакции. Энергия Гиббса может быть рассчитана по известным соотношениям. Приводятся некоторые результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

Ключевые слова: константа скорости, реакция, динамическая модель, материальные точки.

## 1. Введение

Постановка задачи следующая. Надо, базируясь на известном факте формулы Аррениуса, найти соответствие между единицами концентрационными измерения константы скорости химической реакции и единицами активностями. Баланс химической реакции имеется ввиду  $A + B \dots = C + D \dots$  в газовой фазе. Метод расчета применение модели динамического равновесия с использованием теплоемкостей веществ.

## 2. Описание расчета

Скорость химической реакции определяется по известной в кинетике зависимости

$$\frac{d[i]}{d\tau X_i} = K_{1c} [A]^{X_1} [B]^{X_2}, \quad (1)$$

где  $[i]$  – мольная объемная концентрация одного из начальных веществ, участвующих в реакциях А, В;  $\tau$  – время;  $X_i$  – стехиометрический коэффициент;  $K_{1c}$  – константа скорости химической реакции.

С учетом для газов соотношений  $a_i = PM_i/M$ ,  $P$  здесь в атм;  $PV = MRT$ ,  $P$  здесь в Па,  $V$  в м<sup>3</sup>;  $[i] = M_i/V$ ,  $V$  здесь в см<sup>3</sup>;  $a_i$  – активность;  $P$  – давление;  $V$  – объем;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная термодинамическая постоянная;  $M$  – число молей.

Далее:  $[i] = a_i (RT)^{-1} \times 9.872$ , округленно

$$[i] = a_i (0.1RT)^{-1}$$

Число 9.872 – это множитель, оно связано с переводом единиц паскалей в атмосферы с учетом размерности объема.

Понятие активности применяется в литературе [3]. Для газов активность соответствует парциальному давлению.

Формула (1) может быть записана в виде

$$\frac{d[i]}{d\tau X_i} = K_{lc} a_A^{X_1} a_B^{X_2} (0.1RT)^{-\sum X_i} \quad (2)$$

Скорость химической реакции пропорциональна произведению активностей начальных компонентов.

Представим модель динамического равновесия в макросистеме. Модель так называемого динамического равновесия является равновесным процессом, состоящим из последовательных равновесных состояний. Допускается, что в каждом последовательном состоянии макросистемы равновесие достигается мгновенно, что справедливо для случаев, когда скорость достижения равновесия неизмеримо больше скорости динамического процесса. Например, динамический процесс в двигателе внутреннего сгорания соответствует механической скорости движения поршня, что позволяет допустить химического равновесия в некоторой достаточно малой порции продуктов сгорания.

Допустим молекулы начальных компонентов в момент соударения находятся в равновесии с материальными точками. В таком промежуточном состоянии реакции конечными продуктами являются равновесные материальные точки. Количество материальных точек соответствует количеству молекул начальных компонентов, масса материальных точек соответствует массе молекул.

В механике материальной точкой принято называть тело, размерами которого можно пренебречь при описании его движения. На примере бимолекулярной реакции представим мгновенное достижение равновесия начальных компонентов реакции с материальными точками. Конфигурация молекул сложная, но соударение двух молекул можно представить в виде так называемого правильного столкновения в точках центров тяжести молекул. В этом мгновенном состоянии имеет место равновесие начальных компонентов с материальными точками, так как количество движения элементов, составляющих молекулы принимается неизменным. В каждый момент времени образуется столько же абстрактных материальных точек, сколько остается участвующих в соударениях молекул начальных компонентов.

Таким образом, модель динамического равновесия химической реакции включает мгновенные равновесные состояния начальных компонентов с материальными точками и динамический процесс, описываемый уравнением (1).

Уравнение баланса с материальными точками следующее:

$$X_1A + X_2B + \dots = X_1pA + X_2pB + \dots, \quad (3)$$

где  $X_i$  – стехиометрические коэффициенты; А, В – начальные продукты; рА, рВ – материальные точки. Для константы равновесия реакции  $K_{da}$  известно уравнение

$$K_{da} = \frac{a_{pA}^{X_1} a_{pB}^{X_2}}{a_A^{X_1} a_B^{X_2}}, \quad (4)$$

$$K_{da} (a_A^{X_1} a_B^{X_2}) = (a_{pA}^{X_1} a_{pB}^{X_2}), \quad (5)$$

где  $a_i$  – активность компоненты «i».

Так как скорость химической реакции пропорциональна произведению активностей, выражения в левой и правой частях уравнения соответствуют некоторой псевдоскорости химической реакции. Эта псевдоскорость по величине пропорциональна скорости химической реакции, отличается единицами измерения и константой скорости. При этом константа псевдоскорости в случае материальных точек равна единице, а  $K_{da}$  показывает во сколько раз изменяется псевдоскорость реакции реальных молекул по сравнению с материальными точками.

ками. Константа псевдоскорости прямой реакции равна константе динамического равновесия ( $K_{1a} = K_{da}$ ). Константу равновесия можно определить по известной формуле

$$\ln(K_{da}) = \frac{G_1 - G_2}{RT} = -\frac{\Delta G}{RT}, \quad (6)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1, \quad (7)$$

где  $G_2$  – это термодинамический потенциал материальных точек. Термодинамический потенциал  $G_1$  складывается из двух слагаемых: переменной величины, зависящей от температуры  $G_{1T}$ , и постоянной величины  $g_{01}$  при  $T = 0$  К [1].  $K_{da}$  и  $K_{1a}$  – величины безразмерные. Разность величин  $g_0$  прямой и обратной реакций  $g_{02} - g_{01}$  должна соответствовать тепловому эффекту реакции при  $T = 0$  К, так же, бимолекуляр как и разность энергий активаций [2].

Необходимо сопоставить константы скорости и псевдоскорости в активностном и концентрационном выражениях. В активностном выражении константа псевдоскорости равная константе динамического равновесия есть величина нормализованная безразмерная. Соответственно сопоставлять ее необходимо с безразмерной нормализованной константой псевдоскорости в концентрационном выражении  $K_{dc}$ . Величина  $K_{dc}$  должна показывать во сколько раз изменяется скорость реакции реальных молекул  $K_{1c}$  по сравнению со скоростью материальных точек – единицей размерности констант скорости

$$K_{dc} = K_{1c}^{-1}, \quad (8)$$

где  $K_{1c}$  – константа скорости реакции в концентрационном выражении с размерностью для мономолекулярной реакции:  $1/c$ , для бимолекулярной:  $см^3/(моль \cdot c)$ , для тримолекулярной:  $см^6/(моль^2 \cdot c)$ .

Псевдоскорость реакции, отличающаяся константой, в концентрационном выражении

$$\frac{d[i]}{d\tau X_i} = K_{dc} [A]^{X_1} [B]^{X_2} \quad (9)$$

Псевдоскорость реакции в активностном выражении

$$\frac{da_i}{d\tau X_i} = K_{1a} a_A^{X_1} a_B^{X_2}, \quad (10)$$

$$\frac{(0.1 RT)^1 d[i]}{d\tau X_i} = K_{1a} a_A^{X_1} a_B^{X_2} \quad (11)$$

В результате тождественных преобразований уравнений (9, 11)

$$K_{dc} = K_{1a} (0.1 RT)^{\sum X_i - 1} \quad (12)$$

В итоге уравнений (8, 12) и с учетом масштабного множителя единиц измерения  $m = 0.1^{1 - \sum X_{i_m}}$

$$K_{1c} = K_{1a}^{-1} (RT)^{1 - \sum X_{i_m}} \quad (13)$$

Если объем измеряется в  $см^3$ , то для мономолекулярной реакции  $m = 1$ , для бимолекулярной  $m = 10$ , для тримолекулярной  $m = 100$ .

Зависимость константы скорости реакции от температуры можно рассчитать методом подбора неизвестной величины  $g_0$ . Для определения  $g_0$  требуется наличие хотя бы одной экспериментальной точки этой зависимости. На рис. 1–8 приведены результаты расчетов для констант скоростей некоторых реакций в сопоставлении с данными NIST [4]. Наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных. По физическому

смыслу  $g_0$  соответствует энергии активации, но эти величины, с одной стороны взятые из литературных экспериментальных данных, с другой стороны подобранные в расчете отличаются друг от друга на некоторую величину. Это может быть объяснено тем, что несмотря на то, что математически алгоритм расчета похож на аппроксимационную формулу Аррениуса, но он более тонко отслеживает зависимость константы скорости реакции от температуры.

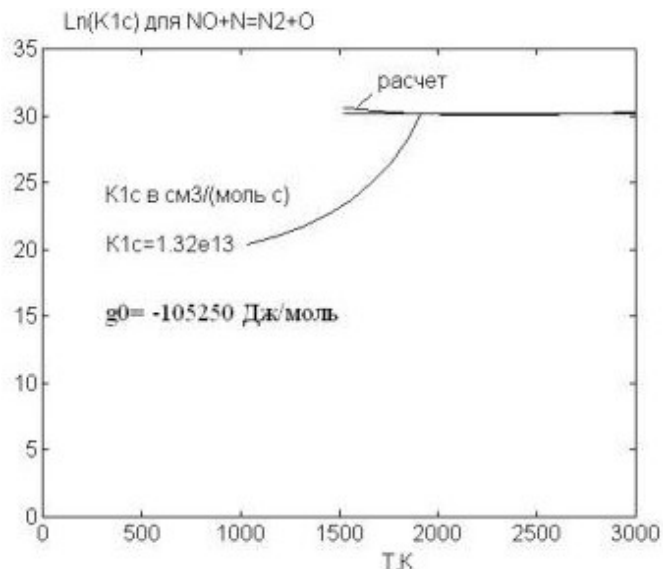


Рис. 1. Кинетика для NO + N

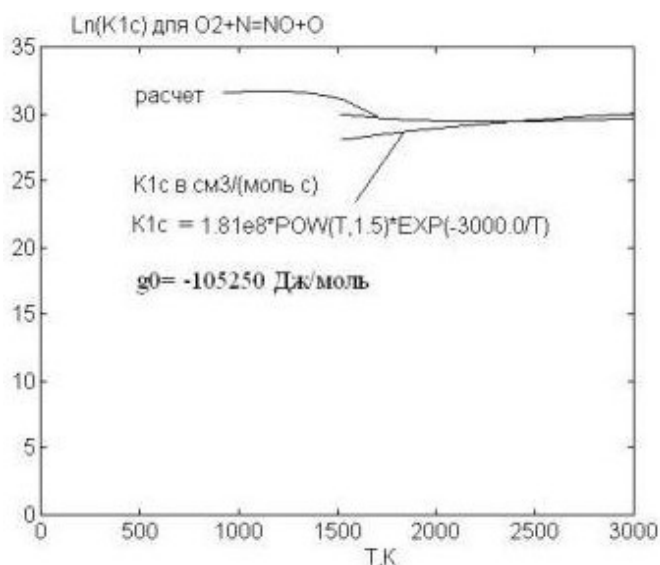


Рис. 2. Кинетика для O<sub>2</sub> + N

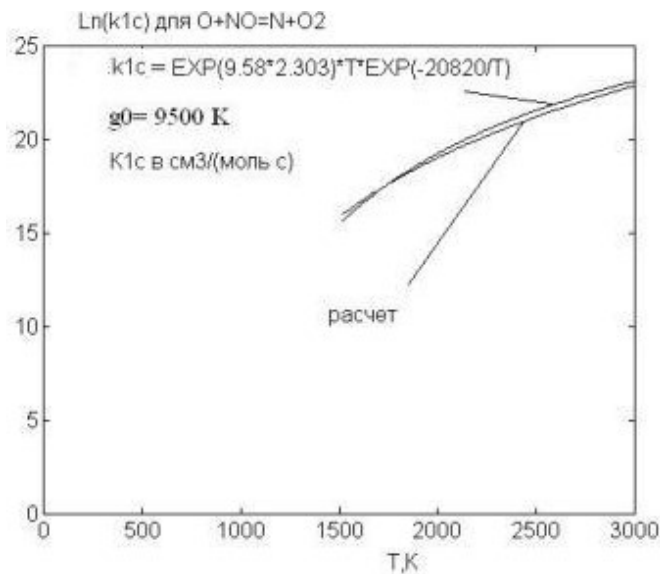


Рис. 3. Кинетика для  $O + NO$

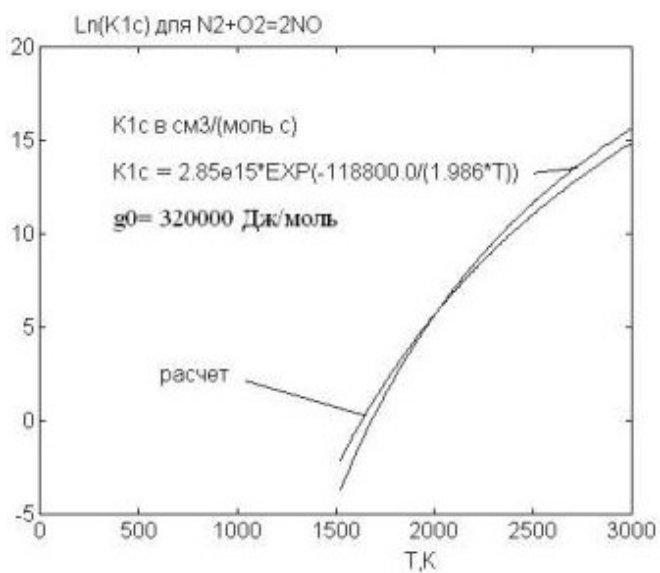


Рис. 4. Кинетика для  $N_2 + O_2$

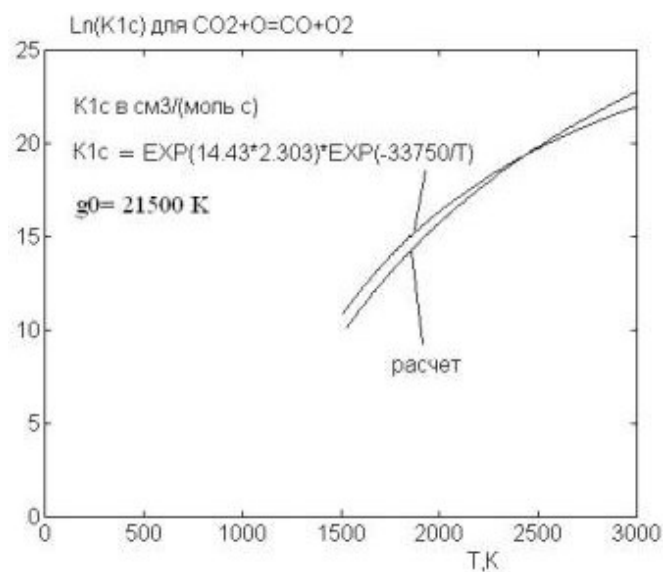


Рис. 5. Кинетика для  $CO_2 + O$

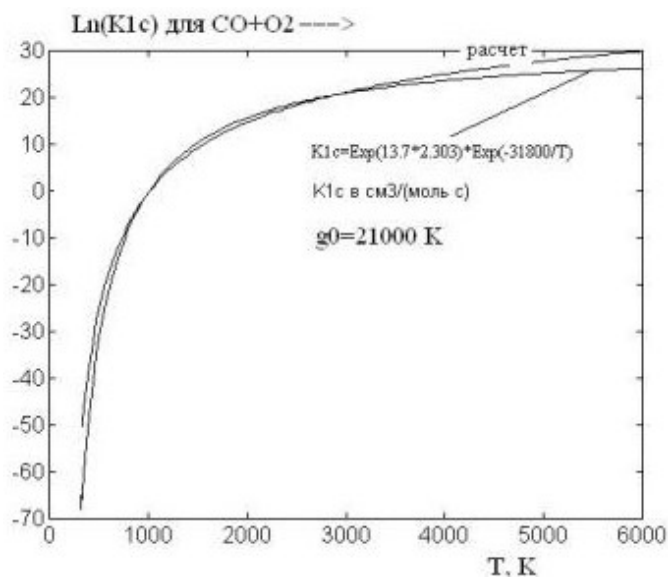


Рис. 6. Кинетика для CO+O<sub>2</sub> [2]

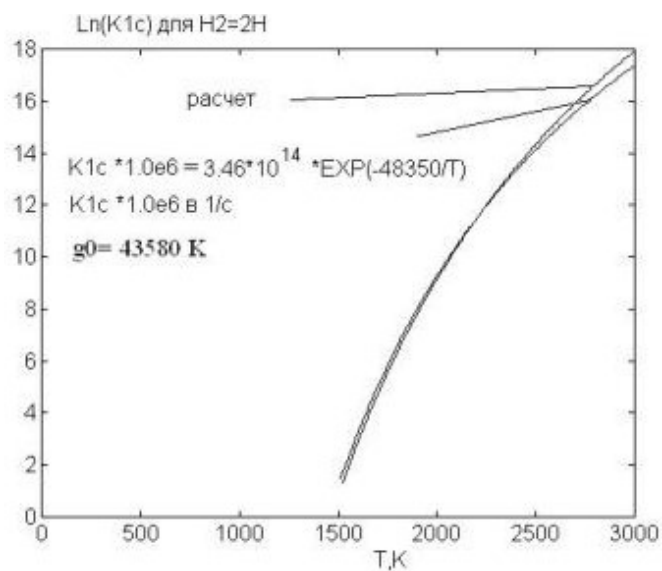


Рис. 7. Кинетика для H<sub>2</sub> [5]

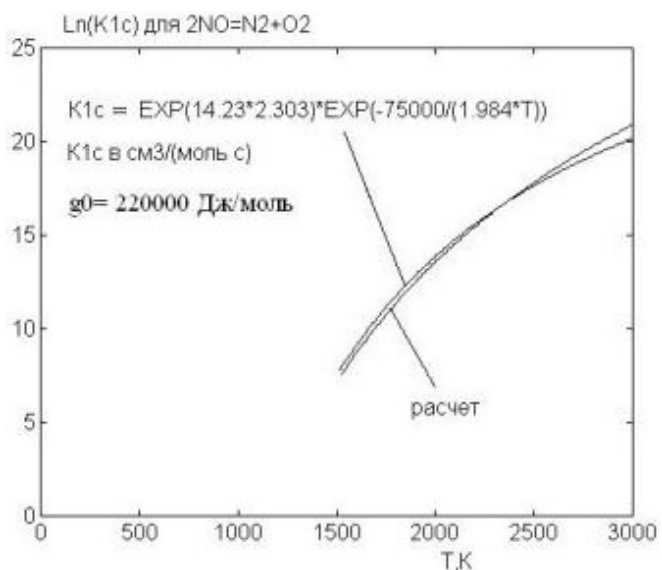


Рис. 8. Кинетика для 2NO

### 3. Выводы

Известная зависимость (1) для скорости химической реакции по сути является постулатом, и, если вместо концентраций рассматривать активности, эта зависимость может быть записана в виде уравнения (10) с иной константой, величиной независимой от активностей:  $da_i/(d\tau X_i) = K_{1a} a_A^{X_1} a_B^{X_2}$ . В этом случае константа может быть рассчитана по потенциалам индивидуальных веществ, при допущении равновесия начальных компонентов реакции с материальными точками в рассматриваемый момент времени динамического процесса. Данное допущение справедливо, потому что в уравнении (8) большая величина константы скорости реакции показывает во сколько раз скорость реакции реальных молекул меньше скорости, как если бы вместо молекул были материальные точки. Следуя логике динамического процесса (1), не все соударяющиеся молекулы реагируют, а только те, которые соударяются правильно, то есть равновесно. Допущение модели заключается в том, что в реакцию вступают только те молекулы, которые равновесны материальным точкам. Константа зависимости (1) вычисляется математически. Расчетные данные подтверждаются известными экспериментальными данными.

На основе приведенного алгоритма можно рекомендовать метод расчета константы скорости химической реакции. Он состоит из нескольких этапов. Во-первых, надо рассчитать теплоемкости индивидуальных веществ – начальных компонентов в диапазоне температур от 0 К по дифференциальному уравнению [1]. Во-вторых, надо рассчитать потенциалы индивидуальных веществ, энергию Гиббса, по известным формулам. В-третьих, надо определить энергию активации  $\Delta g_0$  либо методами статистической физики, либо методом подбора до совпадения с одной известной точкой температурной зависимости константы скорости химической реакции.

Если известна одна экспериментальная точка скорости химической реакции в области низких температур, то кривая скорости химической реакции в области высоких температур может быть получена с применением данной технологии.

### 4. Заключение

Поставленная задача решена –  $da_i/(d\tau X_i) = K_{1a} a_A^{X_1} a_B^{X_2}$ .

Константа скорости химической реакции представлена в активностных единицах. В приложении дается выражение константы равновесия химической реакции в концентрационных единицах.

### Приложение

Выражение константы равновесия реакции в концентрационных единицах измерения следующее:

$$K_c = \frac{[C]^{X_c} [D]^{X_D} \dots}{[A]^{X_A} [B]^{X_B} \dots},$$

где  $[i]$  – объемная концентрация компоненты «i».

$$K_c = \frac{K_{1c}}{K_{2c}},$$

$$K_c = \frac{K_{1a}^{-1} (RT)^{1-\sum X_{i1}} m_1}{K_{2a}^{-1} (RT)^{1-\sum X_{i2}} m_2},$$



$$K_c = K_a^{-1} (RT)^{\sum X_{i2} - \sum X_{i1}} \frac{m_1}{m_2},$$

$$K_a = \text{Ln}(-\Delta G/RT)$$

## Литература

1. Максимов А. Л. Дифференциальное уравнение для удельной теплоемкости индивидуальных веществ // Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2006. Т. 4.  
<http://chemphys.edu.ru/issues/2006-4/articles/90/>
2. Черный Г. Г., Лосев С. А. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочное издание. Том 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. М.: Институт механики МГУ, 1995. 349 с.
3. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
4. NIST Chemical Kinetics Database. <http://kinetics.nist.gov/kinetics>
5. Ибрагимова Л. Б., Смехов Г. Д., Шаталов О. П. Рекомендуемые константы скорости химических реакций в газовой смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> с учетом электронно-возбужденных компонент O<sub>2</sub>(1Δ), O(1D), OH(2Σ) // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2003. Т. 1.  
<http://chemphys.edu.ru/issues/2003-1/articles/39/>

## References

1. Maximov A. L., Differential equation for specific heat capacity of individual substances, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2006, vol. 4 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2006-4/articles/90/>
2. Chernyi G. G., Losev S. A., Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics. A Handbook. Vol. 1. Dynamics of Chemical and Physical Processes in Gases and Plasmas, M.: Nauchno-Izdatel'ski Tsentr Mekhaniki, 1995, 349 pp. [in Russian].
3. Karapetyants M. H., Chemical Thermodynamics, M.: Chemistry, 1975, 583 pp. [in Russian].
4. NIST Chemical Kinetics Database. <http://kinetics.nist.gov/kinetics>
5. Ibragimova L. B., Smekhov G. D., Shatalov O. P., Recommended rate constants of chemical reactions in an H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixture with electronically excited species O<sub>2</sub> (1Δ), O(1D), OH(2Σ) involved, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2003, vol. 1 [in English].  
<http://chemphys.edu.ru/issues/2003-1/articles/39/>

Статья поступила в редакцию 22 мая 2024 г.