

Estimation of Energy Threshold Values of Exothermic Reactions Based on the Analysis of their Cross Sections

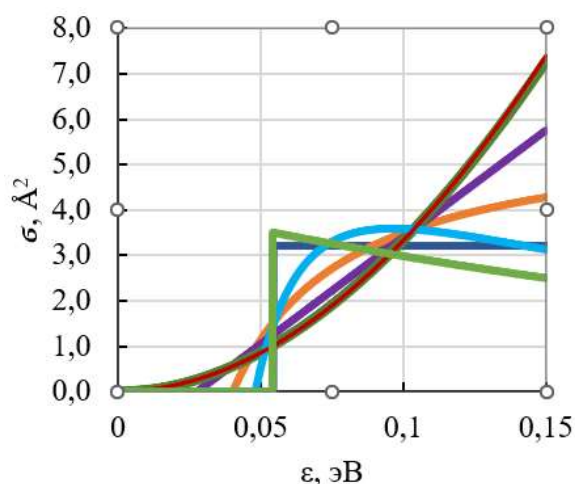
M. F. Danilov

*Scientific Research Institute for Optoelectronic Instrument Engineering,
Sosnovy Bor, Leningrad region, 188540, Russia
danilovmf@nioep.ru*

Abstract

The aim of the work is to increase the accuracy of determining the rate constants of gas-phase chemical reactions using numerical methods. The problems of estimating the energy thresholds E_0 of exothermic reactions with a temperature coefficient $\eta_T > 1$ and selecting cross sections adequate to the experimental temperature dependences are solved. The selection criteria are achieving the minimum value of the objective function in the regression analysis of experimental data and the efficiency of using cross sections in solving practical problems. It is proposed to determine the activation energy of reactions $E_a = E_0$ based on the value of the threshold energy. Calculations and evaluations are performed using the reactions $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$, and $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ in the temperature range from 200 to 500 K for the seven types of cross sections presented in analytical form. The above-threshold power-law cross-section increase model and the model accounting for the initial cross-section increase and its decrease to zero at high energies were selected as optimal. For the four reactions studied, the obtained values were $E_a/R \approx 76, 1928, 1310$, and 1129 K, respectively, which, as a rule, are the minimum among the many values for these reactions presented in the literature known to us. The results of numerical studies have shown that a simple regression model based on a power function with an exponential factor at a constant value of the activation energy E_a , determined a priori by the cross-section analysis method, is a good choice for analyzing the temperature dependences of the rate constants of exothermic reactions.

Keywords: exothermic reactions, rate constants, Arrhenius law, energy thresholds, reaction cross sections.



The variants of cross sections for the reaction $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$

УДК 541.126:127; 544.3

Оценка значений энергетических порогов экзотермических реакций на основе анализа их сечений

М. Ф. Данилов

*Научно-исследовательский институт оптико-электронного приборостроения,
Россия, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540*

danilovmf@nioep.ru

Аннотация

Цель работы состоит в повышении точности определения констант скорости газофазных химических реакций численными методами. Решаются задачи оценки значений энергетических порогов E_0 экзотермических реакций и выбора сечений, адекватных экспериментальным температурным зависимостям. Критерием выбора служит достижение минимального значения целевой функции при регрессионном анализе экспериментальных данных; учитывается также эффективность использования сечений для решения практических задач. Предложено по величине пороговой энергии определять энергию активации реакций $E_a = E_0$. Расчеты и оценки выполнены на примере реакций $O_3 + H \rightarrow OH + O_2$, $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$, $H_2O_2 + H \rightarrow H_2 + HO_2$ и $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ в температурном интервале от 200 до 500 К для семи видов сечений, представленных в аналитической форме. Модель надпорогового степенного возрастания сечения и модель с учетом начального роста сечения и уменьшения его до нуля при больших энергиях выбраны в качестве оптимальных. Для четырех исследованных реакций получены значения $E_a/R \approx 76, 1928, 1310$ и 1129 К соответственно, которые, как правило, являются минимальными среди множества значений для этих реакций, представленных в известной нам литературе. Результаты численных исследований показали, что простая регрессионная модель на основе степенной функции с экспоненциальным множителем при постоянном значении энергии активации E_a , определяемой априори методом анализа сечений, является хорошим выбором для анализа температурной зависимости констант скорости экзотермических реакций.

Ключевые слова: экзотермические реакции, константы скорости, закон Аррениуса, энергетические пороги, сечения реакций.

1. Введение

Одно из актуальных направлений в физико-химической кинетике заключается в том, чтобы найти зависимости между блоками данных по результатам экспериментальных, теоретических и численных исследований. Данная работа является продолжением статьи [1], посвященной вопросам обоснования выбора регрессионных функций и уточнения их параметров при определении температурной зависимости констант скорости газофазных реакций. По результатам проведенных исследований был установлен ряд особенностей применения закона Аррениуса для экзотермических реакций, отмечена необходимость более точного определения энергетических порогов реакций, константы которых растут с увеличением температуры. Для решения этой проблемы предлагается метод на основе анализа набора сечений реакций, представленных в аналитической форме.

Цель работы состоит в повышении точности определения констант скорости газофазных химических реакций численными методами. Зависимость скорости реакции от температуры

характеризуют температурным коэффициентом [2], определяемым как отношение констант скорости реакции при двух температурах, отличающихся одна от другой на 10 K, т.е. величиной $\eta_T = k_{T+5}k_T^{-1}$. В настоящей работе решаются задачи оценки значений энергетических порогов экзотермических реакций базового набора реакций [4] в смеси водорода и кислорода с температурным коэффициентом $\eta_T > 1$ и выбора сечений, адекватных экспериментальным температурным зависимостям. Расчеты и оценки выполнены на примере реакций $O_3 + H \rightarrow OH + O_2$, $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$, $H_2O_2 + H \rightarrow H_2 + HO_2$ и $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ для значений температуры в интервале от 200 до 500 K. Полученные значения энергетических порогов используются для оценки энергии активации исследуемых реакций.

2. Обзор литературы

Химические механизмы обычно содержат константы скорости в форме Аррениуса, которая на данном этапе является просто удобной подгоночной формулой [3]; в настоящее время допускается, что константы могут быть формально представлены в виде суммы двух обобщенных выражений Аррениуса и т.д. К экзотермическим реакциям, которые характеризуются нулевым значением энергии активации, применяется термин «безбарьерные реакции» [3].

Анализ данных [1], показал, что в области $T \leq 500$ K из 27 экзотермических реакций базового набора [4] у 11 реакций температурная зависимость носит монотонный характер с коэффициентом $\eta_T < 1$; у 14 реакций $\eta_T > 1$; у двух реакций температурная зависимость константы скорости имеет минимум.

В работе [5] анализируются данные 20 реакций в химической системе H_2-O_2 в температурном диапазоне от 250 K до 1500 K. Из них 17 реакций – экзотермические, 7 экзотермических реакций имеют температурный коэффициент $\eta_T > 1$, из них для 2 реакций приведены графики экспериментальной зависимости констант скорости от температуры. Для большинства реакций представлены данные регрессионного анализа на основе обобщенной формы закона Аррениуса.

К особенностям поставленной задачи можно отнести то, что несмотря на универсальную форму закона Аррениуса в области кинетики химических реакций, при регрессионном анализе экспериментальных данных целесообразность применения этого закона стандартного или расширенного вида в качестве универсальной модели можно поставить под сомнение [1]. Представленные результаты показывают, что регрессионные модели на основе закона Аррениуса, применяемые для анализа температурных зависимостей констант скорости экзотермических реакций, не имеют каких-либо преимуществ перед более простыми степенными моделями [1]. Отмечается также, что получение отрицательных значений энергии активации при обработке экспериментальных данных для экзотермических реакций физически ничем не обосновано. Его можно списать только на неадекватный выбор регрессионной модели.

Отметим, что применяемые критерии (целевые функции) при решении задач регрессионного анализа в области кинетики химических реакций весьма разнообразны [6]. Иногда в методе наименьших квадратов применяют нормированную сумму квадратов отклонений. При этом в качестве весов берут обратные значения дисперсий, обусловленных погрешностью эксперимента, или используют обратные значения опытных величин, возведенные в квадрат. Находит применение и критерий, согласно которому минимизируется сумма квадратов отклонений логарифмов, предлагается также определять константы из условия достижения минимума коэффициента множественной корреляции и др.

Для того чтобы выбрать наилучший критерий, нужно решить, какие свойства констант скоростей считать оптимальными. Естественно потребовать, чтобы оценки величины констант были несмещенными (математическое ожидание кинетических параметров должно быть равно их истинным значениям) и достаточными, когда оценка параметра включает всю информацию относительно этого параметра [6].

В работе [5], например, подчеркивается, что оценка скоростей реакций и их неопределенностей часто проводится со значительной субъективностью из-за источника данных,

термодинамических условий, диапазона выборки и разреженности. Для уменьшения степени неопределенности оценки скорости, в работе предлагается подход статистического анализа с учетом неопределенности, использующий взвешенное среднее и взвешенную регрессию наименьших квадратов в статистическом выводе.

Предложенные подходы к решению поставленных кинетических задач [1] в отличие от традиционных статистических методов, см., например, [3, 5], направлены, в первую очередь, на выявление составляющих неопределенности, обусловленных систематическими эффектами, с последующим их устранением или компенсацией. Прежде всего, оценивается, какое влияние на результаты анализа оказывает выбор регрессионной модели.

Отметим, что исходная формула Аррениуса является следствием обобщенной при показателе степени $n = 0$. Тогда как при $E_a = 0$ зависимость константы скорости от температуры принимает степенной вид. В статье [4] основное внимание было уделено вопросам оценки главного параметра температурной зависимости – энергии активации. Предпочтение в ней было отдано модели [7], в соответствии с которой для экзотермических реакций энергия активации E_a равна нулю. При ранжировании реакций по разности потенциальных энергий конечного и начального состояний легко видеть, что эта модель достаточно точно описывает общую тенденцию изменения экспериментальных значений энергии активации [4] и констант реакций [8] в зависимости от разности полных энергий диссоциации молекул. Так, например, для экзотермических реакций среднее значение энергии активации близко к нулю. Для эндотермических реакций среднее значение энергии активации пропорционально разности потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции.

Монотонный характер температурных зависимостей констант скорости ряда реакций в ограниченном диапазоне температур, скорее всего, связан с отсутствием существенного влияния обратных реакций. В то время, как температурная зависимость в широком температурном диапазоне, имеющая экстремумы, формируется за счет влияния обратных реакций или относится к случаю сложной реакции [2].

Сравнение сечений экзотермических реакций, константы которых убывают с ростом температуры, с реакциями, константы которых растут с увеличением температуры, позволяет сделать вывод, что истинно «безбарьерными реакциями» являются реакции первой группы [1]. Реакции второй группы, скорее всего, имеют порог отличный от нуля, для определения которого требуется более тщательный отбор подходящих регрессионных функций и применение новых методов анализа.

Согласно поставленной задаче нас, в первую очередь, интересуют значения энергетических порогов для реакций с температурным коэффициентом $\eta_T > 1$, которые будем определять на основе анализа их сечений $\sigma(\varepsilon)$. Сечения реакций широко используются в теории переходного состояния [9, 10], результаты их расчета представляются, как правило, в табличном или графическом виде. В справочном издании [11] приведены данные для нескольких видов сечений, представленных в аналитической форме, большинство из которых имеют соответствующие аналитические выражения для температурных зависимостей констант скорости. Эти сечения мы будем использовать в качестве альтернативных регрессионных моделей для оценки искомых энергетических порогов экзотермических реакций с температурным коэффициентом $\eta_T > 1$.

3. Исследование температурной зависимости констант скорости на основе анализа сечений реакций

Из 14 экзотермических реакций базового набора [1, 4], имеющих коэффициент $\eta_T > 1$ [16], выделим следующие:

- 6) $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$;
- 8) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$;
- 22) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$;



для которых в [5, 12, 13] приведены экспериментальные данные по температурной зависимости констант скорости в интересующем нас диапазоне до 500 К. (Здесь и далее применяется способ нумерации реакций, предложенный в [4]).

Общее описание констант газофазных химических реакций [9–11] задается в форме зависимости констант от температуры $k(T)$ при произвольной зависимости сечения процесса от энергии $\sigma(\varepsilon)$

$$k(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon d\varepsilon \quad (1)$$

Здесь T – температура газа; μ – приведенная масса сталкивающихся частиц; ε – энергия относительного движения молекул; предполагается максвелловское распределение сталкивающихся частиц по энергии относительного движения; сечение процесса зависит только от энергии относительного движения сталкивающихся частиц и не зависит от их внутренней энергии.

В [11] приведены следующие модели сечений процессов с энергетическим порогом E_0 в аналитическом виде. Модель твердых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения частиц

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq E_0, \\ \pi R_0^2, & \varepsilon > E_0, \end{cases} \quad (2)$$

где R_0 – газокинетический радиус столкновения.

$$k(T) = \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} R_0^2 \left(1 + \frac{E_0}{kT} \right) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (3)$$

Модель твердых сфер с вкладом в активацию радиальной составляющей энергии относительного движения частиц (вдоль линии, соединяющей центры масс этих частиц)

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq E_0, \\ \pi R_0^2 \left(1 - \frac{E_0}{\varepsilon} \right), & \varepsilon > E_0, \end{cases} \quad (4)$$

$$k(T) = \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} R_0^2 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (5)$$

Модель надпорогового линейного возрастания сечения

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq E_0, \\ B(\varepsilon - E_0), & \varepsilon > E_0, \end{cases} \quad (6)$$

$$k(T) = B \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{kT}{E_0} \left(2 + \frac{E_0}{kT} \right) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (7)$$

где B – регрессионный параметр.

Модель надпорогового степенного возрастания сечения

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq E_0, \\ C \left(\frac{\varepsilon - E_0}{E_0} \right)^n, & \varepsilon > E_0, \end{cases} \quad (8)$$

$$k(T) = C \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{kT}{E_0} \right)^n \left(1 + n + \frac{E_0}{kT} \right) \Gamma(n+1) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (9)$$

где C – регрессионный параметр; $\Gamma(n)$ – гамма-функция.

Модель надпорогового экспоненциально-убывающего сечения

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq E_0, \\ C \exp(-l\varepsilon), & \varepsilon > E_0, \end{cases} \quad (10)$$

$$k(T) = C \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1 + lE_0 + E_0/kT}{(1 + lkT)^2} \exp\left(-lE_0 - \frac{E_0}{kT}\right), \quad (11)$$

где l – регрессионный параметр.

Модель надпорогового максимума сечения с учетом начального роста сечения и уменьшения его до нуля при больших энергиях

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq E_0, \\ \left[\frac{B(\varepsilon - E_0)^n}{\varepsilon} \right] \exp[-l(\varepsilon - E_0)], & \varepsilon > E_0, \end{cases} \quad (12)$$

$$k(T) = B \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{(lkT)^{n-1}}{(1 + lkT)^{n+1}} \Gamma(n+1) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (13)$$

В качестве дополнительной регрессионной модели рассмотрим сечение Томсона, описывающее процесс ионизации атомов и молекул электронным ударом, см., например, [14]

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq E_0, \\ C \frac{\varepsilon_1^2 (\varepsilon - E_0)}{E_0 \varepsilon^2}, & \varepsilon > E_0, \end{cases} \quad (14)$$

где C, E_0 – параметры функции регрессии; ε_1 – постоянный нормировочный параметр. К достоинствам модели можно отнести простой вид с минимальным количеством регрессионных параметров.

Чтобы получить информацию о соответствии сечения реакции экспериментальным данным, представим выражение (1) в качестве интегрального уравнения, которое будем решать относительно $\sigma(\varepsilon)$ численно методом подбора [15]. Он состоит в том, что для элементов z некоторого заранее заданного подкласса возможных решений M вычисляется интегральный оператор в правой части (1) т. е. решается прямая задача. В качестве приближенного решения берется такой элемент z_0 из множества M , на котором невязка δ достигает минимума. В нашем случае задача решается для семи видов сечений (2), (4), (6), (8), (10), (12) и (14), представленных в качестве регрессионных моделей, и целевой функции

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i^N \frac{[k_{ei} - k_{ai}]^2}{k_{ei}^2}} \quad (15)$$

Здесь k_{ei} – экспериментальные значения; k_{ai} – значения регрессионной функции; N – число экспериментальных точек. Применение целевой функции (15), использующей в качестве весовых коэффициентов исходные экспериментальные значения, дает более точные результаты, чем функция с нормировкой на максимальное значение [1] в экспериментальной выборке, в случае, когда экспериментальные значения изменяются на несколько порядков. При этом желательно, чтобы точность аппроксимации была одного порядка во всем температурном интервале.

Метод решения интегрального уравнения (1) был разработан в [1]. Пример расчета сечений реакции 6) в настоящей работе показан на рис. 1. Наилучшие приближения к экспериментальным данным по температурной зависимости константы скорости были получены для сечений (8) и (12) (см. табл. 1).

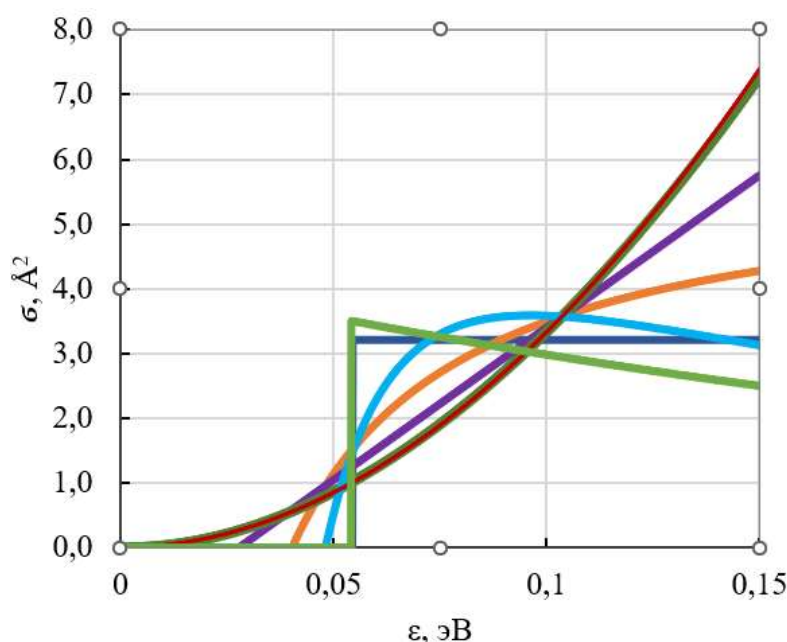


Рис. 1. Варианты сечений реакции 6) с параметрами из табл. 1; (2) – темно-синего цвета; (4) – оранжевого; (6) – фиолетового; (8), (12) – зеленого и красного; (10) – светло-зеленого; (14) – светло-синего

Таблица 1

Результаты регрессионного анализа сечений реакции 6)

Сечение	Параметры сечений						
	$\pi R_0^2, \text{Å}^2$	$B, \text{Å}^2 \text{эВ}^{-m}$	$C, \text{Å}^2$	$E_0, \text{эВ}$	n	$l, \text{эВ}^{-1}$	δ_{\min}
(2)	3.21	-	-	0.055	-	-	0.057
(4)	4.97	-	-	0.036	-	-	0.044
(6)	-	42.1	-	0.024	-	-	0.036
(8)	-	-	0.042	0.007	1.63	-	0.031
(10)	-	-	4.24	0.054	-	3.53	0.053
(12)	-	230.2	-	0.000	2.85	0.00	0.030
(14)	-	-	36.34	0.044	-	-	0.050

Примечание: $m = 1$ для сечения (6) и $m = n$ для сечения (12).

Как известно, наиболее простую и распространенную зависимость константы скорости химической реакции от температуры дает формула Аррениуса

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

и ее обобщения, один из вариантов которых приведен в [16]

$$k(T) = A \left(\frac{T}{298} \right)^n \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right), \quad (17)$$

где A – постоянный предэкспоненциальный множитель; n – безразмерный показатель степени в температурном факторе предэкспоненциального множителя; E_a – энергия активации элементарной реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Известно, что величина порога реакции E_0 определяется видом профиля пути реакции по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [9–11]. Для оценки этой величины в отсутствие сведений о ППЭ в [11] рекомендуется использовать разработанные процедуры оценки энергии активации E_a , полагая

$$E_0 \approx E_a \quad (18)$$

В настоящей работе предлагается применять оценочную формулу (18) «в обратном направлении», а именно, по величине пороговой энергии E_0 определять энергию активации E_a . В соответствии с этим подходом регрессионную модель (17) будем задавать степенным выражением с экспоненциальным множителем при постоянном значении параметра $E_a = E_0$. Наилучший результат такой аппроксимации получается при $E_0 \approx 0.007$ эВ (табл. 1) для сечения (8) (рис. 2).

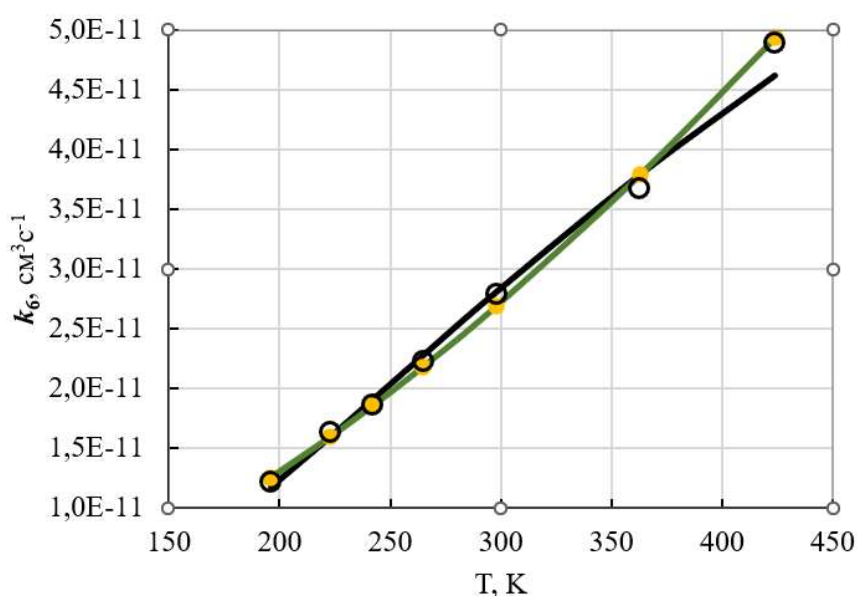


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости реакции 6); кружки черного цвета – эксперимент; линия черного цвета – аппроксимация с использованием регрессионной функции (16) [12]; зеленая – результат применения регрессионной функции (17) с фиксированным значением параметра $E_a/R = 76$ К

Подчеркнем, что применение сечения реакции вида (8) справедливо в ограниченном диапазоне температур от 200 до 500 К, для расширенного температурного диапазона более подходящей моделью является сечение реакции (12) с учетом начального роста сечения и уменьшения его до нуля при больших энергиях.

Результаты расчетов для реакции 8) приведены в табл. 2. Наилучшее решение уравнения (1) было получено для сечения (12). Тогда температурную зависимость будем задавать выражением (17) с экспоненциальным множителем при постоянном значении параметра $E_a = E_0 \approx 0.166$ (рис. 3).

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа сечений реакции 8)

Сечение	Параметры сечений						
	$\pi R_0^2, \text{\AA}^2$	$B, \text{\AA}^2 \text{эВ}^{-m}$	$C, \text{\AA}^2$	$E_0, \text{эВ}$	n	$l, \text{эВ}^{-1}$	δ_{\min}
(2)	0.18	-	-	0.240	-	-	0.12
(4)	0.73	-	-	0.221	-	-	0.11
(6)	-	2.0	-	0.211	-	-	0.08
(8)	-	-	0.29	0.177	1.78	-	0.03
(10)	-	-	0.17	0.240	-	0.125	0.07
(12)	-	6.4	-	0.166	2.46	0.023	0.02
(14)	-	-	91.0	0.229	-	-	0.12

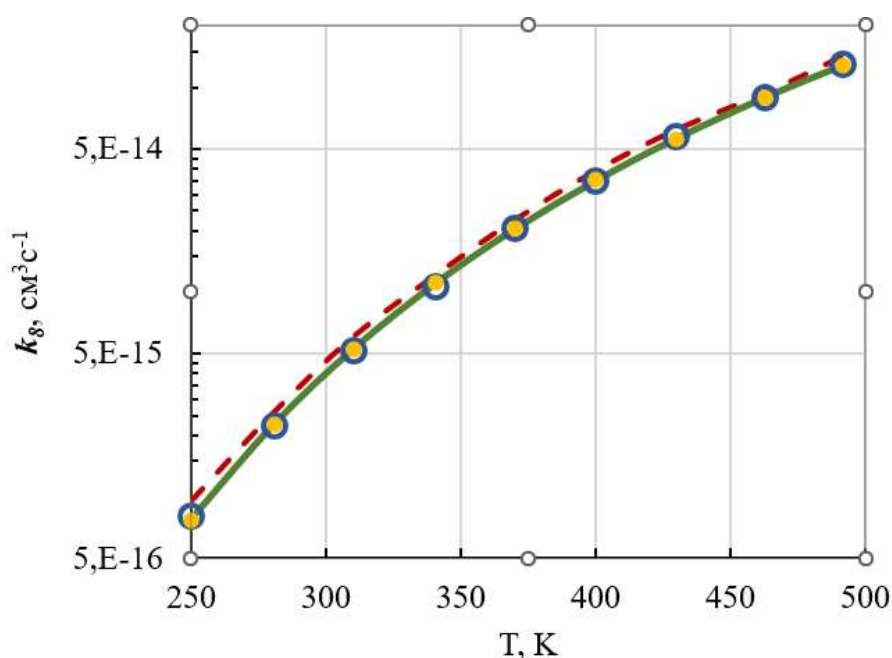


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости реакции 8); кружки синего цвета – эксперимент [5]; пунктирная линия красного цвета – аппроксимация с использованием регрессионной функции (17) [5]; зеленая с желтыми точками – результат применения регрессионной функции (17) с фиксированным значением параметра $E_a/R = 1928 \text{ К}$

Результаты расчетов сечений реакций 22) и 25) представлены в табл. 3 и 4. Наилучшие приближения к экспериментальным данным по температурной зависимости константы скорости реакции 22) были получены для сечений (8) и (12). Затем, как и в предыдущих случаях, функцию $k(T)$ будем задавать выражением (17) при постоянном значении параметра $E_a = E_0$. Результат с минимальной величиной целевой функции (15) был получен при $E_0 \approx 0.11 \text{ эВ}$ для сечения (12) (рис. 4).

Таблица 3

Результаты регрессионного анализа сечений реакции 22)

Сечение	Параметры сечений						
	$\pi R_0^2, \text{\AA}^2$	$B, \text{\AA}^2 \text{эВ}^{-m}$	$C, \text{\AA}^2$	$E_0, \text{эВ}$	n	$l, \text{эВ}^{-1}$	δ_{\min}
(2)	0.04	-	-	0.255	-	-	0.17
(4)	0.08	-	-	0.209	-	-	0.10
(6)	-	0.2	-	0.203	-	-	0.09
(8)	-	-	0.005	0.120	3.52	-	0.07
(10)	-	-	0.91	0.255	-	11.12	0.14
(12)	-	8.3	-	0.113	4.29	0.009	0.07
(14)	-	-	8.45	0.215	-	-	0.10

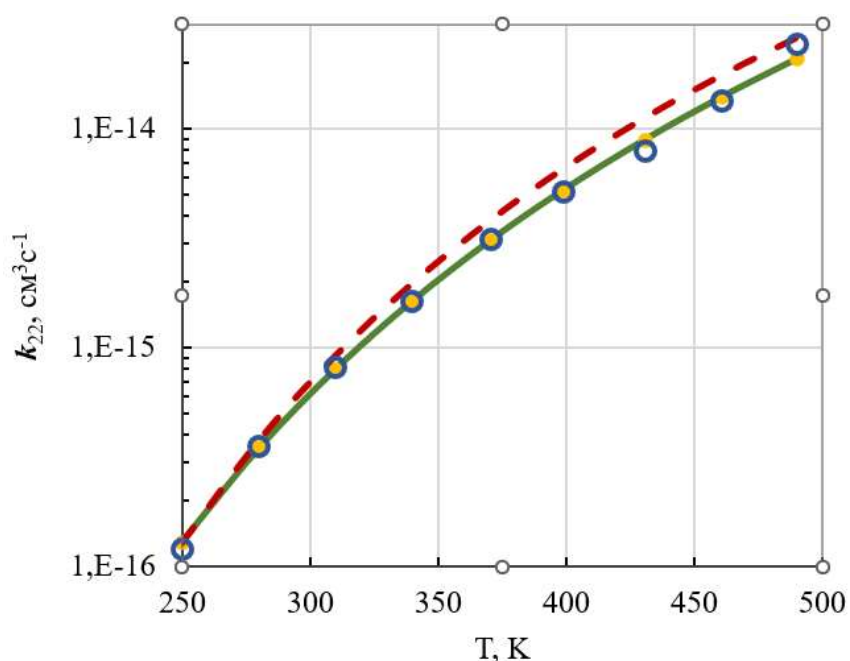


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции 22); кружки синего цвета – эксперимент [5]; пунктирная линия красного цвета – аппроксимация с использованием регрессионной функции (17) [5]; зеленая с желтыми точками – результат применения регрессионной функции (17) с фиксированным значением параметра $E_a/R = 1310 \text{ K}$

Таблица 4

Результаты регрессионного анализа сечений реакции 25)

Сечение	Параметры сечений						
	$\pi R_0^2, \text{\AA}^2$	$B, \text{\AA}^2 \text{эВ}^{-m}$	$C, \text{\AA}^2$	$E_0, \text{эВ}$	n	$l, \text{эВ}^{-1}$	δ_{\min}
(2)	0.04	-	-	0.175	-	-	0.029
(4)	0.22	-	-	0.175	-	-	0.007
(6)	-	0.7	-	0.165	-	-	0.007
(8)	-	-	0.014	0.097	2.64	-	0.005
(10)	-	-	0.04	0.175	-	0.067	0.029
(12)	-	6	-	0.100	3.28	0.0085	0.007
(14)	-	-	18.74	0.184	-	-	0.008

Наилучшее приближение к экспериментальным данным по температурной зависимости константы скорости реакции 25) было получено при $E_0 \approx 0.097$ эВ для сечения (8). После выбора порогового значения реакции температурную зависимость ее константы скорости будем задавать степенным выражением с экспоненциальным множителем при постоянном значении параметра $E_a = E_0$ (рис. 5).

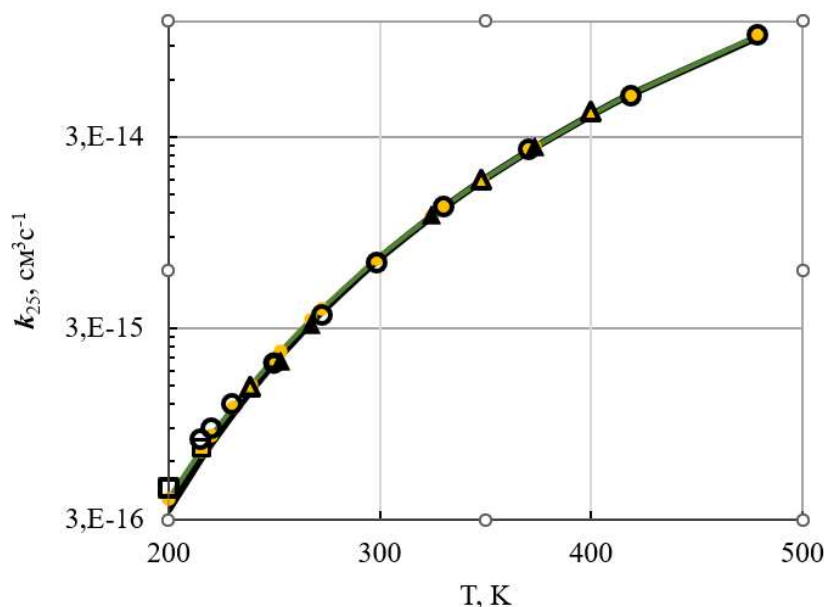


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости реакции 25); кружки черного цвета – эксперимент [13]; линия черного цвета – аппроксимация с использованием регрессионной функции (17) [13]; зеленая с желтыми точками – результат применения регрессионной функции (17) с фиксированным значением параметра $E_a/R = 1129$ К

5. Анализ и обсуждение результатов

Для решения интегрального уравнения (1) относительно неизвестной функции $\sigma(\epsilon)$ был реализован метод подбора [15]. В качестве альтернативных регрессионных функций были выбраны 7 видов сечений [11, 14] различной сложности, представленных в аналитической форме и имеющих от 2 до 4 регрессионных параметров. При этом для 6 из них известны аналитические решения для зависимости констант скорости от температуры, 5 из которых имеют более сложный вид, чем закон Аррениуса.

Поэтому на данном этапе исследований было отдано предпочтение закону Аррениуса в форме (17) в качестве регрессионной модели при определении температурной зависимости констант скорости исследуемых реакций с одним существенным отличием от традиционных подходов, см., например, [5, 12, 13], которое заключается в том, что энергия активации находится не при построении итоговой температурной модели, а на предыдущем этапе на основе процедуры, определяющей наилучшее сечение среди некоторого априори заданного набора. Поскольку все рассматриваемые сечения характеризуются пороговыми энергетическими параметрами, в качестве одной из основных задач было выбрано определение значений этих порогов.

Таким образом, общая задача решалась в два этапа: на первом определялось значение порогового параметра E_0 на основе решения интегрального уравнения (1), а на втором решалась задача регрессионного анализа температурной зависимости с использованием обобщенной формы закона Аррениуса (17) при постоянном значении энергии активации $E_a = E_0$. При решении итоговой регрессионной задачи находятся значения параметров A и n в выражении (17).

Предложенный метод для четырех выбранных реакций позволил добиться результатов аппроксимации экспериментальных данных с такой же или более высокой степенью приближения по сравнению с источниками исходных данных. Здесь, безусловно, следует учитывать неизбежные погрешности оцифровки экспериментальных данных, представленных, как правило, в графическом виде. Но качественный анализ на основе визуального контроля позволяет установить высокое соответствие положения экспериментальных точек и исходных регрессионных кривых на графиках, как исходных, так и построенных нами с применением процедуры оцифровки.

Как следует из данных, представленных в табл. 1–4, лучшие результаты (с учетом достигнутых минимальных значений целевой функции) получаются для двух сечений: (8) и (12). Обратим внимание также на то, что решение интегрального уравнения (1), отвечающее минимальному значению целевой функции (15), соответствует также минимальному значению энергетического порога E_0 , что косвенным образом указывает на особенности применения [1] теории переходного состояния [9] к экзотермическим реакциям. При этом, как правило, на основе выбранного решения уравнения (1) получается оптимальное решение регрессионного уравнения для функции (17) с фиксированным значением параметра E_a . Исключение здесь составляет только реакция 6): для сечения (12) с нулевой пороговой энергией формально получается более лучшее решение уравнения (1), чем для сечения (8) (см. табл. 1), но для константы скорости более точная аппроксимация достигается при $E_a/R \approx 76$ К (см. табл. 5 и 6).

Таблица 5

Результаты регрессионного анализа температурных зависимостей на основе сечения (8)

Реакция	Параметры			
	$A, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	n	$E_a/R, \text{К}$	δ_{\min}
6)	3.47×10^{-11}	1.51	76	0.027
8)	3.76×10^{-12}	1.59	2058	0.028
22)	6.00×10^{-14}	3.60	1391	0.0740
25)	3.00×10^{-13}	2.68	1129	0.0047

На основании данных, представленных в этих таблицах для моделей надпорогового степенного возрастания сечения (8) и модели с учетом начального роста сечения и уменьшения его до нуля при больших энергиях (12) для реакций 6), 8), 22) и 25), были выбраны следующие итоговые значения $E/R \approx 76, 1928, 1310$ и 1129 К соответственно.

Таблица 6

Результаты регрессионного анализа температурных зависимостей на основе сечения (12)

Реакция	Параметры			
	$A, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	n	$E_a/R, \text{К}$	δ_{\min}
6)	2.66×10^{-11}	1.76	0.0	0.034
8)	2.44×10^{-12}	1.95	1928	0.023
22)	4.70×10^{-14}	3.75	1310	0.0738
25)	3.20×10^{-13}	2.70	1160	0.0054

Для сравнения приведем результаты традиционного регрессионного анализа температурных зависимостей по этим реакциям, представленные в [5, 12, 13] (источниках эксперимен-

тальных данных, взятых нами для анализа) (см. табл. 7). Отметим, что результаты регрессионного анализа по точности, характеризуемой минимальным значением целевой функции, хорошо согласуются с результатами, полученными в настоящей работе. Это указывает, прежде всего, на сравнительно невысокие погрешности оцифровок и применяемых методик регрессионного анализа. При этом установленные нами значения энергетических порогов, как правило, заметно меньше, особенно это характерно для реакции 6).

При записи значения параметра A реакции 8) в [5, 16], по-видимому, произошла опечатка, так как значения констант скорости, полученные в результате аппроксимации, примерно в 2 раза больше экспериментальных. Скорее всего, вместо значения $A = 5.919 \times 10^{+05}$ [5] должно быть $A \approx 2.96 \times 10^{+05} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а соответственно вместо $A = 2.31 \times 10^{-12}$ [16] должно быть $A = 1.16 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. При выполнении этой коррекции достигается наилучшая точность аппроксимации при минимальном значении энергии активации (см табл. 5, 6 и 7). Кроме того при сравнении точности приближений следует принять во внимание, что они строились [5] для более широкого интервала температур от 250 до 1500 К.

Таблица 7

Результаты традиционного регрессионного анализа температурных зависимостей констант экзотермических реакций

Реакция	Параметры				
	$A, \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	n	$E_a/R, \text{ К}$	δ_{\min}	Источник
6)	1.50×10^{-10}	0	499	0.033	[12]
8)	$1.16 \times 10^{-12*}$	2.58	1713	0.020	[5, 16]
22)	3.46×10^{-13}	2.49	1867	0.246	[5, 16]
25)	4.27×10^{-13}	2.41	1240	0.0052	[13]

* наша реконструкция значения коэффициента.

Среди семи рассмотренных сечений два, а именно (8) и (12), являются бесспорными лидерами по точности аппроксимации температурных зависимостей констант скорости экзотермических реакций с коэффициентом $\eta_T > 1$ в ограниченном температурном диапазоне от 200 до 500 К. Отметим, что в расширенном температурном диапазоне, например, от 0 до 2000 К, качество модели (8) может снижаться, поэтому предпочтение следует отдать модели (12). Отметим также, что, хотя сечение Томсона (14) проигрывает по точности сечениям (8), (12), но может оказаться полезным для дальнейшего анализа из-за своей простой реализации, для обеспечения которой требуется определить значения всего двух параметров.

6. Заключение

Метод решения уравнения (1) для оценки параметров сечения $\sigma(\varepsilon)$ был предложен и применен в [1] для анализа температурной зависимости констант скорости экзотермических реакций с температурным коэффициентом $\eta_T < 1$. Но ограниченный выбор принятых к рассмотрению сечений реакций без энергетического порога [11] не позволил раскрыть все его возможности. Практическая реализация метода в настоящей работе показала его высокую эффективность. Были получены решения для четырех экзотермических реакций с температурным коэффициентом $\eta_T > 1$ и семи видов сечений [11, 14] с энергетическим порогом, обладающие рядом устойчивых закономерностей.

В частности, установлено, что минимальная погрешность аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей достигается, как правило, при минимальных значениях энергетических порогов и соответственно при минимальных энергиях активации. Метод в своей основе не допускает отрицательных значений энергетических порогов и, следовательно,

отрицательных значений энергии активации, которые, как было отмечено в [1], не имеют физического смысла.

Для всех четырех реакций выявлены устойчивые предпочтения, определяемые соответствием исследуемых сечений экспериментальным температурным зависимостям. Среди рассмотренных сечений наиболее перспективной для дальнейших исследований была выбрана модель надпорогового максимума сечения с учетом начального роста сечения и уменьшения его до нуля при больших энергиях (12). В качестве основной регрессионной функции для анализа температурных зависимостей констант реакций предлагается обобщенный закон Аррениуса (17) при постоянной энергии активации, определяемой априори методом анализа сечений.

Литература

1. Данилов М. Ф. Температурная зависимость констант скорости экзотермических газозфазных реакций в области до 500 К // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2025. Том 26, вып. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2025-26-4/articles/1190/>
2. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд. АН СССР, 1958. 689 с.
3. James A. Miller, Raghu Sivaramakrishnan, Yujie Tao, C. Franklin Goldsmith, Michael P. Burke, Ahren W. Jasper, Nils Hansen, Nicole J. Labbe, Peter Glarborg,6 and Judit Zádor. Combustion Chemistry in the Twenty-First Century: Developing Theory-Informed Chemical Kinetics Models // Progress in Energy and Combustion Science. 2021. Vol. 83, 100886. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100886
4. Данилов М. Ф. Анализ двух способов оценки температурной зависимости констант скорости газозфазных химических реакций // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2023. Том 24, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-1/articles/1032>
5. Yang Xueliang, Shen Xiaobo, Zhao Peng, and Law Chung K. Statistical Analysis on Rate Parameters of the H₂–O₂ Reaction System // J. Phys. Chem. A. 2021. Vol. 125. Pp. 10223–10234.
6. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. Под ред. Полака Л. С. Изд-во «Наука», 1969 г., 280 с.
7. Белов А. А., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Моделирование химической кинетики в газах // Математическое моделирование. 2016. Том 28. № 8, с. 46–64. <https://www.mathnet.ru/mm3757>
8. Данилов М. Ф. Оценка влияния вторичных процессов на результат измерения констант скорости газозфазных химических реакций // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2023. Том 24, вып. 6. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-6/articles/1074/>
9. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 528 с.
10. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 264 с.
11. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник. Том 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме // Под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева М.: Изд. Моск. ун-та, 1995. 350 с.
12. Keyser L. F. Absolute Rate Constant and Temperature Dependence of the Reaction between Hydrogen (²S) Atoms and Ozone // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. No. 6. Pp. 645–648.
13. Orkin V. L., Kozlov S. N., Poskrebyshv G. A., and Kurylo M. J. Rate Constant for the Reaction of OH with H₂ between 200 and 480 K // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. Pp. 6978–6985.
14. Голятина Р. И., Майоров С. А. Аналитическая аппроксимация сечений столкновений электронов с атомами инертных газов // Успехи прикладной физики. 2021. Том 9. № 4. С. 298–308. DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-4-298-309
15. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. Изд. 2-е. 284 с.
16. NIST Chemical Kinetics Database. Standard Reference Database 17, Version 7.1, Release 1.6.8 Data Version. 2025. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>

References

1. Danilov M. F., Temperature Dependence of the Rate Constants of Exothermic Gas-Phase Reactions in the Region up to 500 K, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2025, vol. 26, iss. 4 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2025-26-4/articles/1190/>
2. Kondrat'ev V. N., *Kinetics of chemical gas reactions*, M.: Izd. AN SSSR, 1958, 689 p. [in Russian]
3. James A. Miller, Raghu Sivaramakrishnan, Yujie Tao, C. Franklin Goldsmith, Michael P. Burke, Ahren W. Jasper, Nils Hansen, Nicole J. Labbe, Peter Glarborg, and Judit Zádor, Combustion Chemistry in the Twenty-First Century: Developing Theory-Informed Chemical Kinetics Models, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, vol. 83, 100886. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100886
4. Danilov M. F., Analysis of Two Methods for Estimating the Temperature Dependence of the Gas-Phase Chemical Reaction Rate Constants, *Fluid Dynamics*, 2024, vol. 59, pp. 875–886. DOI: 10.1134/S0015462824602638
5. Yang Xueliang, Shen Xiaobo, Zhao Peng, and Law Chung K., Statistical Analysis on Rate Parameters of the H₂–O₂ Reaction System, *J. Phys. Chem. A*, 2021, vol. 125, pp. 10223–10234.
6. *The use of computational mathematics in chemical and physical kinetics*, ed. Polak L. S., M.: Nauka, 1969, 280 p. [in Russian].
7. Belov A. A., Kalitkin N. N., Kuzmina L. V., Chemical kinetics simulation in gases, *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2017, vol. 9, no. 1, pp. 24–39. <https://doi.org/10.1134/S2070048217010057>
8. Danilov M. F., Evaluation of the Influence of Secondary Processes on the Results of the Measurement of Rate Constants of Gas-Phase Chemical Reactions, *Fluid Dynamics*, 2024, vol. 59, pp. 1511–1528. DOI: 10.1134/S0015462824604364
9. Eyring H., Lin S.N., Lin S.M., *Basic Chemical Kinetics*, New York: Wiley, 1980, 493 p.
10. Kondrat'ev V. N., Nikitin E. E., *Chemical processes in gases*, M.: Nauka, 1981, 264 p. [in Russian]
11. *Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Computerized Handbook*. Ed. by G. G. Chernyi and S. A. Losev). Vol.1, Moscow, Izdatelstvo MGU, 1995. 350 p. [in Russian].
12. Keyser L. F., Absolute Rate Constant and Temperature Dependence of the Reaction between Hydrogen (²S) Atoms and Ozone, *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, no. 6, pp. 645–648.
13. Orkin V. L., Kozlov S. N., Poskrebyshv G. A., and Kurylo M. J., Rate Constant for the Reaction of OH with H₂ between 200 and 480 K, *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, pp. 6978–6985. DOI: 10.1021/jp057035b
14. Golyatina R. I. and Maiorov S. A., Analytical approximation of cross sections of collisions of electrons with atoms of inert gases, *J. Uspekhi Prikladnoi Fiziki*, 2021, vol. 9, no. 4, pp. 298–308 [in Russian]. DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-4-298-309
15. Tikhonov A. N., Arsenin V. Ya., *Methods for solving ill-posed problems*, M.: Nauka, 1979, 284 p. [in Russian].
16. NIST Chemical Kinetics Database. Standard Reference Database 17, Version 7.1, Release 1.6.8 Data Version. 2025. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>

Статья поступила в редакцию 25 октября 2025 г.