

УДК 554.421:544.144.7:541.115

Колисниченко Ю.В., Кравченко И.В., Дышловой В.И.

**РАСЧЕТ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ
В УРАВНЕНИИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
ДЛЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ**

В литературе для константы скорости простых адиабатических реакций по теории переходного состояния приводятся уравнения, в которых стерический множитель вычисляется через статистические суммы исходных реагентов и переходного состояния. Сложность заключается в использовании дорогостоящего оборудования и программ квантово-химических расчетов. Неточности расчетов до одного порядка статистических сумм обуславливаются приближением геометрических параметров переходного состояния, экспериментальные данные которого отсутствуют и не могут быть измерены.

Упростить вычисление и увеличить точность расчетов предэкспоненциальных множителей в уравнении константы скорости для мономолекулярных реакций разложения можно путем статистической обработки экспериментально изученных реакций. В мономолекулярных реакциях, когда активация касается только одной рвущейся связи, для константы скорости (k) справедливо уравнение, полученное Герцфельдом [1]:

$$k = e \cdot \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{-E_{\text{экс}}/RT}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Вид уравнения (1) соответствует случаю, когда стерический множитель $P=1$ и трансмиссионный коэффициент $\chi = 1$. В этом уравнении $\lg k_o = \lg(e \cdot \frac{k_B}{h} \cdot T)$ для T от 298 до 500 К должен быть равен соответственно от 13,23 до 13,64. Для многих реакций это правило выдерживается с допустимой погрешностью эксперимента, но существует множество реакций, не подчиняющихся этому правилу, то есть для них $P \neq 1$.

Мономолекулярные реакции разложения $A \leftrightarrow B + C$ в большей части являются обратными бимолекулярным реакциям присоединения. Установлено, что стерический множитель бимолекулярной реакции может быть рассчитан по эмпирическим формулам [2]:

$$\lg P_{\text{би}} = 0,113 - 3,117 \lg m, \quad (2)$$

где m – количество усредненных одинарных связей;

$$\lg P_{\text{би}} = -3,117 \lg m, \quad (3)$$

где m – количество одинарных связей.

Считаются усредненными одинарными связями такие связи, когда в структурных формулах продуктов имеются двойные и тройные связи, например, HNO_3 ($\text{H}-\text{O}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$), $m=6$ усредненных одинарных связей.

Считаются одинарными связями такие связи, когда в структурных формулах продуктов двойные и тройные связи отсутствуют, например, H_2O ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$), $m=2$ одинарные связи.

Стерический множитель мономолекулярной реакции разложения связан со стерическим множителем обратной бимолекулярной реакции через константу равновесия (K_C) как составляющая в отношении констант скоростей прямой и обратной реакций. При стандартных условиях с учетом уравнения переходного состояния для константы скорости и $\bar{\chi} = \bar{\chi}$ взаимосвязь стерических множителей отвечает выражению:

$$P_{\text{би}} = \frac{P_{\text{би}} \cdot e^{\Delta S_{298, \text{моно}}^{\circ} / R}}{298R} \quad (4)$$

Учитывая уравнения (1,4) и форму уравнения Аррениуса $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$, предэкспоненциальный множитель (k_0) для мономолекулярной реакции разложения может быть определен как

$$k_{\text{о, моно}} = e \frac{k_B \cdot P_{\text{би}} \cdot e^{\Delta S_{\text{моно}}^{\circ} / R}}{h \cdot R} = 6,814 \cdot 10^9 \cdot P_{\text{би}} \cdot e^{\Delta S_{\text{моно}}^{\circ} / R} \quad (5)$$

или

$$\lg k_{\text{о, моно}} = 9,83 + (0,434 / R) \cdot \Delta S_{\text{моно}}^{\circ} + \lg P_{\text{би}} \quad (6)$$

Из уравнения (4) видно, что предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции разложения зависит от стерического множителя обратной бимолекулярной реакции и изменения энергии энтропии мономолекулярной реакции

$$k_{\text{о, моно}} = f(P_{\text{би}}, \Delta S_{\text{моно}}^{\circ}), \quad (7)$$

то есть реакция в обратном направлении проходит через один и тот же переходной комплекс. Если в соответствии с правилом Герцфельда выражение (4) приравнять единице, то можно рассчитать значение изменения энергии энтропии мономолекулярной реакции разложения $\Delta S_{P=1}^{\circ}$ для условий, когда $\lg k_0 = 13,23$ по формулам:

$$\Delta S_{P=1} = R \ln(RT / P_{\text{би}}), \quad (8)$$

$$13,23 = 9,83 + (0,434 / R) \cdot \Delta S_{P=1} + \lg P_{\text{би}} \quad (9)$$

Таким образом, отклонение предэкспоненциального множителя в уравнении константы скорости мономолекулярной реакции разложения от идеального среднего значения зависит от различия значений изменений энтропий $\Delta S_{\text{моно}}^{\circ}$ изучаемой и $\Delta S_{P=1}^{\circ}$ идеальной реакции в виде выражения

$$\lg k_{\text{о, T}} = 0,434(\Delta S_{\text{моно}}^{\circ} - \Delta S_{P=1}^{\circ}) / R + \lg k_{\text{о, T, P=1}}, \quad (10)$$

которое применимо для адиабатических реакций, где значения трансмиссионного коэффициента (χ) могут быть от 0,5 до 1. В уравнении (10) нет надобности находить $\Delta S_{\text{T, моно}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{T, P=1}}^{\circ}$, поскольку $\Delta S_{\text{T, моно}}^{\circ} - \Delta S_{\text{T, P=1}}^{\circ} = \Delta S_{298, \text{моно}}^{\circ} - \Delta S_{298, P=1}^{\circ}$.

Большинство реакций проходит по правилу начального разрыва менее сильной связи и в этом случае $k_{\text{о, эксп}}$ для мономолекулярных реакций должен практически совпадать с $k_{\text{о, эксп, расч}}$. Однако, если более слабая связь в структуре молекулы заэкраниро-

вана, то расхождение в их значениях может быть существенным. Логично полагать, что в этом случае реакция является сложной.

Для удобства кинетических расчетов на основе формул (2,3,8) в табл. 1 приведены значения $P_{би}$ и $\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ соответственно значению m – количеству одинарных и усредненных одинарных связей.

Таблица 1 – Зависимость $P_{би}$ и $\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ от значения m

m	1	2	3	4	5	6	7
$P_{би}$ при одинарных связях	1,0	0,115	0,033	0,0133	0,0066	0,00375	0,00232
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при одинарных связях	64,979	82,960	93,340	100,895	106,721	111,421	115,413
$P_{би}$ при усредненных одинар. связях	–	0,152	0,042	0,0172	0,0086	0,0049	0,0030
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	–	80,641	91,334	98,854	104,520	109,197	113,276

m	8	9	10	11	12	13	14
$P_{би}$ при одинарных связях	0,00153	0,00106	0,000764	0,000568	0,000433	0,000337	0,000268
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при одинарных связях	118,874	121,925	124,648	127,112	129,369	131,453	133,357
$P_{би}$ при усредненных одинар. связях	0,0015	0,0014	0,00099	0,00074	0,00056	0,00043	0,00034
$\Delta S_{298,P=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	119,038	119,612	122,493	124,913	127,230	129,426	131,379

m	15	16	17	18	19	20
$R_{би}$ при одинарных связях	0,000216	0,000177	0,000146	0,000122	0,000103	0,000088
$\Delta S_{298, p=1}^{\circ}$ при одинарных связях	135,151	136,806	138,407	139,900	141,308	142,616
$R_{би}$ при усредненных одинар. связях	0,00028	0,00023	0,00019	0,00016	0,00013	0,00011
$\Delta S_{298, p=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	132,993	134,628	136,217	137,646	139,372	140,761
m	21	22	23	24	25	26
$R_{би}$ при одинарных связях	20,0000756	0,0000654	0,000057	0,0000499	0,0000439	0,0000389
$\Delta S_{298, p=1}^{\circ}$ при одинарных связях	143,879	145,084	146,227	147,333	148,398	149,403
$R_{би}$ при усредненных одинар. связях	0,0000975	0,000085	0,000074	0,0000655	0,000057	0,00005
$\Delta S_{298, p=1}^{\circ}$ при усредненных одинар. связях	141,764	142,905	144,057	145,071	146,227	147,316

Сравнение расчетных и экспериментальных значений логарифмов предэкспоненциальных множителей ($\lg k_0$) для различных 46 известных мономолекулярных реакций разложения представлено в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что только в трех реакциях (12,13,19) из 46 рассмотренных, значения $\lg k_0$ расчетные отличаются более чем на 2 порядка от $\lg k_0$ экспериментальных. Для реакций (12,13) расчетные $\lg k_0$ вызывают сомнения потому, что это реакции изомеризации и они, вероятно, должны быть сложными. В реакции (19), по нашему мнению, занижено значение экспериментального $\lg k_0$, так как в аналогичных реакциях (20–22) такого расхождения не наблюдается, то есть в эксперименте также могут быть ошибки. Как видно из табл.2, в большинстве реакций (82 %) наблюдается отклонение расчетного стерического множителя от экспериментального в пределах до 1 порядка, а 18 % – до 1,5 порядка, что удовлетворительно приближается к точности квантово-химических расчетов [3]. Удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных предэкспоненциальных множителей в уравнении констант скоростей мономолекулярных реакций разложения позволяет их использовать в расчетах констант скоростей реакций вне эксперимента.

Таблица 2 – Сравнение значений $\lg k_0$ мономолекулярных реакций

№	Реакция	Эксперимент		Расчет			Отклонения, ± раз	
		$\lg k_0$	$\frac{\Delta S^{\circ}}{Дж}$ моль · гр	m	$\frac{\Delta S_{p=1}^{\circ}}{Дж}$ моль · гр	$\lg k_0$	$\frac{\lg k_{0, \text{эксп.}}}{\lg k_{0, \text{расч.}}}$	$\frac{k_{\text{эксп.}}}{k_{\text{расч.}}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	14,60	129,29	7	115,413	13,95	1,046	4,45
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	13,42	126,35	7	115,413	13,80	1,028	2,4
3	циклобутан $\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4$	15,60	174,05	12	129,369	15,56	1,003	1,09
4	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	16,00	176,98	10	122,49	16,2	1,005	1,17
5	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_2$	12,60	101,67	5	106,721	12,96	1,029	2,29
6	$\text{CH}_3\text{-NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}_2$	13,60	147,28	9	119,61	14,67	1,079	11,87

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	14,80 $\pm 1,50$	144,35	11	124,91	14,24	1,039	3,63
8	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	17,30	163,59	7	115,413	15,74	1,099	36,31
9	трет-Бутиловый спирт \rightarrow \rightarrow изобутен+H ₂ O	14,68	135,98	14	131,38	13,47	1,090	16,22
10	Циклогексен \rightarrow \rightarrow C ₂ H ₄ +бутадиен	14,50	187,44	17	136,22	15,90	1,097	25,12
11	Этилацетат \rightarrow \rightarrow C ₂ H ₄ +CH ₃ COOH	12,50	140,58	14	131,38	13,71	1,097	16,22
12	Циклопропан \rightarrow пропилен	15,17	106,69	9	121,925	12,43	1,220	549,54
13	цис-Бутен \rightarrow транс-Бутен	0,30	~0	13	129,43	6,47	21,58	1,5·10 ⁶
14	$C_2H_5ONO_2 \rightarrow C_2H_5O + NO_2$	15,80	147,70	13	129,43	14,49	1,090	20,42
15	$CH_3CO-O-O-COCH_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2CH_3COO$	14,90	139,75	16	134,63	13,50	1,104	25,12
16	н-C ₄ H ₉ O-NO \rightarrow н- C ₄ H ₉ O+NO	14,50	149,37	17	136,22	13,92	1,042	3,80
17	$CH_3O-OCH_3 \rightarrow 2 CH_3O$	15,40	139,75	9	121,925	14,16	1,088	17,38
18	транс-1,2-Дихлорэтилен \rightarrow цис- 1,2-Дихлорэтилен	12,70	124,68	6	109,20	14,04	1,105	21,88
19	$CH_3CHCl_2 \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$	12,10	139,75	7	115,413	14,50	1,198	251,19
20	$CH_3CH_2CH_2Cl \rightarrow$ $\rightarrow CH_3CH=CH_2 + HCl$	13,45	139,75	10	124,648	14,02	1,042	3,72
21	$CH_3CHClCH_3 \rightarrow$ $\rightarrow CH_3CH=CH_2 + HCl$	13,40	139,75	10	124,648	14,02	1,046	4,17
22	$CH_3CHClCH_2Cl \rightarrow$ $\rightarrow CH_3CH=CHCl + HCl$	13,80	139,75	10	124,648	14,02	1,016	1,66
23	$CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow$ $\rightarrow CH_3CH=CH_2 + HBr$	13,60	139,33	10	124,648	13,99	1,029	2,45
24	$CH_3CHBrCH_3 \rightarrow$ $\rightarrow CH_3CH=CH_2 + HBr$	13,61	139,33	10	124,648	13,99	1,028	2,4
25	изобутилбромид \rightarrow \rightarrow изобутен+ HBr	13,05	139,33	13	131,453	13,64	1,045	3,89
26	т-Бутилхлорид \rightarrow \rightarrow изобутен+ HCl	12,40	139,75	13	131,453	13,66	1,102	18,2
27	т-Бутилбромид \rightarrow \rightarrow изобутен+ HBr	14,00	139,33	13	131,453	13,64	1,026	2,29
28	н-Бутилбромид \rightarrow \rightarrow Бутен-1+ HBr	13,18	127,61	13	131,453	13,03	1,012	1,41
29	т-Бутилхлорид \rightarrow \rightarrow Бутен-1+ HCl	14,00	128,03	13	131,453	13,05	1,073	8,91
30	втор- Бутилбромид \rightarrow \rightarrow Бутен+ HBr	12,63	118,83	13	131,453	12,57	1,005	1,15
31	т-Бутилацетат \rightarrow \rightarrow изобутен+CH ₃ COOH	13,34	151,04	20	140,76	13,77	1,032	2,69
32	изопропилацетат \rightarrow \rightarrow CH ₃ COOH+C ₃ H ₆	13,00	140,16	17	136,22	13,44	1,034	2,75
33	Толуол \rightarrow PhCH ₂ +H	12,32	106,69	18	137,65	11,61	1,061	5,13

1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	Этилбензол→ PhCH ₂ +CH ₃	13,30	150,21	22	142,91	13,61	1,023	2,04
35	C ₂ H ₅ OOC ₂ H ₅ →2C ₂ H ₅ O	13,30	151,88	15	135,151	14,10	1,060	6,31
36	CH ₂ =CHCH ₂ Br→ →CH ₂ =CHCH ₂ +Br	12,70	123,85	10	122,49	13,30	1,047	3,98
37	ClCH ₂ CH ₂ Cl→ClCH ₂ CH ₂ + Cl	13,00	126,36	7	115,413	13,80	1,061	6,31
38	CH ₃ O-NO→ CH ₃ O+NO	13,25	149,37	8	119,04	14,81	1,118	36,31
39	C ₂ H ₅ ONO→ C ₂ H ₅ O+NO	14,15	149,37	11	124,91	14,51	1,025	2,29
40	н-C ₃ H ₇ ONO→ н- C ₃ H ₇ O+NO	14,43	149,37	14	131,38	14,17	1,018	1,82
41	изо-C ₃ H ₇ ONO→ →изо-C ₃ H ₇ O+NO	14,11	149,37	14	131,38	14,17	1,004	1,15
42	н-C ₄ H ₉ ONO→ н-	14,50	149,37	17	136,22	13,92	1,042	3,63
43	Диметилмалеат→ → Диметилфумарат	5,11	~0	21	141,76	5,83	1,141	5,25
44	CH ₃ Cl→CH ₃ +Cl	13,3	127,45	4	100,895	14,61	1,099	20,42
45	C ₂ H ₅ Br→ C ₂ H ₅ +Br	13,3	137,83	7	115,413	14,40	1,083	12,6
46	C ₂ H ₅ J→ C ₂ H ₅ +J	13,3	134,40	7	115,413	14,22	1,064	8,32

Таким образом, приведенными расчетными методами исследований на основе известных экспериментально изученных реакций показано, что предэкспоненциальные множители в уравнении константы скорости для мономолекулярных реакций разложения могут быть определены по эмпирическому уравнению, которое составлено сложением предэкспоненциального множителя для условий реакции при стерическом множителе равно единице и слагаемого, равного отличию предэкспоненциального множителя от этих условий.

Литература

1. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. – М.: Химия, 1975. – 472 с.
2. Кравченко И.В., Дышловой В.И., Шаповалова И.Н. Низкотемпературное окисление азота. Обоснование возможности расчетными методами(в 4-х сообщениях). Сообщение 2. Расчет стерического множителя // Хімічна промисловість України, 2005. – №2 – С. 24–29.
3. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 104 с.

УДК 554.421:544.144.7:541.115

Колісниченко Ю.В., Кравченко І.В., Дишловий В.І.

РОЗРАХУНОК ПЕРЕДЕКСПОНЕНЦІЙНИХ МНОЖНИКІВ У РІВНЯННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ДЛЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕАКЦІЙ РОЗКЛАДАННЯ

Проведеними розрахунковими методами досліджень на основі відомих експериментально вивчених реакцій показано, що передекспоненційні множники у рівнянні константи швидкості для мономолекулярних реакцій розкладання можуть бути визначені за емпіричним рівнянням, яке складене додаванням передекспоненційного множника для умов реакції при стеричному множителю.