

Analysis of Two Methods for Estimating the Temperature Dependence of the Gas-Phase Chemical Reactions Rate Constants

M. F. Danilov

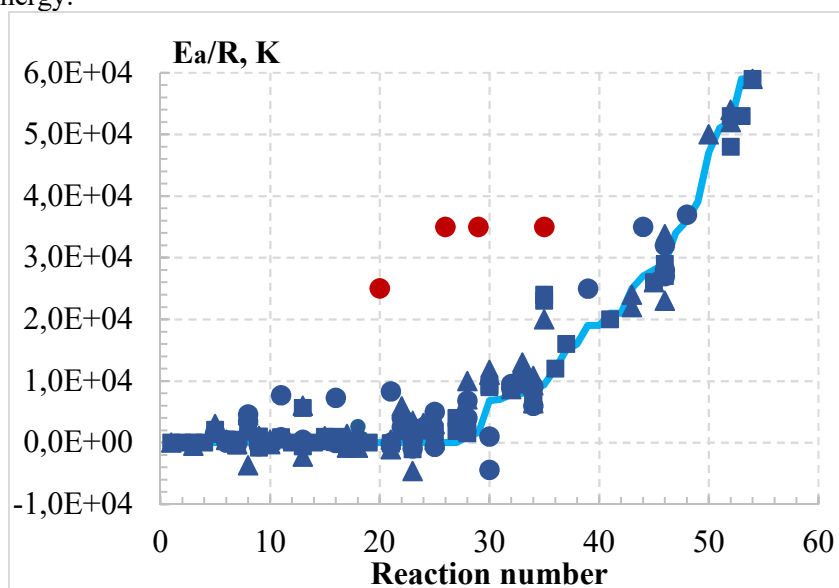
*Scientific Research Institute for Optoelectronic Instrument Engineering,
Sosnovy Bor, Leningrad region, 188544, Russia*

danilovmf@nioep.ru

Abstract

The issues of structural-parametric identification of kinetic models intended for mathematical modeling of physical and chemical processes in gas dynamics are discussed. An analysis was made of two methods for estimating the temperature dependence of the rate constants of gas-phase chemical reactions: using a standard model based on the well-known Arrhenius formula and a new one proposed relatively recently. The focus of the article is on the basic parameter of the temperature dependence of the rate constants – the activation energy. The values of activation energy for combustion reactions of a mixture of hydrogen and oxygen, obtained by methods of approximation of experimental data based on the Arrhenius formula, calculations based on the theory of the transition state, and values of activation energy obtained using a new model, are compared. According to this model, for exothermic reactions, the activation energy is always equal to zero, while for endothermic reactions, the activation energy is determined by the difference between the potential energies of the final and initial states in a given reaction and is numerically equal to its absolute value. It is shown that the application of this method for estimating the activation energy gives results that are in good agreement with empirical data.

Keywords: chemical reactions, kinetic models, structural-parametric identification, rate constants, activation energy.



Activation energy: a solid light blue line shows the results of calculation; square-shaped icons show data from surveys, triangles show experimental data, and circles show results obtained by theoretical methods. Separately, red color indicates theoretical data that stand out noticeably from the general series

УДК 541.126:127; 544.3

Анализ двух способов оценки температурной зависимости констант скорости газофазных химических реакций

М. Ф. Данилов

*Научно-исследовательский институт оптико-электронного приборостроения,
Россия, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188544*

dani洛夫mf@niiоep.ru

Аннотация

Обсуждаются вопросы структурно-параметрической идентификации кинетических моделей, предназначенных для математического моделирования физико-химических процессов в газовой динамике. Выполнен анализ двух способов оценки температурной зависимости констант скорости газофазных химических реакций: с использованием стандартной модели на основе известной формулы Аррениуса и новой, предложенной сравнительно недавно. Основное внимание в статье уделяется базовому параметру температурной зависимости констант скорости – энергии активации. Проведено сопоставление значений энергии активации для реакций горения смеси водорода с кислородом, полученных методами аппроксимации экспериментальных данных на основе формулы Аррениуса, расчетов на основе теории переходного состояния и значений энергии активации, полученных с использованием новой модели. Согласно этой модели, для экзотермических реакций энергия активации всегда равна нулю, а для эндотермических энергия активации определяется разностью потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции и численно равна ее абсолютной величине. Показано, что применение этого способа оценки энергии активации дает результаты, которые хорошо согласуются с эмпирическими данными.

Ключевые слова: химические реакции, кинетические модели, структурно-параметрическая идентификация, константы скорости, энергия активации.

1. Введение

При математическом моделировании процессов газовой динамики с учетом химических реакций существует ряд актуальных проблем, одна из которых связана с большой вычислительной трудоемкостью задач, обусловленной, в первую очередь, их жесткостью. Очевидно, что подробные кинетические модели дают гораздо больше информации о химических процессах, но ведут к значительному росту вычислительных затрат [1].

Вторая – связана с неадекватностью кинетической модели химических реакций реальным процессам в исследуемой системе. Не все возможные реакции включаются в кинетические механизмы, и набор реакций варьируется от одного механизма к другому. Не существует единого общепринятого набора реакций, всесторонне описывающего, например, горение водорода, и эта проблема остается открытой [1, 2].

Третья – обусловлена погрешностями определения констант скоростей используемых реакций: разные источники дают для одной и той же реакции существенно различные значения констант скорости, зачастую отличающиеся на порядки [3, 4]. В частности, эти различия могут быть вызваны тем, что традиционные экспериментальные методы определения механизма и констант реакций базируются на аналитических решениях уравнений кинетики [5, 6],

получение которых возможно только в ряде простейших случаев, когда учитывается ограниченное число реакций.

Еще один источник погрешности результатов математического моделирования газодинамических систем с учетом кинетики химических реакций связан, в частности, с аппроксимацией экспериментальной зависимости констант скорости реакций от газовой температуры, являющейся одним из основных физических параметров, характеризующих исследуемую систему. Традиционно температурная зависимость констант скорости газозависимых химических реакций рассчитывается на основе эмпирической формулы Аррениуса [7], детально обоснованной теорией переходного состояния [8].

Сравнительно недавно был предложен кардинально иной подход [4] к расчету температурной зависимости констант скорости химических реакций, согласно которому для экзотермических реакций энергия активации E_a всегда равна нулю, а для эндотермических реакций энергия активации определяется разностью потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции и численно равна ее абсолютной величине. Новый подход разработан, исходя из принципов квантовой механики без привлечения идей популярной в настоящее время теории переходного состояния.

Цель настоящей работы состоит в проверке и обосновании наиболее адекватного и удобного из двух обсуждаемых выше подходов; в выборе оптимального вида температурной зависимости констант скорости в интересах математического моделирования газозависимых химических реакций.

2. Обзор литературы

Константы скорости химических реакций являются важными параметрами математических моделей физико-химических процессов, широко используемых для решения актуальных задач в различных областях науки и техники, в частности, при исследовании реактивных двигателей [1], процессов в газовой динамике [7], в атмосфере Земли [9], химии горения [2, 10, 11], численном моделировании газовых лазеров [12], плазмохимических реакций в газовом разряде [13], двигателей внутреннего сгорания [14] и др.

Для математического моделирования в этих областях широко применяются методы численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики и уравнений газовой динамики в частных производных. В последние два десятилетия для решения задач вычислительной газодинамики активно используются различные коммерческие программные пакеты [1], такие, например, как ANSYS CFX. Современные CFD-симуляции могут быть многокомпонентными, многофазными и многодоменными. В расчетах можно учитывать перенос тепла, массы и излучения, а также химические процессы. Одним из самых важных параметров газодинамической и химически реагирующей системы является температура газовой среды, от нее могут сильно зависеть скорости протекания реакций.

Традиционно зависимость констант скорости реакций от температуры задается в соответствии с обобщенной формулой Аррениуса [7]

$$k_f(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где $k_f(T)$ – константа скорости; T – температура газовой среды; A – постоянный коэффициент; n – безразмерный показатель степени в температурном факторе предэкспоненциального множителя; E_a – энергия активации элементарной реакции; R – универсальная газовая постоянная. Как правило, именно (1) используют для обработки экспериментальных данных по константам скорости, полученным для различных температур газа T .

Впервые представления о том, что в реакцию вступает не всякая, но лишь «активная молекула», обладающая определенной избыточной энергией E_a были высказаны в работе Арре-

ниуса 1889 г. [15]. Это позволило ввести в химическую кинетику новое фундаментальное понятие – энергию активации. Уравнение Аррениуса, объясняющее увеличение скорости химической реакции с повышением температуры, стало одним из наиболее широко применяемых уравнений в современной физической химии.

В 1935 г. Г. Эйринг в США, М. Поляни и М. Эванс в Англии, развивая идею С. Аррениуса о неодинаковом состоянии реагирующих активных молекул как причине их реакционной способности, обосновали теорию абсолютных скоростей реакций [8]. Согласно этой теории, в реакционной системе образуется «активированный комплекс» (переходное состояние) как особая конфигурация атомов, возникшая в ходе элементарного акта реакции. Эта конфигурация отвечает максимальному значению потенциальной энергии реагирующей системы. Преодолевая потенциальный барьер, активированный комплекс распадается с выделением продуктов реакции.

В какой степени теория позволяет рассчитать скорость реакции и дать количественную интерпретацию других особенностей химических реакций? С этой точки зрения следует признать, что теория имеет определенные трудности. Однако, считается, что основная заслуга теории переходного состояния состоит не в точном предсказании скоростей хотя бы самых простых реакций, а в том, что «она дает возможность понять, как происходят химические процессы. Она выдержала значительную критику, но даже и спустя почти 50 лет не была заменена каким-либо общим подходом, сравнимым по простоте и точности» [8].

В обширном обзоре [16], посвященном развитию теории переходного состояния в последующий период с 1983 по 1996 гг. основное внимание уделено многочисленным теоретическим работам по созданию и совершенствованию новых методов, расширению областей их применения, улучшению методологии расчетов сложных систем, включая взаимодействие с теорией электронной структуры, применение к реакциям в конденсированной фазе, пониманию связи с точной квантовой динамикой и проверке ее точности путем сравнения, главным образом, с другими теоретическими динамическими приближениями.

При этом прогресс в развитии самой теории, ее методов существенно опережает ее достижения в области практического применения теории в интересах более точной оценки констант скорости элементарных химических реакций, например, реакций горения водорода. Несмотря на значительную активность в теоретических исследованиях, она не оказала сколько-нибудь значительного влияния на решение важной задачи параметрической идентификации, подготовки исходных данных в области математического моделирования кинетики газофазных химических реакций [1, 11]. Основным методом в этой области по-прежнему остается метод подгонки, подбора подходящих значений констант скорости для обеспечения наилучшего согласия расчетных и экспериментальных параметров моделируемых газодинамических систем. Например, работа кинетических моделей горения оценивается по экспериментальным данным воспламенения водорода и скорости пламени. Важной особенностью рассматриваемой проблемы является тот факт, что значения констант скорости одних и тех же реакций изменяются от механизма к механизму [1].

Изначально в химической кинетике существовала терминологическая симметрия: термин «прямая реакция» может применяться для любой из двух реакций, идущих в противоположных направлениях, так как вид зависимости (1) для них не различается. Коэффициенты в этом выражении косвенно определяются из экспериментов, при этом все коэффициенты для прямой и соответствующей обратной реакций могут существенно отличаться. Это положение является следствием теории переходного состояния (теории активированного комплекса), так как в процессе любой реакции независимо от ее направления должен преодолеваться определенный потенциальный барьер, который определяет энергию активации E_a .

Возможно, одна из первых за последние десятилетия и пока единственная попытка предложить метод оценки температурной зависимости констант скорости газофазных химических реакций, не опираясь на положения теории переходного состояния, представлена в [4]. В этой

работе предлагается под прямой реакцией подразумевать экзотермическую (идушую с выделением энергии E), под обратной – эндотермическую (идушую с поглощением той же энергии). Авторы постулируют нарушение симметрии при протекании обратимых реакций:

- экзотермические реакции не имеют потенциального барьера, для них энергия активации $E_a = 0$;
- энергия активации эндотермических реакций $E_a = E$, нет необходимости определять ее в экспериментах по измерению скорости реакций, ее можно взять из справочников.

Далее, опираясь на положения квантовой механики, показывают, что предэкспоненциальный множитель как для прямой, так и обратной реакции имеет один и тот же вид. Тогда для констант скорости прямой и обратной реакции получают следующие выражения:

$$K_a(T) \approx C \sqrt{0.25 \frac{\pi E}{R} + T}, \quad (2)$$

$$K_b(T) \approx C \sqrt{0.25 \frac{\pi E}{R} + T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Здесь индексы a и b обозначают прямую и обратную реакции соответственно; $K_a(T), K_b(T)$ – константы скорости; T – температура; R – газовая постоянная.

Подчеркивается, что зависимости вида (2), (3) в химической литературе не предлагались, отмечается, что большие погрешности определения констант скорости имеют 2 причины. Одна – практическая: очень трудно определить большое число коэффициентов (3 на прямую и 3 на обратную) из косвенных экспериментов. Вторая – фундаментальная: неадекватный вид аппроксимации (1) [4]. При использовании выражений (2), (3) параметр E определяется из справочной литературы через энергии диссоциаций участвующих в реакции молекул. Единственный параметр, который необходимо определять из кинетических экспериментов – это коэффициент C . Предложенный в [4] новый способ определения температурной зависимости констант скорости газозафазных реакций можно условно назвать «теорией начального и конечного состояния», так как разность энергий в этих состояниях с учетом знака определяет энергию активации реакции.

Теория переходного состояния представляет собой хорошо разработанный и структурированный аппарат описания многих видов реакций, начиная с мономолекулярных, бимолекулярных, простых ассоциативных реакций, реакций диссоциации, сложных реакций, включая цепные и заканчивая реакциями в растворах [16]. С другой стороны, можно заметить, что для некоторых газозафазных реакций горения водорода энергия активации, рассчитанная по методу [4], хорошо согласуется с данными из других источников, например, [3].

В связи с этим возникают вопросы: насколько значительны эти различия для множества других реакций и чем они обусловлены? Представляется, что этот анализ необходимо сделать для большого числа реакций из одного набора, который максимально полно характеризует, например, процессы горения в смеси водорода и кислорода. Такой набор, назовем его базовым, необходим, прежде всего, для построения кинетической модели процесса определения констант скорости реакций, оценки систематических погрешностей определения констант и внесения соответствующих поправок.

3. Базовый набор реакций

Традиционные методы определения механизма и констант реакций основаны на аналитических решениях уравнений кинетики, получение которых возможно только в ряде простейших случаев, когда учитывается ограниченное число реакций, идущих одновременно [5, 6]. Основная идея при планировании химического эксперимента для измерения констант скоро-

сти реакций заключается в создании таких условий (температуры, давления, начальных концентраций реагентов), которые бы обеспечили максимально простую кинетическую модель исследуемой химической системы.

Отметим, что для обоснования рассматриваемых методов определения констант скорости по умолчанию применяется «принцип ведущих процессов», который опирается на предположение, что химическая система с достаточной для данной задачи точностью может быть представлена ограниченным числом реакций. Для этой же цели, в частности, используется принцип необратимости химической реакции, который предполагает возможность пренебречь скоростью обратной реакции, что возможно, если система далека от термодинамического равновесия. Как в химической практике, так и в технике измерений констант скорости обратимые реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях существенно усложняют задачу. Поэтому всеми доступными методами их стараются сделать практически необратимыми.

Очевидно, что подход, основанный на упрощении моделей, является одним из источников систематической погрешности определения констант скорости реакций. Для построения базового набора химических реакций необходимо заменить принцип «ведущих процессов» на принцип «необходимой и достаточной избыточности». Этот принцип снимает большинство ограничений на число компонентов исследуемой химической системы и число реакций, идущих между ними. Избыточность считается «необходимой и достаточной», если компоненты и реакции, включенные в кинетическую модель, отвечают следующим требованиям: учитываются только те реакции, которые описаны в литературе, для которых известны оценки значений констант скорости, и их описание не противоречит известным физическим и химическим законам.

В [4] представлен перечень из 24 прямых и 24 соответствующих им обратных реакций химического процесса горения водорода в кислороде. Для составления базового набора реакций возьмем их за основу. Далее дополним эти реакции недостающими из других источников [3, 17–21]. В итоге получим список из 54 реакций. На данном этапе построения базового набора будем рассматривать только один параметр реакции – энергию активации. Рассчитаем эту энергию через разность потенциальных энергий конечного и начального состояний реакции с учетом знака

$$E = \sum_p E_{\text{дисс},p} - \sum_r E_{\text{дисс},r},$$

$$E_a = |E|, E < 0; \quad E_a = 0, E > 0, \quad (4)$$

где индекс p относится к продуктам реакции, а r – к реагентам. Для этого воспользуемся данными из таблицы энергий диссоциации молекул $E_{\text{дисс}}$, представленной в [4] (см. табл. 1).

Таблица 1

Энергия полной диссоциации молекул

Молекула	H ₂	O ₂	ОН	H ₂ O	НО ₂	H ₂ O ₂	O ₃	O ₄
$E_{\text{дисс}}$, эВ	4.481	5.119	4.394	9.461	7.119	10.907	6.174	10.244

Затем выполним сортировку реакций по параметру E/R (см. табл. 2). Для базы данных NIST [18] в случае большого числа ссылок в таблицу были включены, как правило, два значения энергии активации (минимальное и максимальное) отдельно для каждого из трех разделов: обзора, эксперимента и теории. Индексы в колонке «Источник» таблицы 2: ¹ – обзор, ² – эксперимент, ³ – теория.

Данные из теоретической работы [19] указаны отдельно: в ней приведены расчетные значения энергии активации для 12 реакций (6 прямых и 6 обратных). Это единственная работа

из базы данных NIST [18], которая содержит данные по реакциям с номерами 20), 26), 29), 39), 44) (см. табл. 2).

Таблица 2

Химические реакции в смеси водорода и кислорода

№	Реакция	E/R , К	E_a/R , К	Источник
1)	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	5.9×10^4	0 0	[3] [17]
2)	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	5.9×10^4	0	[3]
3)	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	5.2×10^4	0	[3]
			-5.2×10^2	[17]
4)	$O + H + M \rightarrow OH + M$	5.1×10^4	0	[17]
			0	[17]
5)	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$	4.7×10^4	2.1×10^3	[3]
			3.0×10^3	[18] ²
			1.6×10^3	[18] ²
			1.6×10^3	[18] ³
6)	$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	3.9×10^4	4.7×10^2	[3]
			4.7×10^2	[18] ¹
			4.8×10^2	[18] ¹
			4.5×10^2	[18] ²
			5.2×10^2	[18] ²
			0.0	[18] ³
7)	$HO_2 + OH \rightarrow O_2 + H_2O$	3.6×10^4	3.7×10^2	[18] ³
			-4.8×10^2	[18] ¹
			5.0×10^2	[18] ¹
			-2.5×10^2	[18] ²
			-4.2×10^2	[18] ²
8)	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$	3.4×10^4	-5.6×10^1	[18] ³
			1.8×10^3	[18] ¹
			4.5×10^3	[18] ¹
			-3.7×10^3	[18] ²
			4.7×10^3	[18] ²
			3.5×10^3	[18] ³
9)	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	2.9×10^4	4.6×10^3	[18] ³
			1.0×10^3	[3]
			-8.2×10^2	[18] ¹
			1.1×10^3	[18] ¹
			-5.8×10^2	[18] ³
10)	$O + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$	2.8×10^4	2.3×10^2	[19]
			-2.2×10^2	[18] ¹
			5.0×10^2	[18] ¹
			-2.3×10^2	[18] ²
			-2.0×10^2	[18] ²
			0.0	[18] ³

Таблица 2

Продолжение

11)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	2.7×10^4	8.7×10^2 5.0×10^2 9.1×10^2 7.7×10^3	[3] [18] ¹ [18] ³ [19]
12)	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	2.5×10^4	0	[21]
13)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2.1×10^4	5.6×10^3 -6.0×10^2 6.0×10^3 -2.3×10^3 -5.2×10^2 5.0×10^2	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³
14)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	2.1×10^4	0	[21]
15)	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	1.9×10^4	9.4×10^2 1.0×10^3 8.9×10^2 1.2×10^3 4.2×10^2 6.0×10^2	[18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³
16)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1.9×10^4	8.7×10^1 9.6×10^2 3.2×10^2 -3.2×10^1 7.3×10^3	[18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ³ [18] ³
17)	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	1.6×10^4	-6.9×10^2 -6.9×10^2 1.4×10^3 -8.4×10^2	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18] ²
18)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.5×10^4	2.2×10^2 1.6×10^2 1.8×10^3 -8.4×10^2 4.6×10^1 2.6×10^3 -5.5×10^1 5.8×10^2	[3] * [18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³
19)	$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	1.2×10^4	0	[3]
20)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	9.4×10^3	2.5×10^4	[19]
21)	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	8.4×10^3	-1.1×10^2 -1.2×10^2 5.0×10^2 -1.1×10^3 -1.1×10^2 -3.8×10^2 1.2×10^1 8.3×10^3	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³ [18] ³

Таблица 2

Продолжение

22)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	8.0×10^3	1.9×10^3 5.9×10^3 2.5×10^3 4.0×10^3	[18] ¹ [18] ¹ [18] ³ [18] ³
23)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	7.8×10^3	-1.1×10^3 5.0×10^2 -4.6×10^3 3.5×10^3 -9.4×10^2 3.8×10^2	[18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [19]
24)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	7.0×10^3	2.0×10^3 2.0×10^3 3.2×10^3 $<2.5 \times 10^3$	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18]
25)	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	6.8×10^3	1.7×10^3 1.5×10^3 3.0×10^3 4.4×10^2 4.3×10^3 -6.5×10^2 5.0×10^3	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³
26)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.6×10^3	3.5×10^4	[19]
27)	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	1.0×10^3	1.9×10^3 4.0×10^3	[18] ¹ [18] ¹
28)	$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	-1.0×10^3	3.2×10^3 1.5×10^3 7.0×10^3 1.0×10^4 3.0×10^3 6.8×10^3 4.0×10^3	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³
29)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	-1.6×10^3	3.5×10^4	[19]
30)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	-6.8×10^3	9.0×10^3 1.1×10^4 9.3×10^3 1.1×10^4 1.2×10^4 -4.4×10^3 1.0×10^3	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³
31)	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	-7.0×10^3		
32)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	-7.8×10^3	8.6×10^3 8.7×10^3 8.7×10^3 9.6×10^3 9.5×10^3 8.8×10^3	[18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [19]

Таблица 2

Продолжение

33)	$\text{H}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	-8.0×10^3	9.4×10^3 1.3×10^4 1.1×10^4	[18] ¹ [18] ¹ [18] ³
34)	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	-8.4×10^3	7.6×10^3 6.2×10^3 9.3×10^3 6.4×10^3 1.1×10^4 6.0×10^3 9.1×10^3	[3] [18] ¹ [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³
35)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	-9.4×10^3	2.4×10^4 2.3×10^4 2.0×10^4 2.4×10^4 3.5×10^4	[3] [18] ¹ [18] ² [18] ² [19]
36)	$\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$	-1.2×10^4	1.2×10^4	[3]
37)	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	-1.5×10^4	1.6×10^4	[18] ¹
38)	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{HO}_2$	-1.6×10^4		
39)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	-1.9×10^4	2.5×10^4	[19]
40)	$\text{HO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{OH}$	-1.9×10^4		
41)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	-2.1×10^4	2.0×10^4	[18] ¹
42)	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	-2.1×10^4		
43)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	-2.5×10^4	2.4×10^4 2.2×10^4	[17] [20]
44)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	-2.7×10^4	3.5×10^4	[19]
45)	$\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{HO}_2$	-2.8×10^4	2.6×10^4 2.6×10^4	[18] ¹ [18] ²
46)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	-2.9×10^4	2.7×10^4 2.9×10^4 2.3×10^4 3.4×10^4 2.7×10^4 3.2×10^4 2.8×10^4	[3] [18] ¹ [18] ² [18] ² [18] ³ [18] ³ [19]
47)	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-3.4×10^4		
48)	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	-3.6×10^4	3.7×10^4	[18] ³
49)	$\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}$	-3.9×10^4		
50)	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$	-4.7×10^4	5.0×10^4	[18] ²
51)	$\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{M}$	-5.1×10^4		
52)	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$	-5.2×10^4	4.8×10^4 5.3×10^4 5.2×10^4 5.4×10^4	[3] [3] [18] [18]
53)	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	-5.9×10^4	5.3×10^4	[3]
54)	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	-5.9×10^4	5.9×10^4 5.9×10^4	[3] [18]

Для наглядности значения энергии активации, представленные в табл. 2 отобразим на графике (рис. 1).

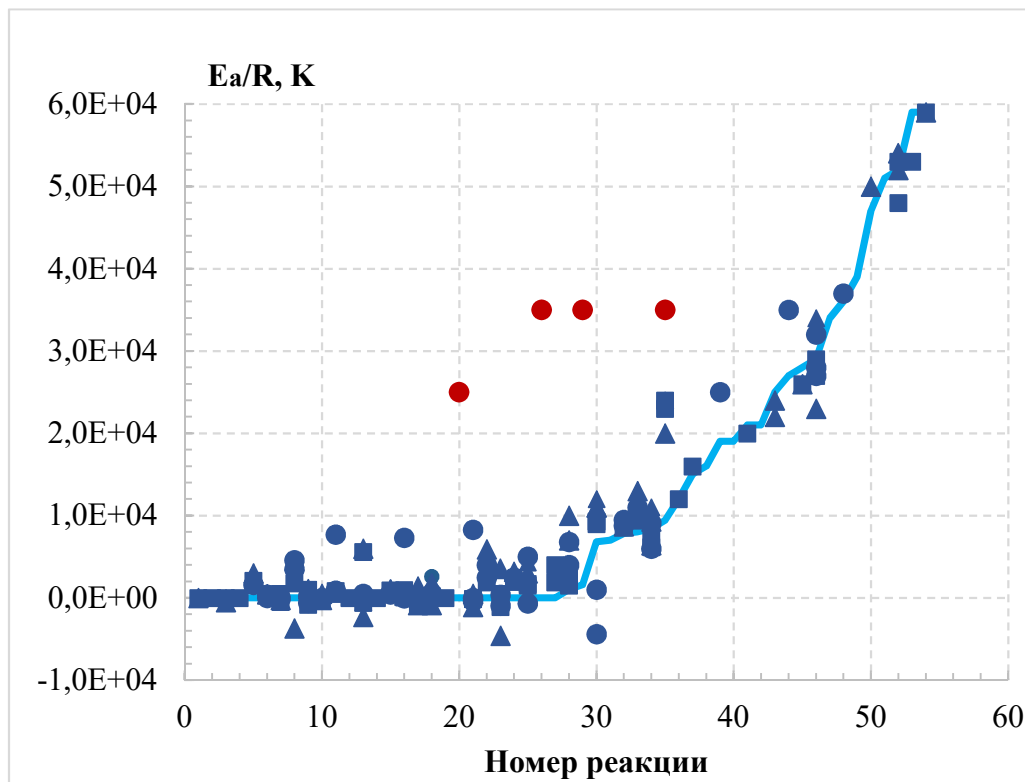


Рис. 1. Энергия активации

Сплошной линией светло синего цвета показаны результаты расчета в соответствии с выражением (4) и данными из таблицы 1; значками квадратной формы показаны данные из обзоров, треугольниками – экспериментальные данные и кружками – результаты, полученные теоретическими методами. Отдельно красным цветом отмечены теоретические данные, заметно выделяющиеся из общего ряда.

4. Обсуждение результатов

Подчеркнем сразу, что детальное сравнение теоретических методов, изложенных в [4] и в теории переходного состояния [8, 16] выходит за рамки настоящей работы. Предметом анализа являются только результаты оценок энергии активации газозависимых химических реакций, полученные на основе этих двух подходов.

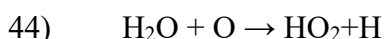
Прежде всего, можно отметить, что для больших значений энергии E независимо от знака ($|E/R| > 5.0 \times 10^4$) значения энергии активации, полученные с помощью (4) с хорошей точностью согласуются с данными из работ [3, 17, 18]. Заметные расхождения наблюдаются для диапазона $-1.0 \times 10^4 < E/R < 1.0 \times 10^4$. Прежде всего это относится к результатам теоретических расчетов. Особенно выделяются точки на графике, отмеченные красным цветом, характеризующие следующие реакции:

- 20) $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
- 26) $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
- 29) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
- 35) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$

К большому сожалению для реакций 20), 26), 29) отсутствуют экспериментальные значения энергии активации.

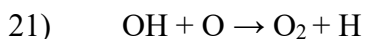
Кроме того, для данных, представленных на графике, можно отметить следующие особенности. Энергия активации экзотермических реакций хорошо описывается нулевым значением. Самые значительные отклонения от нулевого значения характерны для теоретических оценок. Отличительной особенностью эндотермических реакций является пропорциональное увеличение энергии активации в соответствии с увеличением абсолютного значения энергии E . Как и в предыдущем случае наиболее значительные отклонения от предсказанных в работе [4] значений энергии активации имеют результаты теоретических оценок, см., например, реакции с номерами 29), 30), 35).

В соответствии с базовыми положениями теории переходного состояния можно ожидать, что с большой долей вероятности реакции с одинаковым набором реагентов будут иметь одинаковые значения энергии активации. Действительно, для двух пар реакций 29) и 35), 26) и

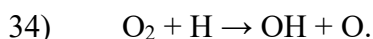


работа [19], выполненная на основе теории переходного состояния, предсказывает одинаковое значение энергии активации $E_a = 3.5 \times 10^4$ К. Но это предсказание противоречит общей тенденции, представленной на графике (рис. 1), и величина $E_a = 3.5 \times 10^4$ К существенно отличается от экспериментальных значений [18] энергии активации реакции 35) $2.0 \times 10^4 \text{ К} \leq E_a \leq 2.4 \times 10^4 \text{ К}$.

Очень много внимания в литературе [16, 22–24] уделяется реакции



и обратной ей реакции



При анализе [16] основной упор делается на сравнение результатов теоретических исследований, полученных различными методами. При этом, «хотя многочисленные сравнения между теорией и экспериментом для этой реакционной системы также были представлены, такие сравнения, к сожалению, омрачены неопределенностью в поверхности потенциальной энергии, а также вкладом возбужденных электронных состояний» [16]. Но для темы настоящей статьи это обстоятельство имеет второстепенное значение. Главное здесь то, что оценки энергии активации по модели (4) хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, а также подтверждаются результатами ряда теоретических работ (см. табл. 2).

Таким образом, можно сделать вывод, что подход, представленный в [4] и основанный на простых физических соображениях, более адекватно отражает температурные зависимости констант скорости газофазных реакций, чем тот, который базируется на физической модели переходного состояния.

Каким образом можно объяснить это противоречие? Как уже отмечалось выше, теория переходного состояния постулирует, что независимо от направления реакции величина кинетической энергии реагирующих молекул должна быть больше энергии потенциального барьера, возникающего вследствие образования переходного состояния (активированного комплекса). Как показывает представленный выше анализ, этот гипотетический потенциальный барьер мало влияет на величину энергии активации; решающее значение имеет разность энергий между конечным и начальным состоянием химической системы, которые характеризуют исследуемую химическую реакцию. Вероятно, так происходит потому, что процессы преодоления потенциального барьера для экзотермических реакций носят обратимый характер: сначала система поглощает энергию, а затем она ее отдает. В случае эндотермической реакции энергетические процессы имеют необратимый характер – идут в одну сторону.

Рассмотрим экспериментальную часть исследований констант скорости реакций. Прежде всего, отметим, что экспериментальные значения энергии активации для экзотермических реакций заметно отличаются от нулевого значения и имеют отрицательные значения для реакций 3), 7), 8), 10), 13), 18), 21), 23). Эти и другие отклонения естественным образом объясняются наличием погрешности у экспериментально измеренных значений. Кроме уже отмеченных источников погрешности, связанных с аппроксимацией температурной зависимости кон-

станты скорости по экспериментально полученным значениям, одной из основных составляющих систематической погрешности экспериментальных значений констант скорости может быть погрешность неадекватности [25, 26] кинетической модели процесса измерения, связанная с учетом ограниченного числа реакций, с недооценкой сопутствующих (вторичных) реакций при формировании кинетической модели, применяемой для определения констант скорости химических реакций.

Таким образом, для оценки систематической погрешности и внесения соответствующих поправок необходимо учитывать наиболее полный (базовый) набор реакций, например, представленный в табл. 2. Для расчета температурной зависимости констант скорости за основу следует принять подход [4]. До полного выяснения всех обстоятельств, связанных с обоснованием точного вида предэкспоненциального множителя для расчетов температурной зависимости можно пользоваться обобщенной формулой Аррениуса (1), в которой в качестве энергии активации эндотермической реакции берется абсолютная величина разности потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции, при этом энергия активации экзотермической реакции принимается равной нулю. Это предложение продиктовано практическими соображениями, основанными на том, что большинство применяемых в настоящее время программ математического моделирования газодинамических систем с учетом химических реакций используют обобщенную формулу Аррениуса (1). При этом для определения энергии активации следует учитывать справочные данные по энергиям полной диссоциации молекул (см. табл. 1) и применять модель (4). Тогда при решении задачи параметрической идентификации температурной зависимости констант скорости на основе экспериментальных данных констант скорости необходимо будет определить только два параметра A и n .

Для констант скоростей эндотермических реакций (31), (38), (40), (42), (47), (49), (51) экспериментальные данные отсутствуют, поэтому согласно (2), (3) константу скорости эндотермической реакции можно оценить, умножив значение соответствующей прямой (экзотермической) реакции на экспоненциальную составляющую с энергией активации, рассчитанной в соответствии с (4).

5. Заключение

В статье обсуждаются вопросы структурно-параметрической идентификации кинетических моделей, предназначенных для математического моделирования физико-химических процессов при решении задач газовой динамики.

Рассмотрены два подхода для оценки температурной зависимости констант скорости газозафазных химических реакций: на основе эмпирической формулы Аррениуса [7], детально обоснованной теорией переходного состояния [8] и нового сравнительно недавно предложенного подхода [4] к расчету температурной зависимости констант скорости химических реакций. Новая модель разработана, исходя из принципов квантовой механики без привлечения идей популярной в настоящее время теории переходного состояния. Согласно этой модели, для экзотермических реакций энергия активации E_a всегда равна нулю, а для эндотермических реакций энергия активации определяется разностью потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции и численно равна ее абсолютной величине.

На основании проведенного анализа сделан вывод, что подход, представленный в [4], более адекватно отражает температурные зависимости констант скорости газозафазных реакций, чем тот, что базируется на физической модели переходного состояния [8]. Таким образом, при построении кинетической модели и формировании для нее набора исходных данных (констант скорости реакций) для математического моделирования газозафазных химических реакций в смеси водорода и кислорода предпочтение следует отдать модели [4].

Литература

1. Zhukov V. P. Verification, Validation, and Testing of Kinetic Mechanisms of Hydrogen Combustion in Fluid-Dynamic Computations, ISRN Mechanical Engineering, Volume 2012, Article ID 475607, 11 p. DOI:10.5402/2012/475607
2. Konnov A. A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion, *Combustion and Flame*, vol. 152, no. 4, pp. 507–528, 2008.
3. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П., Сравнительный анализ скоростей химических реакций, описывающих горение водородо-кислородных смесей // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2009. Т. 8. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/204/>
4. Белов А. А., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Моделирование химической кинетики в газах. Математическое моделирование, 2016, том 28, номер 8, стр. 46–64.
5. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 264 с.
6. Кондратьев В. Н. Определение констант скорости газозафазных реакций. М.: Наука, 1971, 95 с.
7. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика // Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева - М.: Научно-издательский центр механики. 2002. 368 с.
8. Kelth J. Laidler and M. Chrstlne King. The Development of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, pp. 2657–2664.
9. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. - М: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
10. Варнатц Ю. Константы скорости реакций с участием частиц, содержащих атомы С, Н и О. В сб.: *Химия горения*. Под ред. У. Гардинера мл. М.: Мир. 1988. С. 209–314.
11. Alekseev V. A., Konnov A. A. Data consistency of the burning velocity measurements using the heat flux method: Hydrogen flames. *Combustion and Flame* 194 (2018) pp. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.011>
12. Смит К., Томсон Р. Численное моделирование газовых лазеров. М.: Мир, 1981. 516 с.
13. Данилов М. Ф. Компонентный состав плазмы несамостоятельного разряда атмосферного давления в смеси $N_2: O_2: H_2O$ // *ЖТФ*, 2000, том 70, № 10, с. 21–26.
14. Кавтарадзе Р. З., Сергеев С. С. Новый альтернативный (частично-гомогенный) процесс сгорания как способ снижения концентраций оксидов азота и сажи в продуктах сгорания дизеля. *Теплофизика высоких температур*, 2014, том 52, № 2, с. 294–309.
15. Соловьев Ю. И. Сванте Аррениус: 1859–1927 - М.: Наука, 1990. 320 с.
16. Truhlar Donald G., Garrett Bruce C., Klippenstein Stephen J. Current Status of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, pp. 12771–12800.
17. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970, 352 с.
18. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
19. Karkach S. P., OsheroV V. I. Ab-initio analysis of the transition states on the lowest triplet H_2O_2 potential surface // *J. Chem. Phys.* 1999, Vol.110, pp.11918–11927.
20. Baulch D. L., et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 34, No. 3, 2005. pp. 757–1397.
21. Konnov A. A. Refinement of the kinetic mechanism of hydrogen combustion. *Химическая физика*. 2004, vol. 23, no. 8, pp. 5–18.
22. Duchovic R. J., and Pettigrew D. J. An Application of Conventional Transition State Theory to Compute High-pressure Limit Thermal Rate Coefficients for the Reaction: $H(D) + O_2 \rightleftharpoons H(D)O_2^* \rightleftharpoons OH(D) + O$. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 10794–10801.

23. Harding L. B., Maergoiz A. I., Troe J., and Ushakov V. G. Statistical rate theory for the $\text{HO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{O}_2$ reaction system: SACM/CT calculations between 0 and 5000 K. *J. Chem. Phys.* 113, 11019 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.1314374>
24. Wang Chun-Hung, Masunov Artëm E., Allison Timothy C., Chang Sungho, Lim Chansun, Jin Yuin, Vasu Subith S. Molecular Dynamics of Combustion Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. 6. Computational Kinetics of Reactions between Hydrogen Atom and Oxygen Molecule $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO} + \text{O}$ and $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2$. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2019, 123:50, pp. 10772–10781. Online publication date: 10-Dec-2019.
25. Левин С. Ф. Дефинициальная неопределенность и погрешность неадекватности. *Измерительная техника*. 2019, № 11. С. 7–17. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it/2019-11-7-17>
26. Левин С. Ф. Системные аспекты теории измерительных задач. *Измерительная техника*. 2022, № 1. С. 3–11. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-1-3-11>

References

1. Zhukov V. P., Verification, Validation, and Testing of Kinetic Mechanisms of Hydrogen Combustion in Fluid-Dynamic Computations, *ISRN Mechanical Engineering*, 2012, vol. 2012, Article ID 475607. DOI:10.5402/2012/475607
2. Konnov A. A., Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion, *Combustion and Flame*, 2008, vol. 152, no. 4, pp. 507–528.
3. Ibragimova L. B., Smekhov G. D., Shatalov O. P., Comparative analysis of kinetic mechanisms of hydrogen-oxygen mixtures, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2009, vol. 8. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/204/>
4. Belov A. A., Kalitkin N. N., Kuzmina L. V., Chemical kinetics simulation in gases, *Mathematical Simulation*, 2016, vol. 28, no. 8, pp. 46–64.
5. Kondratiev V. N., Nikitin E. E., *Chemical processes in gases*, M.: Nauka, 1981, 264 p.
6. Kondratiev V. N., *Determination of the rate constants of gas-phase reactions*, Publishing house "Nauka" 1971, 95 p.
7. *Physical and chemical processes in gas dynamics. Handbook. Volume 2: Physical-chemical kinetics and thermodynamics*. Ed. G.G. Cherny and S.A. Losev, M.: Scientific Publishing Center of Mechanics, 2002, 368 p.
8. Laidler K. J., and King M. C., The Development of Transition-State Theory, *J. Phys. Chem.*, 1983, vol. 87, pp. 2657–2664.
9. Lunin V. V., Popovich M. P., Tkachenko S. N., *Physical chemistry of ozone*, M: Publishing House of Moscow State University, 1998, 480 p.
10. Warnatz J., *Rate coefficients in the C/H/O system. Combustion chemistry*. Ed. by W.C. Gardiner, Pub. Springer-Verlag. NY, 1984, 664 p.
11. Alekseev V. A., Konnov A. A., Data consistency of the burning velocity measurements using the heat flux method: Hydrogen flames, *Combustion and Flame*, 2018, vol. 194, pp. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.011>
12. Smith K., Thomson R., *Computer modeling of gas lasers*, M.: Mir, 1981, 516 p.
13. Danilov M. F., Composition of a Non-self-sustained Discharge Plasma in N_2 : O_2 : H_2O Mixture at Atmospheric Pressure, *Zh. Tekh. Fiz.*, 2000, vol. 70, no. 10, pp. 21–26 (*Technical Physics*, 2000, vol. 45, no. 10, pp. 1251–257).
14. Kavtaradze R. Z., Sergeev S. S., New Alternative (Partially Homogeneous) Combustion Process as a Method for Reduction of Concentrations of Nitric Oxides and Soot in Combustion Products of Diesel, High Temperature, 2014, vol. 52, no. 2, pp. 294–309. <https://doi.org/10.7868/S0040364414010104>
15. Solovyov Yu. I., *Svante Arrhenius: 1859–1927*. M.: Nauka, 1990. 320 p.

16. Truhlar D. G., Garrett B. C., Klippenstein S. J., Current Status of Transition-State Theory, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 31, pp. 12771–12800. <https://doi.org/10.1021/jp953748q>
17. Kondratiev V. N., *Rate constants of gas-phase reactions. Directory*, Moscow: Nauka, 1970, 352 p.
18. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
19. Karkach S. P., OsheroV V. I., Ab-initio analysis of the transition states on the lowest triplet H₂O₂ potential surface, *J. Chem. Phys.*, 1999, vol.110, pp.11918–11927. <https://doi.org/10.1063/1.479131>
20. Baulch D. L., et al., Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 757–1397. <https://doi.org/10.1063/1.1748524>
21. Konnov A. A., Refinement of the kinetic mechanism of hydrogen combustion. *Khimicheskaya Fizika*, 2004, vol. 23, no. 8, pp. 5–18.
22. Duchovic R. J., and Pettigrew D. J., An Application of Conventional Transition State Theory to Compute High-pressure Limit Thermal Rate Coefficients for the Reaction: H(D) + O₂ ⇌ H(D)O₂* ⇌ OH(D) + O, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 10794–10801.
23. Harding L. B., Maergoiz A. I., Troe J., and Ushakov V. G., Statistical rate theory for the HO + O ⇌ HO₂ ⇌ H + O₂ reaction system: SACM/CT calculations between 0 and 5000 K, *J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 113, p. 11019. <https://doi.org/10.1063/1.1314374>
24. Wang C.-H., Masunov A. E., Allison T. C., Chang S., Lim Ch., Jin Yu., and Vasu S. S., Molecular Dynamics of Combustion Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. 6. Computational Kinetics of Reactions between Hydrogen Atom and Oxygen Molecule H + O₂ ⇌ HO + O and H + O₂ ⇌ HO₂, *Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 123, no. 50, pp. 10772–10781. Online publication date: 10-Dec-2019.
25. Levin S. F., Definitional Uncertainty and Error of Inadequacy, *Measurement Techniques*, 2020, vol. 62, pp. 933–944. <https://doi.org/10.1007/s11018-020-01716-0>
26. Levin S. F., System Facets of Measurement Problems Theory, *Izmeritel'naya Technika*, 2022, no. 1, pp. 3–11. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-1-3-11>

Статья поступила в редакцию 11 января 2023 г.