

**А.В. ЛЕВАНОВ, О.Я. ИСАЙКИНА**

**ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКИ**

**Москва 2025**

**А.В. ЛЕВАНОВ, О.Я. ИСАЙКИНА**

**ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКИ**

**Москва 2025**

УДК 544.4  
ББК 24.542  
Л34

**Рецензент:**

профессор кафедры физической химии химического  
факультета МГУ имени М. В. Ломоносова,  
доктор химических наук М. В. Коробов

**Леванов Александр Владимирович,  
Исайкина Оксана Яковлевна**

**Л34 Теории химической кинетики. –  
М.: Издательство «Перо», 2025. – 2,4 Мб.  
[Электронное издание].**

ISBN 978-5-00270-441-5

Настоящее пособие рассчитано на студентов, впервые приступающих к систематическому изучению теорий химической кинетики в рамках общего курса физической химии, и призвано помочь в освоении этого раздела. Материал соответствует программе по физической химии на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова и излагается по возможности на элементарном уровне. Пособие предназначено для студентов-химиков 3-го курса бакалавриата филиала МГУ в городе Баку. Пособие подготовлено в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

ISBN 978-5-00270-441-5

© Леванов А.В., Исайкина О.Я., 2025.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ФОРМУЛА АРРЕНИУСА.....	5
2. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ .....	11
2.1. Основные положения .....	11
2.2. Упрощенный вывод формулы константы скорости .....	12
2.3. Основная формула теории активных соударений и её применение.....	15
2.4. Распределение Максвелла .....	21
2.5. Общий подход к расчету константы скорости химической реакции .....	26
2.6. Строгий расчет константы скорости в теории активных соударений.....	28
3. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА.....	32
3.1. Поверхность потенциальной энергии .....	32
3.2. Основные положения ТАК.....	36
3.3. Термодинамический расчет концентрации активированного комплекса .....	38
3.4. Вывод основного уравнения ТАК .....	40
3.5. Основное уравнение ТАК и его применение .....	46
4. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ .....	62
4.1. Схема Линдемана .....	62
4.2. Поправка Хиншельвуда .....	67
4.3. Применение теории активированного комплекса к мономолекулярным реакциям.....	73
5. ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ И РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ.....	76
5.1. Основные понятия.....	76
5.2. Бимолекулярные реакции рекомбинации .....	77
5.3. Истинная тримолекулярная реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ .....	82

6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА.....	87
6.1. Реакции в газовой фазе .....	88
6.2. Реакции в растворе. Влияние ионной силы .....	90
6.3. Влияние растворителя на кинетику ионных реакций. Уравнение Скетчарда .....	92
6.4. Связь констант скоростей реакции в растворе и газовой фазе .....	97
7. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОСТИ. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ И ВЯЗКОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ .....	100
7.1. Общие сведения о диффузии и вязкости .....	100
7.2. Флуктуационно-диссипативные соотношения. Взаимосвязь коэффициентов диффузии и вязкости.....	102
7.3. Особенности бимолекулярных реакций в жидкости.....	105
7.4. Диффузионно-контролируемые реакции. Уравнение Смолуховского.....	107
7.5. Расчет констант скорости диффузионно-контролируемых реакций .....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ. ВЫЧИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА.....	113
П.1. Интегралы, связанные с распределением Максвелла.....	113
П.2. Выражения распределения Максвелла по импульсам и скоростям.....	114
П.3. Средние скорости молекул газа .....	115
П.3.1. Одномерное движение .....	115
П.3.2. Движение в трехмерном пространстве .....	116
П.4. Распределение Максвелла по величине кинетической энергии молекулы .....	118
ЛИТЕРАТУРА .....	121

## 1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ФОРМУЛА АРРЕНИУСА

Важнейшим экспериментальным параметром, от которого зависит константа скорости химической реакции, является температура. Скорости большинства реакций с повышением температуры увеличиваются. Для описания температурной зависимости константы скорости наиболее широкое применение находит эмпирическая формула Аррениуса:<sup>1</sup>

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель (его размерность совпадает с размерностью константы скорости),  $E_A$  – энергия активации (Дж/моль),  $R = 8.3145$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup> – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура (К). Согласно (1), зависимость  $k$  от  $T$  является экспоненциально возрастающей функцией, поскольку  $E_A$  и  $A$  – положительные величины. Часто формулу Аррениуса записывают в форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}, \quad (2)$$

откуда следует, что логарифм константы скорости является линейной функцией обратной температуры  $1/T$ . В дифференциальной форме формула Аррениуса имеет вид

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_A}{R},$$

или

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Формула Аррениуса является эмпирической, и это учитывается в определении энергии активации. Согласно ИЮПАК, энергия активации – это эмпирический параметр, характеризующий экспоненциальную температурную зависимость константы скорости, и определяемый по формуле

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}. \quad (3)$$

---

<sup>1</sup> В этом пособии принята не сквозная нумерация формул и сносок – в каждой главе она своя (номера формул и сносок каждой главы начинаются с единицы).

Исходными данными для определения  $E_A$  является значения константы скорости химической реакции при различных температурах.

Рассмотрим, как находят энергию активации и предэкспоненциальный множитель, если известна экспериментальная зависимость  $k(T)$ .

Пусть даны значения константы  $k_1$  и  $k_2$  при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Запишем формулу Аррениуса для обеих температур:

$$\ln k_1 = \ln A - E_A / RT_1, \quad (4)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_A / RT_2. \quad (5)$$

Выражения (4-5) образуют систему линейных уравнений относительно неизвестных  $\ln A$  и  $E_A/R$ . Для того, чтобы её решить, вычтем (5) из (4) и получим

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда вытекает формула для расчета энергии активации:

$$\frac{E_A}{R} = -\frac{\ln k_1 - \ln k_2}{1/T_1 - 1/T_2}. \quad (6)$$

Для нахождения предэкспоненциального множителя, подставим найденное значение  $E_A/R$  в любое из уравнений (4) или (5) и выполним преобразования. В результате получим

$$\ln A = \frac{T_2 \ln k_2 - T_1 \ln k_1}{T_2 - T_1}. \quad (7)$$

Если нам известны значения константы скорости при более чем двух температурах, для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя можно нанести значения  $(k, T)$  на график в координатах  $\ln k - 1/T$ , и провести через них прямую линию. Из формулы (2) следует, что тангенс угла наклона этой линии будет равен  $-E_A/R$ , а точка пересечения прямой линии с осью ординат даст значение  $\ln A$ .

**Задача. Определение характеристик температурной зависимости константы скорости химической реакции – энергии активации и предэкспоненциального множителя.**

Условие. В газовой фазе 1,3-бутадиен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  и акролеин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  вступают в бимолекулярную реакцию по механизму Дильса - Альдера с образованием тетрагидробензальдегида. Зависимость константы скорости от температуры представлена ниже. Найдите

для этой реакции энергию активации и предэкспоненциальный множитель формулы Аррениуса.

$T, \text{K}$	604.7	604	601.7	600.7	570.5
$k, \text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$	109	81	87	94	45.9
$T, \text{K}$	569	568.3	564.4	519.7	517.4
$k, \text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$	36.8	38.6	34.2	7.2	6.8
$T, \text{K}$	517	481.5	480.5	428.9	428.5
$k, \text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$	6.8	1.63	1.53	0.135	0.138

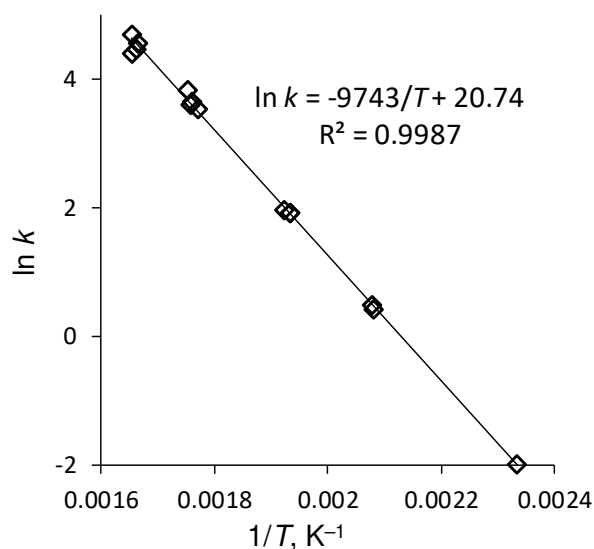
**Решение.** Для решения задачи воспользуемся формулой Аррениуса (2). В каждой точке вычислим обратную температуру и натуральный логарифм константы скорости. Построим график зависимости логарифма константы скорости  $\ln k$  от обратной температуры  $1/T$ , и аппроксимируем его прямой линией (рис. 1). Согласно формуле Аррениуса (1), угловой коэффициент зависимости  $\ln k$  от  $1/T$  равен  $-E_A/R$ , свободный член равен  $\ln A$ . Из графика имеем  $E_A/R = 9743 \text{ K}$ ,  $\ln A = 20.74$ , откуда

$$E_A = 9743 \cdot R = 81000 \text{ Дж/моль}, \quad (8)$$

$$A = \exp(20.74) = 1.02 \times 10^9 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}. \quad (9)$$

Есть более простой вариант оценки параметров  $E_A$  и  $A$ , который дает меньшую точность, но позволяет выполнить расчеты на калькуляторе. Возьмем две точки из экспериментальной зависимости, расположенные по краям диапазона, например,  $T_1 = 601.7 \text{ K}$ ,  $k_1 = 87 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ ;  $T_2 = 428.9 \text{ K}$ ,  $k_2 = 0.135 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Подставим значения температуры и константы скорости в формулы (6-7) и получим  $E_A/R = 9660 \text{ K}$ ,  $\ln A = 20.52$ , откуда  $E_A = 80320 \text{ Дж/моль}$ ,  $A = 0.82 \times 10^9 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ .

Следует отметить, что результаты (8-9) являются более достоверными, поскольку получены с использованием всех экспериментальных точек. ■



**Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости газофазной реакции бутадиена с акролеином от обратной температуры**

Существуют теоретические методы (теория активированного комплекса), которые позволяют рассчитать значение константы скорости при любой температуре, основываясь на информации о строении молекул реагентов. Из этих методов следует, что температурная зависимость константы скорости с хорошей точностью может быть описана выражением

$$k = B \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (10)$$

где  $B$  – постоянная, не зависящая от температуры,  $n$  – параметр, значения которого в основном заключены в диапазоне от  $-2.5$  до  $+0.5$  (для реакций в газовой фазе),  $\Delta E$  – величина энергетического барьера или критической энергии. Функция  $\exp(-\Delta E/RT)$  намного сильнее зависит от температуры, чем  $B \cdot T^n$ , и очень часто, особенно для малых интервалов температуры и при больших величинах  $\Delta E$ , можно пренебречь температурной зависимостью предэкспоненциального множителя в формуле (10). Таким образом, теоретическая формула (10) является подтверждением эмпирической формулы Аррениуса (1). При этом, с учетом погрешностей, величина  $\Delta E$  примерно равна энергии активации  $E_A$ :

$$E_A \approx \Delta E.$$

Параметры  $n$ ,  $B$ ,  $\Delta E$  формулы (10) находят из экспериментальной зависимости  $k(T)$  следующим образом. Уравнение (10) можно представить в виде

$$\ln(k \cdot T^{-n}) = \ln B - \frac{\Delta E}{RT}.$$

При заданном  $n$ , наносят значения  $(k, T)$  на график в координатах  $\ln(k \cdot T^{-n}) - 1/T$ , и проводят через них прямую линию. Её угловой коэффициент (тангенс угла наклона) равен  $-E_A/R$ , свободный член (точка пересечения линии с осью ординат) равен  $\ln B$ , что позволяет легко вычислить  $B$  и  $\Delta E$ . Значение параметра  $n$  отыскивают из условия наилучшего спрямления зависимости  $\ln(k \cdot T^{-n})$  от  $1/T$ : выполняют перебор величин  $n$  в определенном диапазоне и находят такое значение, при котором квадрат коэффициента корреляции между  $\ln(k \cdot T^{-n})$  и  $1/T$  является наибольшим.

Если известны два значения константы  $k_1$  и  $k_2$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  и величина  $n$  определена, параметры  $B$  и  $\Delta E$  рассчитывают по формулам

$$\frac{\Delta E}{R} = -\frac{\ln(k_1 \cdot T_1^{-n}) - \ln(k_2 \cdot T_2^{-n})}{1/T_1 - 1/T_2},$$

$$\ln B = \frac{T_2 \ln(k_2 \cdot T_2^{-n}) - T_1 \ln(k_1 \cdot T_1^{-n})}{T_2 - T_1}.$$

Эти формулы выводятся аналогично (6-7).

Для подавляющего большинства простых реакций зависимость энергии химически взаимодействующих молекул от *координаты реакции* имеет вид, изображенный на рис.2. При упрощенном рассмотрении, координате реакции соответствует изменение длины химической связи. Протекание реакции сопровождается преодолением энергетического (активационного) барьера, причем энергия активации характеризует его высоту ( $E_A \approx \Delta E$ ). Поэтому часто термин «энергия активации» используют не в строгом соответствии с определением ИЮПАК, а по отношению к величине барьера, или значению пороговой (критической) энергии соударения.

Повышение реакционной способности путём нагрева реакционной системы называется *термической активацией*. На молекулярном уровне повышению температуры соответствует увеличение поступательной энергии движения молекул. Столкновения молекул приобретают большую энергию, и в результате доля молекул, способных преодолеть энергетический барьер, возрастает. Именно поэтому константа скорости подавляющего

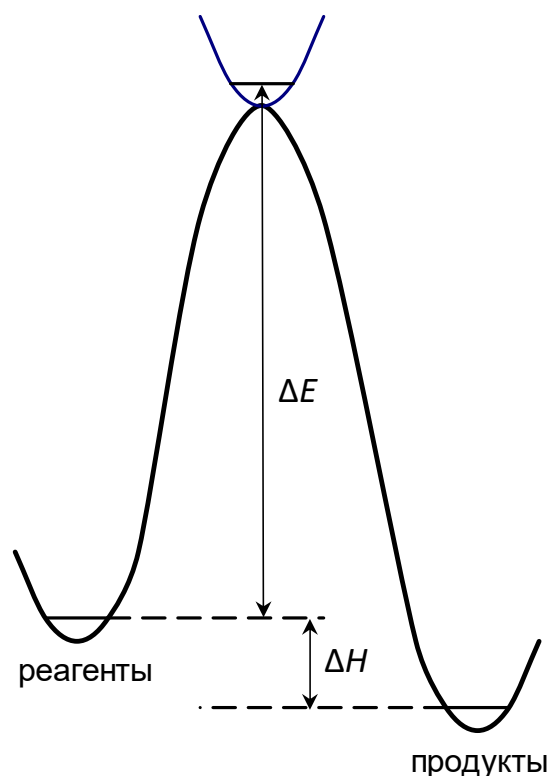


Рис. 2. Типичный вид зависимости энергии реакционной системы от координаты реакции.  $\Delta E$  – высота энергетического барьера,  $\Delta H$  – тепловой эффект химической реакции

большинства химических реакций с повышением температуры увеличивается.

Следует отметить, что при повышении температуры увеличивается скорость тех реакций, протекание которых связано с преодолением энергетического барьера. Существует относительно небольшое число химических реакций, в которых барьер отсутствует или невелик. Скорость таких реакций может иметь аномальную температурную зависимость: при повышении температуры она уменьшается или остается примерно постоянной.

## 2. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ

### 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Столкновения можно классифицировать следующим образом:

- Упругие, при которых внутренние состояния сталкивающихся частиц не изменяются. В системе центра масс результат упругого соударения сводится к повороту частицы без изменения абсолютного значения скорости.
- Неупругие – происходит изменение внутреннего состояния сталкивающихся частиц.
- Реакционные – происходит химическая реакция.

В теории активных соударений (ТАС) константа скорости оценивается на основе подсчета числа упругих соударений, обладающих достаточно высокой энергией. Упругие соударения рассматриваются по причине относительной простоты их теоретического описания.

Очевидно, что для химического взаимодействия молекул необходимо, чтобы они столкнулись. Помимо этого, энергия столкновения должна быть больше некоторого критического значения, которое достаточно для разрыва химических связей в молекулах реагентов. На этих простых идеях основана теория активных соударений (ТАС).

Основные допущения ТАС:

- Молекулы – сферические бесструктурные частицы.
- Скорости молекул подчиняются распределению Максвелла, и химическая реакция не нарушает этого распределения.
- Химическая реакция происходит, если проекция относительной скорости сталкивающихся молекул на ось, соединяющую ядра, больше или равна некоторому пороговому значению  $v_0$ , а соответствующая энергия соударения больше или равна пороговой (критической) энергии  $\varepsilon = \mu_{AB}v_0^2/2$  ( $\mu_{AB}$  – приведенная масса сталкивающихся молекул).

*Замечания:* 1) В ТАС энергия сталкивающихся молекул представляет собой кинетическую энергию (энергию поступательного движения). 2) ТАС не дает способ расчета  $v_0$  и  $\varepsilon$ .

При рассмотрении задачи об упругом соударении частиц А и В, переходят к новой системе координат – системе центра масс. Во-первых, вместо независимого движения двух частиц А и В рассматривается движение совокупности этих частиц как целого (движение центра масс: масса  $m_A + m_B$ , скорость  $v_{ЦМ}$ ). Во-вторых, внутри этой совокупности

одна частица (частица В – мишень, или силовой центр) считается неподвижной и в ней находится начало координат, а другая частица (А) массы  $\mu_{AB}$  движется к ней со скоростью  $\mathbf{v}$ , равной относительной скорости частиц А и В,

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B. \quad (1)$$

В-третьих, вместо соударения частицы А радиуса  $r_A$  с неподвижной частицей - мишенью В радиуса  $r_B$  рассматривается эквивалентная задача о столкновении материальной точки А с мишенью В радиуса  $r_A + r_B$ . Величина  $d_{AB} = r_A + r_B$  называется *диаметр соударения*,  $\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2$  – *сечение соударения*.

Масса  $\mu_{AB}$  называется *приведенной массой* частиц А и В. Определим её значение. Сначала найдем скорость центра масс из закона сохранения импульса:

$$\begin{aligned} m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B &= (m_A + m_B) \mathbf{v}_{ЦМ} \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad \mathbf{v}_{ЦМ} &= \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B}. \end{aligned} \quad (2)$$

Запишем закон сохранения энергии – равенство кинетической энергии частиц А и В в старой (лабораторной) системе координат и в новой системе центра масс:

$$\frac{m_A \mathbf{v}_A^2}{2} + \frac{m_B \mathbf{v}_B^2}{2} = \frac{(m_A + m_B) \mathbf{v}_{ЦМ}^2}{2} + \frac{\mu_{AB} \mathbf{v}^2}{2}. \quad (3)$$

Из соотношений (1 - 3) вытекает выражение приведенной массы через массы сталкивающихся частиц А и В:

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\mu_{AB}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}. \quad (4)$$

## 2.2. УПРОЩЕННЫЙ ВЫВОД ФОРМУЛЫ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ

Согласно ТАС, скорость бимолекулярной химической реакции

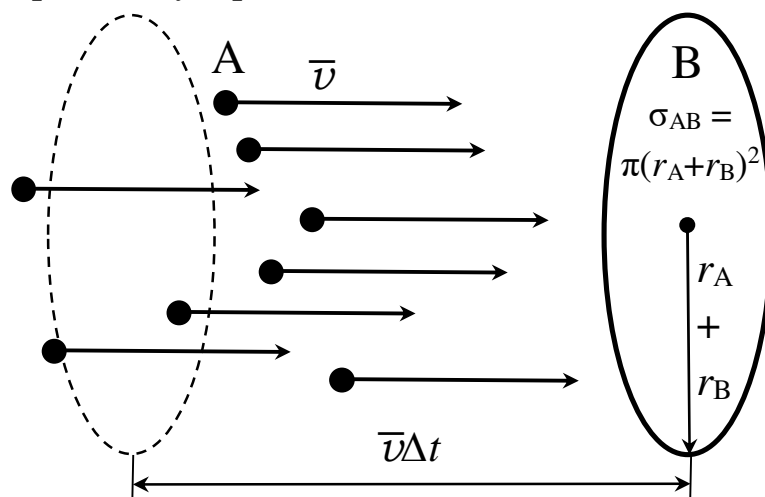


равна числу соударений между молекулами А и В (в единице объёма и в единицу времени), и при этом энергия соударения должна превышать определенное пороговое значение  $\varepsilon$  (такие соударения будем называть *активными*). Получим выражение константы скорости реакции (5). На

первом этапе, наше рассмотрение будет не строгим; мы обсудим принципиальный подход к решению задачи. Как показано выше, задача о соударении двух сферических бесструктурных молекул А и В равносильна задаче о столкновении материальной точки А с приведенной массой  $\mu_{AB}$ , движущейся со скоростью  $\mathbf{v}$ , и неподвижной сферической мишени В радиуса  $d_{AB} = r_A + r_B$  с площадью сечения  $\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2$ . Средняя величина модуля вектора скорости  $\mathbf{v}$  определяется выражением

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}}.$$

Будем упрощенно считать, что все точки А движутся с одной и той же скоростью  $\bar{v}$  перпендикулярно сечению  $\sigma_{AB}$ .



Число соударений с одной мишенью В эквивалентно числу точек А, проходящих через сечение  $\sigma_{AB}$  за время  $\Delta t$ . За это время через мишень пройдут те частицы, которые находятся от неё на расстоянии  $\bar{v} \cdot \Delta t$ . Число таких частиц равно  $(n_A \sigma_{AB} \bar{v} \cdot \Delta t)$  – равно числу частиц, находящихся в объёме  $\sigma_{AB} \bar{v} \cdot \Delta t$  – в так называемом *цилиндре соударений*. Здесь  $n_A$  – это концентрация А, число частиц А в единице объёма.

Чтобы найти полное число соударений А с В в единице объёма и в единицу времени ( $Z_{AB}$ ), надо число соударений  $(n_A \sigma_{AB} \bar{v} \cdot \Delta t)$  с одной частицей В умножить на концентрацию этих частиц  $n_B$  и разделить на  $\Delta t$ :

$$Z_{AB} = (n_A \sigma_{AB} \bar{v} \cdot \Delta t) \cdot n_B / \Delta t = \sigma_{AB} \bar{v} n_A n_B.$$

Если бы каждое соударение приводило к химической реакции, то её скорость была бы равна  $Z_{AB}$ , а константа скорости определялась бы *фактором (частотой) соударений*  $z_{AB}$ , который равен числу соударений, деленному на концентрации молекул А и В:

$$z_{AB} = Z_{AB}/(n_A n_B) = \sigma_{AB} \bar{v}.$$

Согласно ТАС, скорость реакции равна числу *активных* соударений. Оценим их долю. Очень важно, что взаимное движение двух тел в системе центра масс всегда происходит в плоскости (молекула - мишень В неподвижна, точечная молекула А движется относительно мишени с относительной скоростью  $\mathbf{v}$ ). Поэтому вектор относительной скорости  $\mathbf{v}$  имеет только две составляющие (обозначим их  $v_x$  и  $v_y$ , где  $x, y$  – это координаты на плоскости). Следовательно, энергия относительного движения  $E$  содержит два слагаемых с квадратами скорости:

$$E = \frac{\mu_{AB} \mathbf{v}^2}{2} = \frac{\mu_{AB} v_x^2}{2} + \frac{\mu_{AB} v_y^2}{2},$$

то есть представляется *двумя квадратичными членами*. При этом вся энергия  $E$  приписывается частице А.

В статистической термодинамике показано, что если энергия молекулы представляет собой сумму  $2s$  квадратичных членов, то долю молекул А с энергией, большей порогового значения  $\varepsilon$  (долю активных молекул  $A^*$ ), можно оценить по формуле

$$\frac{n_{A^*}}{n_A} = \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (6)$$

В нашем случае  $2s = 2$ ,  $s = 1$ , поэтому доля активных молекул  $A^*$  равна

$$\frac{n_{A^*}}{n_A} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Таким образом, число активных соударений (приводящих к химической реакции)

$$Z_{AB \text{ АКТ}} = \sigma_{AB} \bar{v} n_{A^*} n_B = \sigma_{AB} \bar{v} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} n_A n_B.$$

Величина  $Z_{AB \text{ АКТ}}$  представляет скорость бимолекулярной химической реакции согласно ТАС. Чтобы получить выражение константы скорости, надо разделить скорость на концентрации частиц А и В:

$$\begin{aligned} k_{\text{ТАС}} &= z_{AB \text{ АКТ}} = Z_{AB \text{ АКТ}}/(n_A n_B) = \\ &= \sigma_{AB} \bar{v} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \end{aligned}$$

### 2.3. ОСНОВНАЯ ФОРМУЛА ТЕОРИИ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ

Константа скорости бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow$  продукты (кинетический закон  $-d[A]/dt = k[A][B]$ ) определяется выражением<sup>1</sup>

$$k_{\text{TAC}} = \sigma_{\text{AB}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{\text{AB}}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right).$$

Если реакция происходит между одинаковыми молекулами ( $A + A \rightarrow$  продукты, кинетический закон  $-d[A]/dt = 2k[A]^2$ ), то формула константы скорости следующая:

$$k_{\text{TAC}} = \frac{\sigma_{\text{AA}}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right).$$

Размерность константы при расчете по этим формулам:  $\text{м}^3\text{с}^{-1}$  ( $\text{м}^3 \text{молек}^{-1}\text{с}^{-1}$ ).

Для подавляющего большинства бимолекулярных реакций значения константы скорости, вычисленные по формуле ТАС, на несколько порядков превышают экспериментальные величины:  $k_{\text{TAC}} \gg k_{\text{эксп}}$ . Это значит, что многие соударения, хотя и обладают достаточной энергией (являются активными), но не сопровождаются химическим превращением. Поэтому в формулы ТАС вводят поправочный множитель – стерический фактор  $P$ , который показывает долю активных соударений, приводящих к химической реакции. Исправленные формулы соответственно имеют вид:

$$k = P \sigma_{\text{AB}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{\text{AB}}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right); \quad k = P \frac{\sigma_{\text{AA}}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right).$$

<sup>1</sup> *Замечание:* В экспоненциальном множителе различных выражений константы скорости (формула ТАС, Аррениуса и пр.) фигурирует энергия, деленная на  $RT$  или  $kT$ , например  $\varepsilon/RT$  или  $\varepsilon/kT$ . Здесь  $R = 8.3145 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная;  $k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$  – постоянная Больцмана. Записи  $\varepsilon/RT$  и  $\varepsilon/kT$  эквивалентны, но в первом случае энергия  $\varepsilon$  выражена в Дж/моль, во втором – в Дж/молекула. Соотношение между величинами энергии в расчете на моль и молекулу следующее:

$$E \text{ (Дж/моль)} = E \text{ (Дж/молекула)} \cdot N_A,$$

где число Авогадро  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Интерпретация стерического фактора: для осуществления химического превращения соударение должно быть не только активным (с достаточной энергией), но еще молекулы реагентов должны быть расположены в пространстве относительно друг друга правильным образом.

Следует отметить, что ТАС не дает способа теоретической оценки пороговой энергии  $\varepsilon$  и стерического фактора  $P$ . Поэтому значения этих величин приходится находить какими-либо другими способами – чаще всего их получают из экспериментальных данных.

### **Задача. Связь между Аррениусовой энергией активации и пороговой энергией теории активных соударений**

Условие. Получите соотношение между Аррениусовой энергией активации  $E_A$  и пороговой энергией ТАС  $\varepsilon$ .

Решение. Согласно определению ИЮПАК, энергия активации вычисляется из экспериментальной зависимости константы скорости от температуры по формуле

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}.$$

Подставим в неё выражение константы по ТАС и получим искомое.

Предварительно выпишем выражение логарифма константы и выделим слагаемые, которые не зависят от температуры:

$$\ln k_{\text{ТАС}} = \ln \left( \sigma_{\text{AB}} \sqrt{\frac{8k}{\pi\mu_{\text{AB}}}} \right) + \frac{1}{2} \ln T - \frac{\varepsilon}{RT}.$$

При дифференцировании по температуре первое слагаемое обратится в нуль. Таким образом

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{\varepsilon}{RT^2},$$

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT}{2} + \varepsilon.$$

Как правило значения  $E_A$  и  $\varepsilon$  существенно больше слагаемого  $RT/2$ .

Кроме того,  $E_A$  является экспериментальной величиной и поэтому имеет определенную погрешность. Поэтому можно считать, что энергия активации и пороговая энергия ТАС примерно равны друг другу,

$$E_A \approx \varepsilon. \blacksquare$$

**Задача.** Оценка пороговой энергии ТАС. Сравнение предэкспоненциального множителя ТАС с экспериментальными данными. Стерический фактор.

Условие. В газовой фазе 1,3-бутадиен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  и акролеин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  вступают в бимолекулярную реакцию по механизму Дильса - Альдера с образованием тетрагидробензальдегида. Известна зависимость константы скорости этой реакции от температуры:

$T, \text{K}$	604.7	604	601.7	600.7	570.5
$k, \text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$	109	81	87	94	45.9
$T, \text{K}$	569	568.3	564.4	519.7	517.4
$k, \text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$	36.8	38.6	34.2	7.2	6.8
$T, \text{K}$	517	481.5	480.5	428.9	428.5
$k, \text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$	6.8	1.63	1.53	0.135	0.138

- 1) Найдите экспериментальные оценки параметров, характеризующих температурную зависимость константы скорости согласно ТАС.
- 2) Рассчитайте теоретическое значение предэкспоненциального множителя ТАС. Сравните теоретический и экспериментальный результаты.
- 3) Определите стерический фактор. Оцените стерический фактор согласно теории активированного комплекса.
- 4) Сравните значения Аррениусовой энергии активации и пороговой энергии ТАС.

Решение. В теории активных соударений выражение константы скорости бимолекулярной реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{продукты}$  имеет вид

$$k_{\text{ТАС}} \{ \text{м}^3\text{молек}^{-1}\text{с}^{-1} \} = \sigma_{\text{AB}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{\text{AB}}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right), \quad (7)$$

где  $\varepsilon$  { Дж/моль } – пороговая энергия,  $\mu_{\text{AB}}$  { кг/моль } – приведенная молекулярная масса,  $\sigma_{\text{AB}}$  { м<sup>2</sup> } – сечение соударения молекул А и В. Пороговая энергия  $\varepsilon$  в ТАС не определена, её приходится брать из опыта. Назовем предэкспоненциальным множителем ТАС величину

$$B \{ \text{м}^3\text{молек}^{-1}\text{с}^{-1}\text{К}^{-1/2} \} \equiv \sigma_{\text{AB}} \sqrt{\frac{8R}{\pi\mu_{\text{AB}}}}. \quad (8)$$

Множитель  $B$  определяется только природой реагентов и не зависит от температуры; он может быть вычислен теоретически. Величины  $B$  и  $\varepsilon$  являются параметрами, которые характеризуют температурную зависимость константы скорости в ТАС.

1) Согласно ТАС и учетом (7) и (8), температурная зависимость константы скорости химической реакции описывается выражением

$$k = B T^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right). \quad (9)$$

Для того, чтобы из экспериментальной зависимости  $k(T)$  получить оценки параметров  $B$  и  $\varepsilon$ , представим формулу (9) в виде

$$\ln(k \cdot T^{-1/2}) = \ln B - \varepsilon / RT. \quad (10)$$

Согласно соотношению (10), зависимость натурального логарифма  $\ln(k \cdot T^{-1/2})$  от обратной температуры  $1/T$  описывается уравнением прямой линии, причем угловой коэффициент равен  $-\varepsilon/R$ , свободный член равен  $\ln B$ . На рис. 3 показан график  $\ln(k \cdot T^{-1/2})$  от  $1/T$ , построенный основе данных, приведенных в условии. Видно, что прямолинейная зависимость соблюдается с высокой точностью, причем угловой коэффициент  $\varepsilon/R = 9488$  К, свободный член  $\ln B = 17.12$ . Таким образом, экспериментальные оценки параметров

$$\varepsilon = 9488 \cdot R = 78890 \text{ Дж/моль}, \quad (11)$$

$$B_{\text{эксп}} = \exp(17.12) = 2.72 \times 10^7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1/2}. \quad (12)$$

Существует более простой вариант оценки параметров  $B$  и  $\varepsilon$ , который дает меньшую точность, но позволяет выполнить расчеты на калькуляторе. Возьмем две точки из экспериментальной зависимости, расположенные по краям диапазона, например,  $T_1 = 601.7$  К,  $k_1 = 87 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ;  $T_2 = 428.9$  К,  $k_2 = 0.135 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Запишем соотношения (10) для этих двух точек:

$$\ln(k_1 \cdot T_1^{-1/2}) = \ln B - \varepsilon / RT_1, \quad (13)$$

$$\ln(k_2 \cdot T_2^{-1/2}) = \ln B - \varepsilon / RT_2. \quad (14)$$

Выражения (13 - 14) образуют систему линейных уравнений относительно неизвестных  $\ln B$  и  $\varepsilon/R$ ; её решение имеет вид

$$\frac{\varepsilon}{R} = -\frac{\ln(k_1 \cdot T_1^{-1/2}) - \ln(k_2 \cdot T_2^{-1/2})}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (15)$$

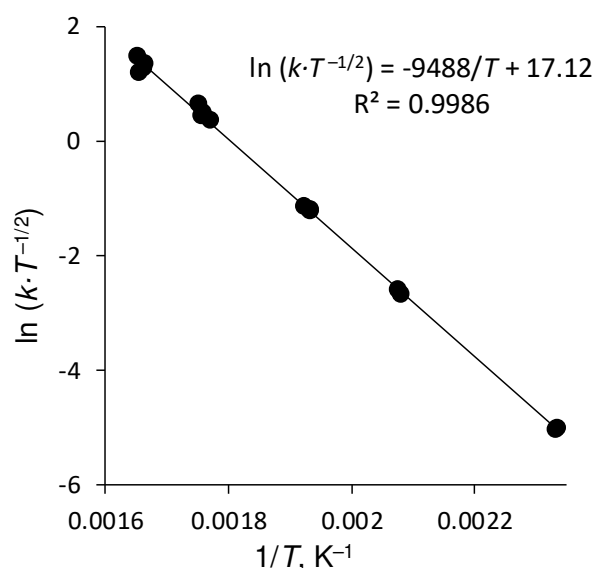


Рис. 3. Зависимость  $\ln(k \cdot T^{-1/2})$  от обратной температуры для газофазной реакции бутадиена с акролеином

$$\ln B = \frac{T_2 \ln(k_2 \cdot T_2^{-1/2}) - T_1 \ln(k_1 \cdot T_1^{-1/2})}{T_2 - T_1}. \quad (16)$$

Подставляя значения температуры и константы скорости в формулы (15 - 16), получаем  $\varepsilon/R = 9407$  К,  $\ln B = 16.90$ ,  $\varepsilon = 78220$  Дж/моль,  $B_{\text{эксп}} = 2.19 \times 10^7$  см<sup>3</sup>моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>К<sup>-1/2</sup>. Следует отметить, что результаты (11 - 12) являются более достоверными, поскольку получены с использованием всех экспериментальных точек.

2) Теоретическое значение множителя  $B$  рассчитаем по формуле (8). Приведенную молекулярную массу молекул бутадиена и акролеина определим из соотношения

$$\frac{1}{\mu_{AB}} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} = \frac{1}{56 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}} + \frac{1}{54 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}},$$

откуда

$$\mu_{AB} = 0.0275 \text{ кг/моль.}$$

Радиусы молекул оценим исходя из плотности жидкостей: бутадиен 0.64 г/см<sup>3</sup> (-6 °С), акролеин 0.84 г/см<sup>3</sup>. Мольные объёмы

$$V_m(\text{бутадиен}) = 54 \{ \text{г/моль} \} / 0.64 \{ \text{г/см}^3 \} = 84.4 \text{ см}^3/\text{моль} = 1.40 \times 10^{-28} \text{ м}^3/\text{молек},$$

$$V_m(\text{акролеин}) = 56 \{ \text{г/моль} \} / 0.84 \{ \text{г/см}^3 \} = 66.7 \text{ см}^3/\text{моль} = 1.11 \times 10^{-28} \text{ м}^3/\text{молек}.$$

Будем считать, что мольный объём  $V_m$  {м<sup>3</sup>/молек} и радиус  $r$  {м} молекулы связаны соотношением  $V_m = \frac{4}{3} \pi r^3$ , откуда имеем

$$r(\text{бутадиен}) = \sqrt[3]{\frac{3V_m}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1.40 \times 10^{-28}}{4\pi}} = 3.22 \times 10^{-10} \text{ м},$$

$$r(\text{акролеин}) = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1.11 \times 10^{-28}}{4\pi}} = 2.98 \times 10^{-10} \text{ м}.$$

Сечение соударения

$$\sigma_{AB} = \pi \cdot (r(\text{бутадиен}) + r(\text{акролеин}))^2 = 1.21 \times 10^{-18} \text{ м}^2.$$

Подставляя значения  $\mu_{AB}$  и  $\sigma_{AB}$  в формулу (8), получаем

$$\begin{aligned} B_{\text{теор}} &= \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8R}{\pi \mu_{AB}}} = 3.35 \times 10^{-17} \text{ м}^3 \text{молек}^{-1} \text{с}^{-1} \text{К}^{-1/2} = \\ &= 2.02 \times 10^{13} \text{ см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1} \text{К}^{-1/2}. \end{aligned}$$

Можно видеть, что

$V_{\text{теор}} = 2.02 \times 10^{13} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1/2} \gg V_{\text{эксп}} = 2.72 \times 10^7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1/2}$ .  
 Это неравенство отражает тот факт, что не все активные соударения, а только их малая доля приводит к химической реакции.

3) Для того, чтобы формула (7) теории активных соударений давала правильные значения констант скорости, в неё вводят поправочный множитель  $P$ , называемый *стерическим фактором*. Исправленная формула имеет вид

$$k_{\text{ТАС}} \{ \text{м}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1} \} = P \sigma_{\text{AB}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{\text{AB}}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right). \quad (17)$$

Стерический фактор  $P$  представляет вероятность того, что активное соударение приведет к химическому взаимодействию. Теория активных соударений не предлагает какого-либо способа теоретической оценки множителя  $P$ . Таким образом, в рамках ТАС стерический фактор является чисто эмпирической поправкой.

Необходимость стерического фактора следует из того, что для химического взаимодействия сложных молекул (например, реакция между бутадиеном и акролеином по механизму Дильса – Альдера) необходимо не только наличие достаточной энергии соударения, но и строго определенная ориентация молекул относительно друг друга в пространстве. Стерический фактор определяется по формуле

$$P = \frac{k_{\text{эксп}}}{k_{\text{теор}}} = \frac{V_{\text{эксп}}}{V_{\text{теор}}}.$$

Для рассматриваемой реакции бутадиена с акролеином,

$$P = \frac{V_{\text{эксп}}}{V_{\text{теор}}} = \frac{2.72 \times 10^7}{2.02 \times 10^{13}} = 1.35 \times 10^{-6}. \quad (18)$$

*Применение теории активированного комплекса.* В теории активированного комплекса (Глава 3, стр. 58-61) получена оценка стерического фактора

$$P = \left( \frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вр}}} \right)^{r - r^* + 2}, \quad (19)$$

Где  $q_{\text{кол}}$  и  $q_{\text{вр}}$  – одномерные колебательные и вращательные суммы по состояниям,  $r$  – сумма числа вращательных степеней свободы молекул реагентов,  $r^*$  – число вращательных степеней свободы активированного

комплекса. Одномерные суммы по состояниям соответствуют одной степени свободы соответствующего вида движения. При выводе (19) приближенно считается, что одномерные вращательные суммы для всех молекул одинаковы, то же самое принимается для одномерных колебательных сумм. Обычно при использовании формулы (19) принимают  $(q_{\text{кол}}/q_{\text{вр}}) = 0.1$ , однако более корректно использование диапазона  $(q_{\text{кол}}/q_{\text{вр}}) = 0.1 - 0.01$ , в который действительно попадают значения  $(q_{\text{кол}}/q_{\text{вр}})$  почти всех молекул (с не очень малой молекулярной массой).

В случае реакции бутадиена и акролеина, молекулы реагентов и активированный комплекс являются нелинейными и имеют по три вращательные степени свободы. Таким образом,  $r = 3 + 3 = 6$ ,  $r^* = 3$ ,  $r - r^* + 2 = 5$ ,  $P = (q_{\text{кол}}/q_{\text{вр}})^5$ . С учетом диапазона значений  $(q_{\text{кол}}/q_{\text{вр}}) = 0.1 - 0.01$ , получаем оценку стерического фактора согласно ТАК

$$P = 10^{-5} - 10^{-10},$$

что хорошо согласуется с экспериментальным результатом (18).

4) Пороговая энергия ТАК и Аррениусова энергия активации связаны формулой

$$E_A = \varepsilon + RT/2. \quad (20)$$

В настоящей задаче получена пороговая энергия реакции бутадиена с акролеином  $\varepsilon = 78890$  Дж/моль; в Главе 1 найдена Аррениусова энергия активации  $E_A = 81000$  Дж/моль. Эти величины удовлетворяют соотношению (20) при  $T = 510$  К:  $81000 - 78890 = R \cdot 510/2$ . Значение 510 К соответствует середине температурного диапазона, данного в условии. ■

## 2.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

В физике и химии *распределением Максвелла* называется распределение по импульсам или скоростям частиц (молекул) макроскопической системы, находящейся в термодинамическом равновесии, в отсутствие внешних полей, при условии, что движение частиц подчиняется законам классической механики. Распределение Максвелла имеет место не только для молекул идеального газа; это распределение не зависит от межмолекулярного взаимодействия и справедливо также и для реальных газов и жидкостей, если для них возможно классическое описание; оно выполняется и для броуновского движения частиц, взвешенных в жидкости или газе. Распределение Максвелла можно вывести из прин-

ципа детального равновесия, или получить из канонического распределения Гиббса для классической системы, интегрируя по всем пространственным координатам и по всем скоростям, кроме одной, так как в классическом случае распределение по скоростям не зависит от распределения по пространственным координатам.

Плотность вероятности распределения Максвелла по импульсам молекулы газа представляется выражением

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right). \quad (21)$$

Для распределения по одной координате вектора импульса (по импульсу в одномерном пространстве) справедлива формула

$$f(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right). \quad (22)$$

### **Задача. Распределение Максвелла по скоростям**

Условие. Получите выражения плотности вероятности распределения по скоростям молекулы газа.

Решение. Получим выражение для одномерного движения. Согласно определению плотности вероятности, доля молекул, имеющих импульс в диапазоне от  $p_x$  до  $p_x + dp_x$ , представляется равенством

$$\frac{dN}{N} = f(p_x) dp_x, \quad (23)$$

причем функция  $f(p_x)$  определяется формулой (22).

Аналогично доля молекул со скоростями от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$

$$\frac{dN}{N} = f(v_x) dv_x. \quad (24)$$

Функция  $f(v_x)$  – это плотность распределения по вероятностям скорости; её выражение надо найти.

Объединим формулы (22 - 23), заменим импульс на скорость,  $p_x = mv_x$ ,  $dp_x = mdv_x$ , и будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{(mv_x)^2}{2mkT}\right) mdv_x = \end{aligned}$$

$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (25)$$

Множитель перед  $dv_x$  в выражении (25) – это искомая плотность вероятности  $f(v_x)$  (сравни с формулой (24)). Таким образом

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (26)$$

Аналогично для движения молекул в трехмерном пространстве

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right). \quad \blacksquare \quad (27)$$

### **Задача. Распределение Максвелла по абсолютной величине вектора скорости**

Условие. Получите выражения плотности вероятности распределения по абсолютной величине (модулю) вектора скорости молекулы газа.

Решение. В декартовых координатах вектор скорости определяется числами  $v_x, v_y, v_z$ . Запишем выражение доли молекул со скоростью в интервале  $[v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z]$ :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (28)$$

Перейдем в (28) к сферическим координатам, где вектор скорости характеризуется абсолютным значением  $v$  и углами  $\theta$  и  $\varphi$ , показывающими его направление. Абсолютная величина вектора скорости выражается через его проекции на декартовы оси соотношением

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \quad (29)$$

элементы объёма в декартовых и сферических координатах связаны формулой

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin(\theta) dv d\theta d\varphi,$$

и поэтому (28) примет вид

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \sin(\theta) dv d\theta d\varphi. \quad (30)$$

Для того, чтобы получить распределение только по  $v$ , выполним в (30) интегрирование по угловым координатам по всему диапазону их изменения. Соответствующий интеграл равен полному телесному углу  $4\pi$ :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta = 4\pi.$$

В результате получим выражение доли молекул с абсолютным значением вектора скорости в интервале  $[v, v + dv]$ :

$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv. \quad (31)$$

Таким образом, переход от декартовых к сферическим координатам и интегрирование по углам в (28) приводит к тому, что элемент объёма  $dv_x dv_y dv_z$  заменяется в (31) на приращение объёма сферы  $4\pi v^2 dv$ :

$$dv_x dv_y dv_z \Rightarrow 4\pi v^2 dv.$$

Здесь имеется в виду сфера радиуса  $v$ , описываемая уравнением (29); площадь её поверхности равна  $4\pi v^2$ . В фазовом подпространстве скоростей  $(v_x, v_y, v_z)$  она ограничивает состояния молекул, абсолютная скорость которых не превышает  $v$ .

Множитель перед  $dv$  в (31) – это и есть искомая плотность вероятности:

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2. \quad \blacksquare \quad (32)$$

Формула (32) представляет распределение Максвелла по абсолютным скоростям молекул. График его плотности вероятности  $f(v)$  показан на рисунке. Доля молекул со скоростями больше порогового значения  $v_0$  определяется выражением

$$\frac{dN}{N} \Big|_{v \geq v_0} = \int_{v_0}^{\infty} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$

и равна площади под графиком  $f(v)$  справа от вертикальной линии, соответствующей  $v_0$ . Видно, что при переходе от низкой температуры  $T_1$  к более высокой температуре  $T_2$  доля таких молекул становится больше. Таким образом, при повышении температуры число активных молекул возрастает, и это соответствует общему факту, что скорости подавляющего большинства химических реакций с ростом температуры увеличиваются.

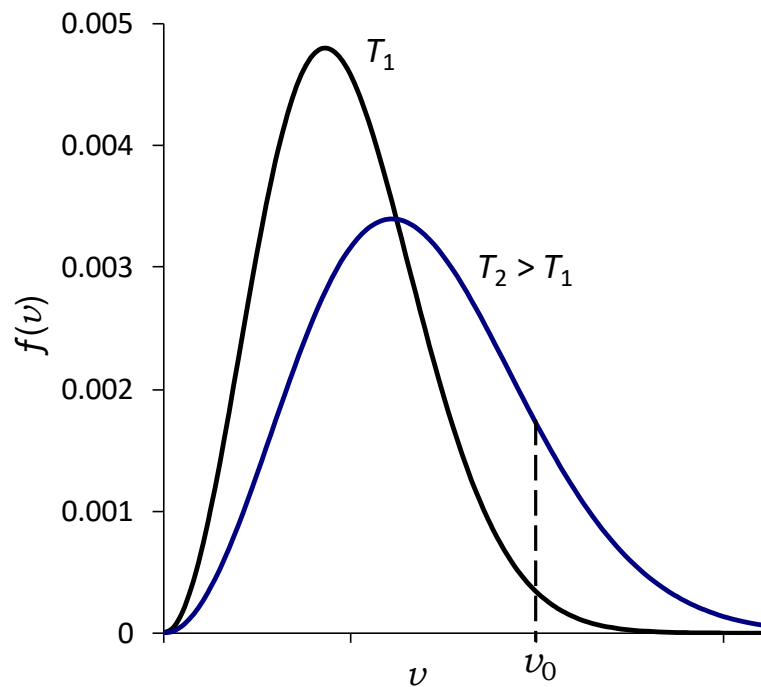


Рис. 4. График плотность вероятности распределения Максвелла (32) при различных температурах

**Задача.** Средняя скорость молекул газа (средняя газокинетическая скорость)

Условие. Определите среднее значение абсолютной величины скорости молекулы газа, подчиняющегося распределению Максвелла.

Решение. Согласно определению плотности вероятности, среднее значение какой-либо физической величины  $A = A(v)$  рассчитывается по формуле

$$\bar{A} = \int A(v)f(v)dv,$$

причем интегрирование выполняется по всему диапазону изменения  $v$ .

Средняя скорость

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int v f(v)dv = \\ &= \int_0^{\infty} v \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv = \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \int_0^{\infty} \left( \frac{mv^2}{2kT} \right) \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\left( \frac{mv^2}{2kT} \right) = \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \int_0^{\infty} x \cdot e^{-x} dx. \end{aligned}$$

Мы ввели новую переменную  $x = \frac{mv^2}{2kT}$ .

Интеграл  $\int_0^{\infty} x \cdot e^{-x} dx$  возьмем интегрированием по частям:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x \cdot e^{-x} dx &= -\int_0^{\infty} x de^{-x} = -(x e^{-x})_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \\ &= -\frac{x}{e^x} \Big|_0^{\infty} - e^{-x} \Big|_0^{\infty} = 0 + 1 = 1. \end{aligned} \quad (33)$$

Таким образом, среднее значение абсолютной величины скорости молекулы газа

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad \blacksquare \quad (34)$$

В Приложении (С. 113-120) подробно рассмотрены вычисления на основе распределения Максвелла различных характеристик поступательного движения молекул газа.

## 2.5. ОБЩИЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим общий подход к оценке константы скорости химической реакции на основе теории соударений. Как показано выше, задача о соударениях двух частиц А и В сводится к задаче о столкновениях материальных точек А с частицей - мишенью В. При этом точки А обладают приведенной массой  $\mu_{AB}$  и движутся со скоростью  $v$ , равной относительной скорости молекул А и В. Характерным свойством мишени В является её сечение  $\sigma_{AB}$ . Если поставлена цель определить константу скорости бимолекулярной химической реакции  $A + B \rightarrow \text{продукты}$ , то в расчетах необходимо использовать сечение именно этого процесса. То есть,  $\sigma_{AB}$  должно представлять такую площадь поперечного сечения частицы - мишени В, при попадании в которое частицы А происходит химическое взаимодействие А с В.

Если скорость движения А к В не постоянна, а характеризуется функцией распределения  $f(v)$ , то доля частиц А со скоростями от  $v$  до  $v + dv$  определяется выражением

$$dn_A/n_A = f(v)dv,$$

а число соударений таких частиц с мишенями В в единицу времени в единице объёма равно

$$dZ_{AB} = v \cdot \sigma_{AB} \cdot dn_A \cdot n_B = v \cdot \sigma_{AB} \cdot f(v) dv \cdot n_{AB}.$$

Суммарное число соударений (в единицу времени в единице объёма)

$$Z_{AB} = \int_{(v)} v \sigma_{AB} f(v) dv n_{AB}, \quad (35)$$

причем интегрирование выполняется по определенной области значений скорости  $v$ .

*Фактор соударений* определяется соотношением

$$z_{AB} = Z_{AB} / (n_{AB}).$$

Если в качестве  $\sigma_{AB}$  взято сечение именно для химической реакции А с В, то величина  $z_{AB}$  представляет собой строгую теоретическую оценку её константы скорости:

$$k_{A+B} \triangleq z_{AB}.$$

Таким образом, константа скорости в теории соударений представляется равенством

$$k_{A+B} = z_{AB} = \int_{(v)} v \sigma_{AB} f(v) dv. \quad (36)$$

При использовании уравнения (36), функция распределения  $f(v)$  относительных скоростей реагирующих частиц как правило известна, и в большинстве случаев это распределение Максвелла. Принципиальную сложность представляет строгая оценка сечения реакции  $\sigma_{AB}$ . До сих пор эта проблема не решена, и поэтому для расчета констант скорости химических реакций используют приближенные методы. Одним из них является теория активных соударений (ТАС), в которой константа скорости вычисляется по формуле (36), но вместо сечения химической реакции используется сечение упругих соударений с определенной энергией.

## 2.6. СТРОГИЙ РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ В ТЕОРИИ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ

Для определения константы скорости бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow$  продукты используем подход, описанный в предыдущем разделе, причем сечение  $\sigma_{AB}$  рассматривается как сечение упругих соударений. Будем вычислять *фактор соударений*  $A$  с  $B$ .

Выше мы показали, что энергия относительного движения двух частиц с массами  $m_A$  и  $m_B$  равна  $\mu_{AB}v^2/2$ , где  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$  – относительная скорость. Из этого следует, что распределение Максвелла по относительным скоростям  $f(v)$  имеет такой же вид, как распределение Максвелла (32) по абсолютному значению скорости одной частицы – в (32) надо соответственно заменить скорость  $v$  и массу  $m$  одной частицы на относительную скорость  $v$  и приведенную массу  $\mu_{AB}$ :

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{\mu_{AB}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu_{AB}v^2}{2kT}\right). \quad (37)$$

Взаимное движение частицы - точки  $A$  и частицы - мишени  $B$  всегда можно представить так, как показано на рис. 5. *Прицельный параметр*  $\rho$  – это минимальное расстояние между направлением частицы  $A$  и центром частицы  $B$  – расстояние, на котором  $A$  пролетела бы мимо силового центра  $B$ , если бы взаимодействие отсутствовало. Сечение соударения и прицельный параметр связаны соотношением

$$\sigma_{AB} = \pi \cdot \rho_{\max}^2,$$

где  $\rho_{\max}$  – максимальное значение параметра, при котором будет наблюдаться взаимодействие.

Сначала рассчитаем общее число соударений. При этом прицельный параметр равен радиусу частицы - мишени, а сечение соударения равно площади её сечения:

$$\begin{aligned} \rho_{\max} &= r_A + r_B, \\ \sigma_{AB} &= \pi(r_A + r_B)^2, \end{aligned}$$

где  $r_A$  и  $r_B$  – газокINETические радиусы частиц  $A$  и  $B$ . Тогда фактор соударений

$$Z_{AB} = \int_0^{\infty} v \sigma_{AB} f(v) dv = \sigma_{AB} \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi v^2 \left( \frac{\mu_{AB}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu_{AB}v^2}{2kT}\right) dv. \quad (38)$$

Интеграл в (38) вычислен выше в ходе расчета средней абсолютной скорости молекулы газа:

$$\int_0^{\infty} v \cdot 4\pi v^2 \left( \frac{\mu_{AB}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} = \bar{v}.$$

Он равен среднему значению модулю относительной скорости  $v = v_A - v_B$ . Таким образом, фактор числа всех соударений А и В

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} = \sigma_{AB} \bar{v},$$

общее число соударений

$$\underline{Z}_{AB} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} n_A n_B = \sigma_{AB} \bar{v} n_A n_B.$$

Вычислим фактор активных соударений, который представляет оценку константы скорости бимолекулярной реакции согласно ТАС. Активные соударения – те, энергия которых  $E \geq \varepsilon = \mu_{AB} v_0^2/2$ . Для этого необходимо, чтобы проекция относительной скорости сталкивающихся частиц по линии, соединяющей их центры, была больше или равна  $v_0$ :

$$v \cdot \cos \varphi \geq v_0.$$

Минимальная величина скорости налетающей частицы  $v_{min}$ , при которой энергия соударения больше  $\varepsilon$ , определяется не только значением  $v_0$ , но и углом соударения  $\varphi$  (см. рис. 5). Этот угол не может превышать максимальное значение  $\varphi_{max}$ , причем  $v_{min}$  и  $\varphi_{max}$  связаны соотношением

$$v_{min} \cdot \cos \varphi_{max} = v_0.$$

Оценим сечение активных соударений. Наибольшее возможное значение прицельного параметра

$$\rho_{max,акт} = (r_A + r_B) \cdot \sin \varphi_{max},$$

соответствующее сечение

$$\begin{aligned} \sigma_{AB,акт} &= \pi \cdot \rho_{max}^2 = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \sin^2 \varphi_{max} = \\ &= \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot (1 - \cos^2 \varphi_{max}) = \\ &= \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot (1 - v_0^2/v_{min}^2). \end{aligned}$$

Минимальная скорость  $v_{min}$  может принимать значения от  $v_0$  до  $\infty$ . Таким образом, для активных соударений сечение зависит от скорости

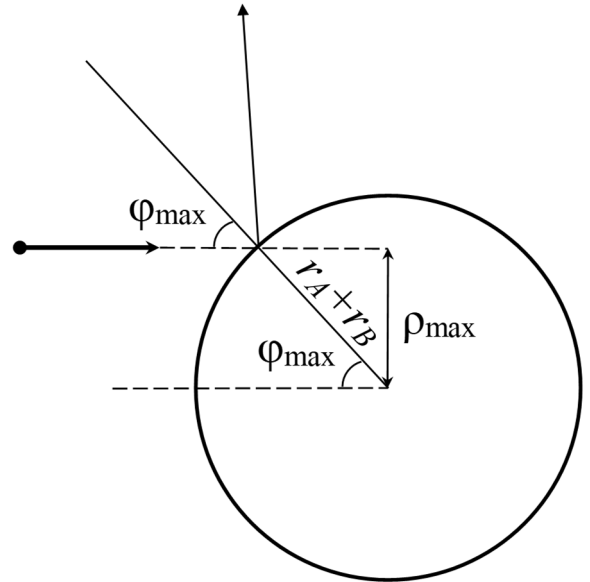


Рис. 5. Соударение точечной частицы А с неподвижной сферической частицей – мишенью В с радиусом  $r_A + r_B$

налетающей частицы. Выражение сечения соударения можно переписать в виде

$$\sigma_{AB,акт} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot (1 - v_0^2/v^2),$$

причем величина  $v$  ограничена неравенством

$$v \geq v_0.$$

Рассчитаем фактор активных соударений по формуле (36):

$$\begin{aligned} Z_{AB,акт} &= \int_{v_0}^{\infty} v \sigma_{AB,акт} f(v) dv = \\ &= \int_{v_0}^{\infty} v \cdot \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \left(1 - \frac{v_0^2}{v^2}\right) \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) dv = \\ &= \sigma_{AB} 4\pi \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[ \int_{v_0}^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) dv - v_0^2 \int_{v_0}^{\infty} v \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) dv \right]. \end{aligned}$$

Преобразуем полученное выражение и введем новую переменную интегрирования  $x = \frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}$ .

$$\begin{aligned} Z_{AB,акт} &= \sigma_{AB} 2\pi \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[ \left(\frac{2kT}{\mu_{AB}}\right)^2 \int_{v_0}^{\infty} \frac{\mu_{AB} v^2}{2kT} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) d\left(\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) - \right. \\ &\quad \left. - v_0^2 \frac{2kT}{\mu_{AB}} \int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) d\left(\frac{\mu_{AB} v^2}{2kT}\right) \right] = \\ &= \sigma_{AB} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \left(\frac{2kT}{\mu_{AB}}\right)^{1/2} \int_{\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}}^{\infty} x e^{-x} dx - v_0^2 \left(\frac{\mu_{AB}}{2kT}\right)^{1/2} \int_{\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}}^{\infty} e^{-x} dx \right]. \quad (39) \end{aligned}$$

Обозначим параметр  $\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT} = a$ . Первый интеграл в прямоугольных скобках возьмем интегрированием по частям:

$$\begin{aligned} \int_a^{\infty} x e^{-x} dx &= - \int_a^{\infty} x d e^{-x} = - \left( x e^{-x} \right)_a^{\infty} + \int_a^{\infty} e^{-x} dx = \\ &= - \left( x e^{-x} \right)_a^{\infty} - e^{-x} \Big|_a^{\infty} = a \cdot e^{-a} + e^{-a} = \left( \frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT} + 1 \right) \cdot \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}\right). \end{aligned}$$

Второй интеграл в прямоугольных скобках является элементарным:

$$\int_a^{\infty} e^{-x} dx = -e^{-x} \Big|_a^{\infty} = e^{-a} = \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}\right).$$

Подставим найденные интегралы в (39) и будем иметь окончательное выражение фактора активных соударений:

$$\begin{aligned} Z_{AB,акт} &= \sigma_{AB} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \left(\frac{2kT}{\mu_{AB}}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT} + 1\right) - v_0^2 \left(\frac{\mu_{AB}}{2kT}\right)^{1/2} \right] \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}\right) = \\ &= \sigma_{AB} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ v_0^2 \left(\frac{\mu_{AB}}{2kT}\right)^{1/2} + \left(\frac{2kT}{\mu_{AB}}\right)^{1/2} - v_0^2 \left(\frac{\mu_{AB}}{2kT}\right)^{1/2} \right] \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}\right) = \\ &= \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}\right). \end{aligned}$$

Таким образом, мы получили выражение константы скорости бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow$  продукты согласно ТАС:

$$k_{ТАС} = Z_{AB,акт} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_0^2}{2kT}\right). \quad (40)$$

Величина  $\mu_{AB} v_0^2/2$  формуле (40) – это пороговая энергия соударения  $\varepsilon$  (минимальная кинетическая энергия сталкивающихся частиц, при которой соударение может привести к химической реакции),

$$\varepsilon = \frac{\mu_{AB} v_0^2}{2}.$$

Поэтому формулу константы скорости в ТАС обычно записывают в виде

$$k_{ТАС} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (41)$$

Соотношение (41) позволило впервые дать теоретическое обоснование эмпирической формулы Аррениуса для температурной зависимости константы скорости  $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$ . Хотя  $T^{1/2}$  содержится в предэкспоненте (41), её зависимость от температуры очень слабая по сравнению со множителем  $\exp(-\varepsilon/kT)$ . Таким образом, соотношение (41) теоретически предсказывает очень близкую к экспоненциальной зависимость константы скорости от температуры.

### 3. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

#### 3.1. ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) - это изображение зависимости потенциальной энергии атомно-молекулярной системы от её внутренних координат (межъядерных расстояний и углов). Она соответствует неизменному электронному состоянию системы (чаще всего – основному электронному состоянию). ППЭ получают путем решения уравнения Шредингера в адиабатическом приближении (от греч. *αδιάβατος* - непреходимый), то есть при решении рассматривается только данное электронное состояние; переходы на другую ППЭ в этом приближении невозможны.

Всего для описания движения системы  $N$  атомов требуется  $3N$  координат. Эти координаты еще называют *механическими степенями свободы*. Переход к внутренним координатам в системе  $N$  атомов: для всей системы как целого отдельно рассматривают её поступательное движение и вращение. Для описания поступательного движения требуется 3 координаты, для вращения – 3 координаты для нелинейной системы, или 2 координаты для линейной. Оставшиеся  $3N - 6$  (для нелинейной системы) или  $3N - 5$  (для линейной) координат – это число внутренних координат.

#### Число координат (механических степеней свободы) $N$ -атомной молекулы

		Поступательное движение			Вращение	Колебания
Нелинейная молекула	$3N =$	3	+	3	+	$3N - 6$
Линейная молекула	$3N =$	3	+	2	+	$3N - 5$

Например, двухатомная молекула АВ (линейная система) имеет всего  $3 \cdot 2 = 6$  механических степеней свободы, из них 3 описывают поступательное движение, 2 – вращение, число внутренних координат равно  $6 - (3 + 2) = 1$ . Единственная внутренняя координата соответствует межъядерному расстоянию в молекуле АВ. Таким образом, в двухатомной молекуле ППЭ – это её потенциальная кривая  $U(r_{AB})$  – зависимость энергии  $U$  от одной переменной  $r_{AB}$ .

Трехатомная нелинейная система (например, атом А + двухатомная молекула ВС) характеризуется всего  $3 \cdot 3 = 9$ -ю координатами, из них 3 описывают поступательное движение, 3 –

вращение, число внутренних координат равно  $9 - (3 + 3) = 3$ . Две внутренние координаты – это межъядерные расстояния АВ и ВС, третья – угол между направлениями АВ и ВС. Таким образом, в этой системе ППЭ представляет собой зависимость энергии от трех переменных  $U(r_{AB}, r_{BC}, \varphi_{ABC})$ . Если угол зафиксирован, то энергия зависит только от двух переменных  $U(r_{AB}, r_{BC})$ , и такую ППЭ можно изобразить в виде поверхности в трехмерном пространстве. Если число внутренних переменных  $n > 2$ , то ППЭ представляет собой гиперповерхность в  $n$ -мерном пространстве ( $n = 3N - 6$  или  $3N - 5$ ), нарисовать такую ППЭ невозможно.

Какое-то определенное состояние атомно-молекулярной системы изображается точкой на ППЭ (*изображающая*, или *фигуративная точка*). Устойчивым образованиям (исходным веществам и продуктам реакции) на ППЭ отвечают минимумы (ямы). Химическую реакцию можно представить как движение изображающей точки из минимума реагентов в минимум продуктов, причем это движение связано с преодолением энергетического барьера. Рассмотрим например систему  $A + BC \rightarrow AB + C$  (А, В, С – атомы). Её ППЭ при фиксированном угле  $\varphi_{ABC} = 180^\circ$  (зависимость  $U(r_{AB}, r_{BC})$ ) показана на рис. 6. Реагентам ( $A + BC$ ) и продуктам ( $AB + C$ ) соответствуют минимумы энергии. В ходе реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  расстояние  $r_{AB}$  увеличивается, а  $r_{BC}$  уменьшается; при этом энергия всех состояний, промежуточных между  $A + BC$  и  $AB + C$ , больше энергии минимумов.

В системе большого числа частиц устанавливается статистическое (тепловое) равновесие (в частности, выполняется распределение Максвелла), и поэтому движение от реагентов продуктов происходит по пути минимальной энергии (такой путь наиболее вероятный, отклонения от него крайне маловероятны). Этот путь всегда пересекает *точку перевала (седловую точку)*. В ней энергия системы вдоль пути реакции принимает максимальное значение (но по всем другим путям энергия была бы еще больше). Таким образом, *путь реакции* представляет собой движение изображающей точки, описывающей состояние реакционной системы, по дну долины ППЭ. Эта долина связывает минимумы реагентов и продуктов и имеет точку перевала (седловую точку, точка минимального максимума энергии).

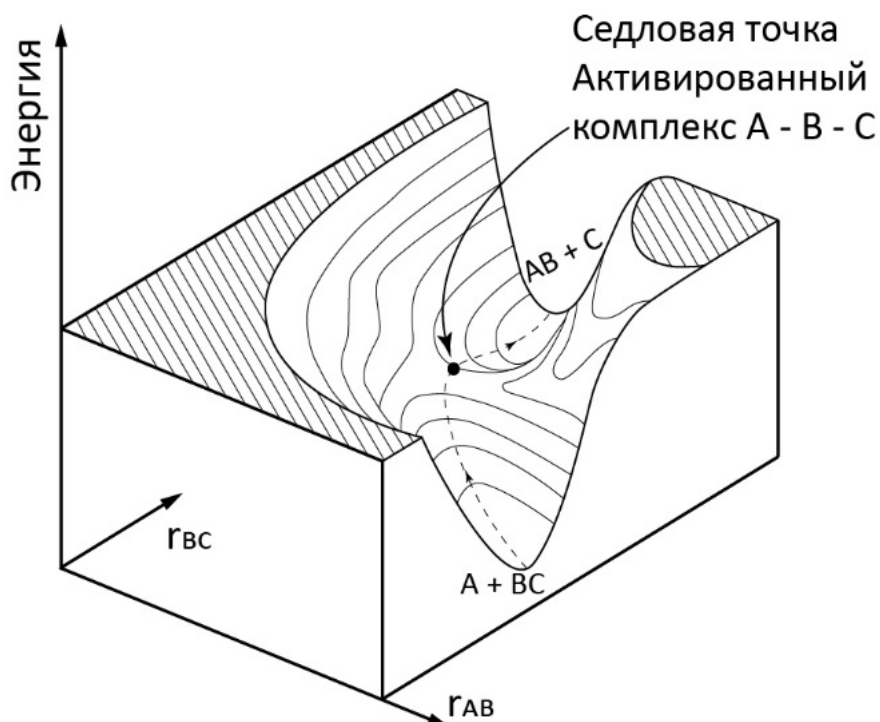


Рис. 6. ПЭ для реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  при фиксированном угле  $\varphi_{ABC} = 180^\circ$ .  
Путь реакции показан пунктиром

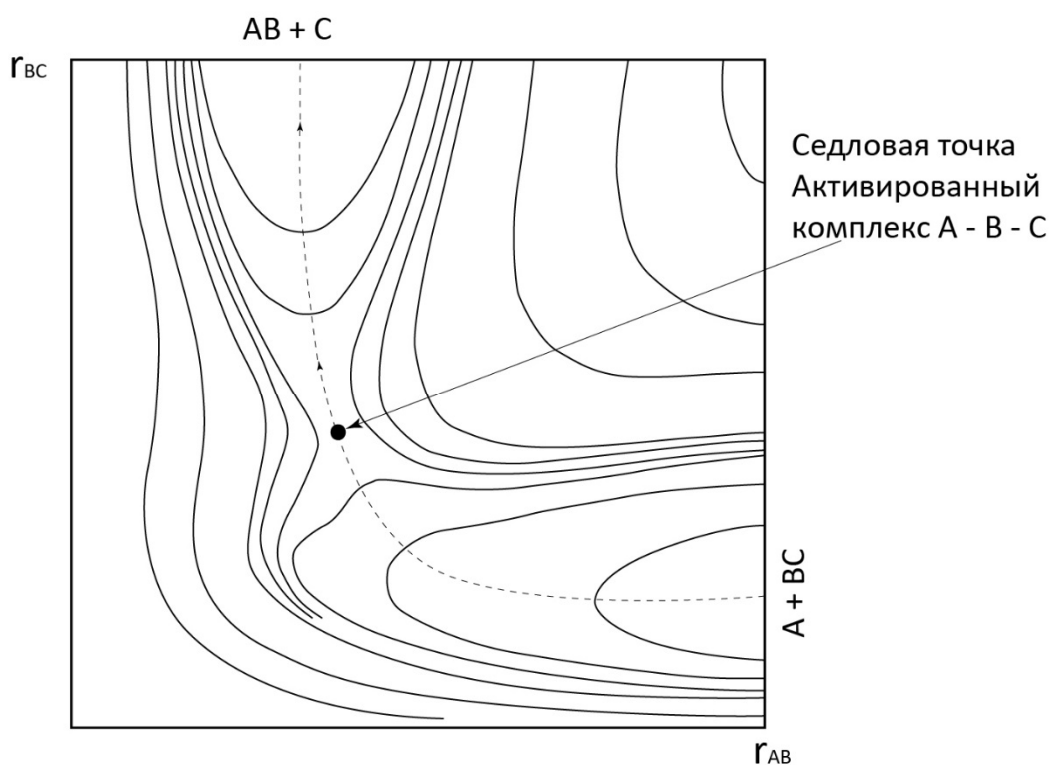
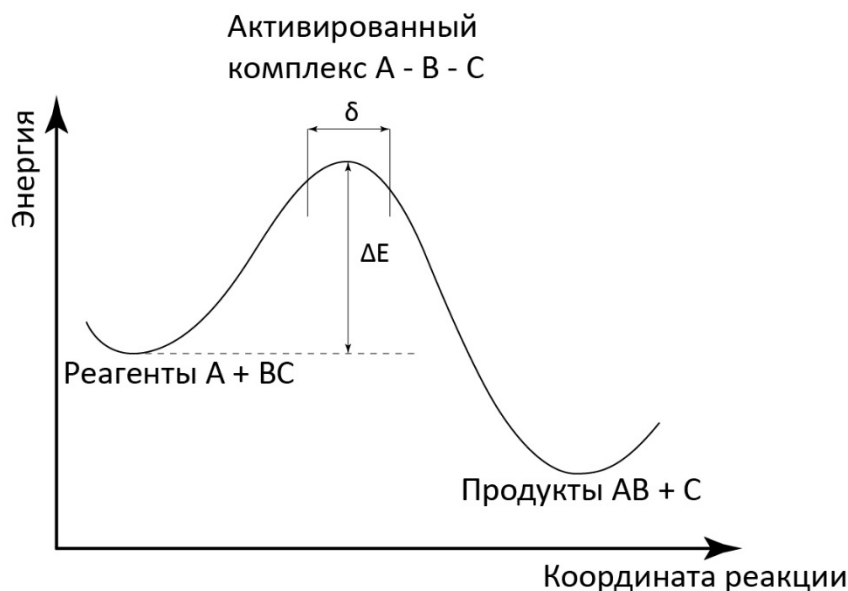


Рис. 7. Проекция ПЭ для реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  на координатную плоскость  $r_{A-B}, r_{B-C}$ . Изображены линии постоянной энергии, пунктиром показана координата реакции (это криволинейная координата)

*Координатой реакции* называется проекция линии энергии вдоль пути реакции на гиперплоскость внутренних координат (см. рис. 7). Если мы построим график зависимости энергии реакционной системы от координаты реакции, то получим *энергетический профиль реакции* (рис. 8).



**Рис. 8. Энергетический профиль реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  – зависимость энергии реакционной системы  $A - B - C$  от координаты реакции**

Область в окрестности седловой точки называется *переходным состоянием* или *активированным комплексом*. При его рассмотрении переходят к новой системе координат. Одна из них – это всегда координата реакции; остальные поперечные координаты локально являются координатами колебаний, положения равновесия которых лежат на пути реакции.

Активированный комплекс похож на обычную молекулу, но ему на ППЭ соответствует не минимум (как у молекул), а седловая точка (точка перевала) в гиперпространстве (см. рис. 6). Это значит, что АК устойчив по отношению к перемещениям во всех направлениях, кроме координаты реакции – по всем поперечным координатам АК отвечают минимумы, а по координате реакции – максимум. Малые движения АК вдоль поперечных координат представляют собой колебания. Если же АК движется вдоль координаты реакции, то он всегда распадается (формально это соответствует тому, что частота «колебания» по координате реакции имеет чисто мнимое значение). Если

энергетический барьер имеет относительно плоскую вершину, то в его окрестности движение вдоль координаты реакции можно рассматривать как одномерное поступательное движение, и оно не зависит от других координат. Поэтому все виды движения активированного комплекса вдоль поперечных координат можно рассматривать как в обычной молекуле. Движение вдоль координаты реакции надо рассматривать отдельно и по-особому.

Число механических степеней свободы  $N$ -атомного активированного комплекса (число описывающих его координат) равно  $3N$ . Из них 3 координаты поступательного движения, 3 или 2 координаты вращения (для нелинейного и линейного АК соответственно), 1 координата, описывающая движение вдоль пути реакции, остальные  $3N - 7$  или  $3N - 6$  координат отвечают колебаниям, поперечным пути реакции. Таким образом, в активированном комплексе появляется одна степень свободы движения вдоль координаты реакции, а число колебаний на единицу меньше, чем в обычной молекуле.

#### Число координат (механических степеней свободы) $N$ -атомного активированного комплекса

			Поступательное движение		Вращение		Движение вдоль координаты реакции		Колебания
Нелинейный АК	$3N =$	3	+	3	+	1	+	$3N - 7$	
Линейный АК	$3N =$	3	+	2	+	1	+	$3N - 6$	

### 3.2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Теория активированного комплекса (ТАК) основана на следующих допущениях:

1) Элементарная реакция идет адиабатически – движение ядер не зависит от движения электронов и происходит при неизменном электронном состоянии реакционной системы. Протекание реакции заключается в изменении взаимного расположения ядер, причем

движение ядер осуществляется только на одной определенной ППЭ, отвечающей данному электронному состоянию.

2) Движения ядер описывается с помощью классической механики. Это позволяет рассматривать перемещение изображающих точек по ППЭ на основе классической механики

3) Химическая реакция не нарушает статистическое равновесное (максвелл - больцмановское) распределение частиц реакционной системы. В частности, реагенты и активированный комплекс находится в статистическом (термодинамическом) равновесии; концентрация АК может быть выражена через термодинамическую константу равновесия между АК и реагентами.

Анализ перемещения реакционной системы вдоль пути реакции показывает, что если она достигла точки перевала, то уже не сможет вернуться в исходное состояние и обязательно перейдет в конечное состояние. Другими словами, если изображающая точка при движении вдоль пути реакции пересекла точку перевала, то она будет затем по инерции скатываться вниз в минимум продуктов. Основная идея теории активированного комплекса состоит в том, что скорость химической реакции соответствует числу изображающих точек на поверхности потенциальной энергии, пересекающих за 1 сек. точку перевала в направлении реакции.<sup>1</sup> Число изображающих точек, относящихся к единице объёма реакционной системы представляет собой концентрацию активированных комплексов  $C_{AK}$ . Таким образом, скорость химической реакции равна скорости распада активированных комплексов в сторону продуктов и определяется выражением

$$r = C_{AK} / \tau,$$

---

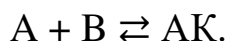
<sup>1</sup> «Если бы мы для подсчета числа переходов выбрали на ППЭ какую-либо другую точку, лежащую до перевала, то допустили бы значительную ошибку, поскольку часть изображающих точек, пересекающих эту точку, не обладает достаточной кинетической энергией, чтобы пройти через перевал. Если бы мы вели подсчет числа переходов через какую-либо точку, лежащую по другую сторону перевала, то при таком расчете ошибочно были бы учтены те изображающие точки, которые исходят из конечного состояния и, не достигнув вершины барьера, возвращаются обратно. Таким образом, выбор точки перевала является оптимальным.» (Соколов 1958)

где  $\tau$  – время жизни активированных комплексов (время прохождения изображающих точек через вершину барьера).

Следует отметить, что современный уровень науки позволяет строго вычислять константы скорости химических реакций только в газовой фазе. Соответственно весь материал настоящего раздела относится к газофазным реакциям.

### 3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Процесс образования активированного комплекса запишем как химическую реакцию:



Условие термодинамического равновесия в этой реакции – равенство сумм химических потенциалов исходных веществ и активированного комплекса:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_{AK}. \quad (1)$$

Для расчета равновесий статистическими методами, необходимо использовать статистическое выражение химического потенциала.

Химический потенциал чистого газа определяется формулой

$$\mu = E_0 - RT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V_m}{h^3 N_A} Q_{вн} \right], \quad (2)$$

где  $E_0$  – нулевая энергия в расчете на 1 моль,  $V_m$  – мольный объём газа,

$Q_{пост} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V_m}{h^3}$  – поступательная сумма по состояниям,

$Q_{вн} = Q_{вр} Q_{кол}$  – сумма по состояниям внутренних степеней свободы частицы. Нас интересует *концентрация* активированных комплексов, поэтому будем искать статистическое выражение константы равновесия, выраженной через концентрации ( $K_C$ ). Концентрацию будем измерять через число молекул в  $m^3$  [молек/ $m^3$ ].

Выполним преобразования выражения (2). Мольный объём идеального газа представим как

$$V_m = V \cdot N_A / N,$$

где  $V$  – объём,  $m^3$ ,  $N$  – число молекул,  $N_A$  – число Авогадро.

Концентрация (молек/ $m^3$ )

$$C = N/V,$$

поэтому

$$V_m = \frac{N_A}{C}.$$

Подставим полученное выражение мольного объёма в (2) и проведем преобразования:

$$\begin{aligned} \mu &= E_0 - RT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V_m}{h^3 N_A} Q_{вн} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{C} Q_{вн} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} Q_{вн} \right] + RT \ln C. \end{aligned}$$

Обозначим

$$\bar{Q} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} Q_{вн} = \bar{Q}_{пост} Q_{вн}$$

– размерная сумма по состояниям молекулы. Размерность  $\bar{Q}$  равна [молек/м<sup>3</sup>] и обусловлена первым сомножителем – поступательной суммой по состояниям:

$$\bar{Q}_{пост} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \text{ [молек/м}^3\text{]}.$$

Следует подчеркнуть, что в нашем курсе фигурируют именно размерные суммы по состояниям  $\bar{Q}_i$ . В дальнейшем для упрощения записи будем обозначать их  $Q_i$  (без черточки сверху).

Таким образом, выражение химического потенциала  $i$ -го газообразного вещества примет вид

$$\mu_i = E_{0i} - RT \ln Q_i + RT \ln C_i.$$

Подставляя его в условие равновесия (1), и проводя преобразования, получаем статистическое формулу константы равновесия  $K_C$ :

$$K_C = \frac{C_{AK}}{C_A C_B} = \frac{Q_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (3)$$

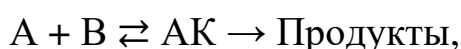
где  $Q_i$  (молек/м<sup>3</sup>) – размерные суммы по состояниям,  $C_i$  (молек/м<sup>3</sup>) – концентрации,  $\Delta E = E_{0AK} - E_{0A} - E_{0B}$  – разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных веществ. Из уравнения (3) непосредственно следует выражение

$$C_{AK} = \left( \frac{Q_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \right) \cdot C_A C_B, \quad (4)$$

с помощью которого можно рассчитать концентрацию активированных комплексов, если известны суммы по состояниям АК и реагентов, а также величина  $\Delta E$ .

### 3.4. ВЫВОД ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Рассмотрим бимолекулярную реакцию, схему которой представим следующим образом



где А и В – молекулы исходных веществ, АК – активированный комплекс. При максвелл-больцмановском распределении основная часть изображающих точек вблизи вершины потенциального барьера будет двигаться вдоль координаты реакции, поскольку значительные отклонения от этого пути связаны с затратой большой энергии. Это значительно упрощает расчет, позволяя рассматривать только ближайшую окрестность седловой точки на ППЭ.

Обозначим координату реакции индексом «1». Выберем на вершине потенциального барьера бесконечно малый отрезок реакционной координаты произвольной длины  $\delta$  и будем считать, что активированному комплексу отвечает любая из изображающих точек в этом интервале. Эффективную массу активированного комплекса обозначим  $\mu_1$  (это масса, соответствующая движению изображающей точки вдоль координаты реакции).

При выводе выражения для константы скорости необходимо, во-первых, оценить время жизни активированных комплексов  $\tau$  – время, в течение которого изображающая точка пройдет отрезок  $\delta$ ; во-вторых, рассчитать концентрацию активированных комплексов по формуле (4), причем для составляющей суммы по состояниям АК, отвечающей движению вдоль координаты реакции, требуется особое представление.

**Способ 1.** Как отмечено выше, в ТАК скорость химической реакции представляет собой скорость распада активированного комплекса, которая равна скорости прохождения изображающей точкой вершины барьера на пути реакции. В силу малости отрезка  $\delta$ , он выглядит как плоский – энергия реакционной системы на этом участке является практически постоянной. Поэтому на отрезке наблюдается свободное

движение изображающих точек, аналогичное одномерному поступательному движению молекул идеального газа, причем оно происходит только в направлении от исходных веществ к продуктам. Средняя скорость  $\bar{v}_1$  прохождения вершины равна сумме скоростей двигающихся через барьер изображающих точек  $\sum_i v_{1i} N_i$ , деленной на их общее число  $\sum_i N_i = N$  (координата реакции обозначена индексом «1»):

$$\bar{v}_1 = \frac{\sum_i v_{1i} N_i}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v_1 dN}{N}.$$

В силу отмеченной аналогии перемещения изображающих точек с поступательным движением частиц идеального газа, отношение  $dN/N$  определим на основе одномерного распределения Максвелла

$$\frac{dN}{N} = \sqrt{\frac{\mu_1}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) dv_1,$$

где  $\mu_1$  – эффективная масса активированного комплекса. Тогда средняя скорость

$$\begin{aligned} \bar{v}_1 &= \int_0^{\infty} v_1 \sqrt{\frac{\mu_1}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) dv_1 = \\ &= \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu_1}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) d\left(\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) = \\ &= \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu_1}} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \\ &= \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu_1}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Формула средней скорости (5) тождественна выражению средней скорости одномерного поступательного движения частиц идеального газа в одном направлении.

Определим время прохождения изображающими точками вершины барьера:

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{v}_1} = \delta \sqrt{\frac{2\pi\mu_1}{kT}}. \quad (6)$$

Обсудим выражение суммы по состояниям активированного комплекса. Составляющая суммы по состояниям АК, отвечающая движению вдоль координаты реакции на малом отрезке  $\delta$ , равна

$$q_{AK,ном} = \frac{(2\pi\mu_1 kT)^{1/2}}{h} \delta.$$

Это соотношение выписано по аналогии с суммой по состояниям свободного поступательного движения частиц идеального газа вдоль одной координаты. Полная сумма по состояниям активированного комплекса

$$Q_{AK} = Q^*_{AK} q_{AK,ном} = Q^*_{AK} \frac{(2\pi\mu_1 kT)^{1/2}}{h} \delta, \quad (7)$$

где  $Q^*_{AK}$  – обычная (как в молекуле) сумма по состояниям по всем степеням свободы АК, кроме координаты реакции.

В теории активированного комплекса скорость химической реакции  $r = C_{AK} / \tau$ . Концентрацию активированных комплексов  $C_{AK}$  определим с помощью соотношения (4), их сумму по состояниям  $Q_{AK}$  представим в виде (7), а для времени жизни  $\tau$  будем использовать равенство (6). Тогда константа скорости бимолекулярной химической реакции между А и В определяется выражением

$$k = \frac{C_{AK}}{\tau} \frac{1}{C_A C_B} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu_1}} \frac{1}{\delta} \frac{Q^*_{AK} \frac{(2\pi\mu_1 kT)^{1/2}}{h} \delta}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (8)$$

Можно заметить, что численно неопределенные величины  $\mu_1$  и  $\delta$  в (8) сокращаются, и в результате мы получаем основное уравнение статистического аспекта теории активированного комплекса для расчета константы скорости.

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^*_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (9)$$

Следует отметить, что в нашем выводе не учтены некоторые факторы, которые могут влиять на скорость элементарной реакции. Возможен *туннельный эффект*, когда реагирующие частицы (особенно легкие, такие, как атом водорода) преодолевают энергетический барьер, хотя их энергия меньше высоты барьера. Туннельный эффект – это чисто квантовое явление. Если он имеет место, то скорость реакции становится больше. Также возможно *надбарьерное отражение*, когда

обладающая достаточной энергией изображающая точка не пересекает вершину барьера по направлению к продуктам, а возвращается назад в область реагентов. Это происходит за счет её отражения от «склонов долины» вдоль пути реакции из-за искривленности этого пути на ППЭ. Для учета этих факторов, в теоретическое выражение (9) вводится поправочный множитель  $\kappa$  – *трансмиссионный коэффициент*, так что скорректированное выражение константы скорости имеет вид:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}.$$

В большинстве случаев оказывается, что трансмиссионный коэффициент близок или равен единице,  $\kappa \approx 1$ , то есть справедливо именно уравнение (9).

Соотношение (9) представляет собой основную формулу статистического аспекта теории активированного комплекса для константы скорости. Константа  $k$  в правой части (6) – это постоянная Больцмана  $k = 1.3806 \times 10^{-23}$  Дж/К. Размерности множителей  $kT/h$  и  $Q_{AK}^*/(Q_A Q_B)$  равны соответственно  $[c^{-1}]$  и  $[молек/м^3]$ . Таким образом размерность константы скорости реакции  $A + B \rightarrow$  Продукты при вычислениях по формуле (6) составляет  $[м^3 молек^{-1}c^{-1}]$ .

**Способ 2 (нестрогий).** В этом способе движение вдоль координаты реакции рассматривается как колебание. Выделим из полной суммы по состояниям активированного комплекса  $Q_{AK}$  колебательную составляющую  $q_{AK,кол}$  с наименьшей частотой  $\nu_1$  – соответствующую наиболее слабой химической связи:

$$Q_{AK} = Q_{AK}^* q_{AK,кол}.$$

Будем считать, что разрыв именно этой связи отвечает протеканию химической реакции. В силу малости величины  $\nu_1$ :

$$h\nu_1 \ll kT,$$

выражение  $q_{AK,кол}$  можно привести к виду

$$q_{AK,кол} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_1}{kT}\right)} \xrightarrow{\nu_1 \ll kT/h} \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu_1}{kT}\right)} = \frac{kT}{h\nu_1} \quad (10).$$

Представим движение вдоль координаты реакции как колебание в перевернутом барьере с частотой  $\nu_1$  ( $сек^{-1}$ ). Каждое такое колебание приводит к распаду активированного комплекса – скатыванию

изображающей точки в минимум продуктов. Поэтому время жизни активированного комплекса  $\tau$  равно длительности одного колебания  $1/\nu_1$ :

$$\tau = \frac{1}{\nu_1}.$$

Получим выражение константы скорости бимолекулярной реакции

$$\begin{aligned} k &= \frac{C_{AK}}{\tau} \frac{1}{C_A C_B} = \frac{1}{\tau} \frac{Q_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \\ &= \nu_1 \frac{Q_{AK}^* q_{AK,кол}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \nu_1 \frac{Q_{AK}^* \frac{kT}{h\nu_1}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \\ &= \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \end{aligned}$$

Мы пришли к уравнению константы скорости, идентичному (9).

Слабым местом в данном выводе является предположение о малости частоты  $\nu_1$  и соответствующее представление колебательной суммы  $q_{AK,кол}$  в виде (10). В действительности частота  $\nu_1$  является чисто мнимой, а её абсолютное значение может быть достаточно велико. Поэтому в общем случае преобразование суммы по состояниям  $q_{AK,кол}$  (10) недостаточно обосновано.

**Способ 3.** При выводе основного уравнения ТАК по способу 1, применение формулы средней скорости одномерного поступательного движения частиц идеального газа к изображающим точкам на ППЭ может вызвать вопросы. Существует другой способ получения основного уравнения ТАК, в котором формула средней скорости в явном виде не использована. Движение вдоль координаты реакции рассматривается как поступательное движение, аналогично способу 1. При этом изначально учитывается распределение изображающих точек по скоростям их перемещения вдоль координаты реакции, а выражение константы скорости реакции получается интегрированием по этому распределению.

Обозначим через  $dC_{AK}$  концентрацию активированных комплексов, для которых скорость  $\nu_1$ , соответствующая координате реакции, лежит в интервале от  $\nu_1$  до  $\nu_1 + d\nu_1$ . Как отмечено выше, мы

рассматриваем движение изображающих точек только в направлении реакции, поэтому  $v_1 > 0$ . Время жизни  $\tau$  этих активированных комплексов равно времени, в течение которого изображающая точка пройдет отрезок  $\delta$ , то есть

$$\tau = \delta / v_1.$$

Следовательно, число изображающих точек, прошедших за 1 секунду точку перевала в направлении реакции и обладающих скоростями от  $v_1$  до  $v_1 + dv_1$ , равно

$$\frac{dC_{AK}}{\tau} = \frac{dC_{AK}v_1}{\delta}.$$

Полное число изображающих точек, пересекающих за 1 секунду точку перевала и достигающих конечного состояния, равно скорости  $r$  прямой реакции

$$r = \int_0^{\infty} \frac{dC_{AK}v_1}{\delta}.$$

Интегрирование проводится по всем изображающим точкам, пересекающим точку перевала вблизи переходного состояния и движущимися в направлении реакции, то есть обладающих значениями скорости  $v_1$  от нуля до бесконечности.

Константа скорости реакции

$$k_{ТАК} = \frac{1}{C_A C_B} \int_0^{\infty} \frac{dC_{AK}v_1}{\delta}. \quad (11)$$

Отношение  $dC_{AK}/(C_A C_B)$  вычислим на основе формулы (4):

$$\frac{dC_{AK}}{C_A C_B} = \frac{Q_{AK}^* \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) \frac{\mu_1}{h} dv_1 \delta}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (12)$$

Полная сумма по состояниям активированного комплекса представлена в (12) в виде произведения суммы по состояниям  $Q_{AK}^*$  по всем степеням свободы АК кроме координаты реакции, и дифференциала суммы по состояниям вдоль пути реакции

$$\frac{1}{h} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) d(\mu_1 v_1) \delta = \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) \frac{\mu_1}{h} dv_1 \delta.$$

Движение вдоль пути реакции рассмотрено как свободное поступательное движение с импульсом  $\mu_1 v_1$  и энергией  $\mu_1 v_1^2/2$ .

Подставим (12) в (11) и получим выражение константы скорости:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{ТАК}} &= \int_0^{\infty} \frac{Q_{\text{АК}}^* \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) \frac{\mu_1}{h} \delta}{Q_A Q_B} \frac{v_1}{\delta} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} dv_1 = \\
 &= \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \frac{\mu_1}{h} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) v_1 dv_1 = \\
 &= \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \frac{\mu_1 kT}{\mu_1 h} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) d\left(\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) = \\
 &= \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) d\left(\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right).
 \end{aligned}$$

Интеграл

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) d\left(\frac{\mu_1 v_1^2}{2kT}\right) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1.$$

Окончательно получаем выражение константы скорости, идентичное (9):

$$k_{\text{ТАК}} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}.$$

### 3.5. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Мономолекулярная реакция  $A \rightleftharpoons \text{АК} \rightarrow \text{продукты}$ :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [\text{с}^{-1}].$$

Бимолекулярная реакция  $A + B \rightleftharpoons \text{АК} \rightarrow \text{продукты}$ :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [\text{М}^3 \text{молек}^{-1} \text{с}^{-1}],$$

$$k = N_A \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [\text{М}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}].$$

Тримолекулярная реакция  $A + B + C \rightleftharpoons \text{АК} \rightarrow \text{продукты}$ :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B Q_C} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [\text{М}^6 \text{молек}^{-2} \text{с}^{-1}],$$

$$k = (N_A)^2 \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{АК}}^*}{Q_A Q_B Q_C} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [\text{М}^6 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}].$$

Сумма по состояниям активированного комплекса отмечена звездочкой, так как в ней «не хватает» одного колебания, соответствующего движению вдоль координаты реакции – число колебаний в активированном комплексе на единицу меньше, чем в обычной молекуле.

Суммы по состояниям вычисляются с помощью следующих соотношений:

$$N - \text{ атомная нелинейная молекула: } Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} \prod_{i=1}^{3N-6} q_{\text{кол},i} Q_{\text{эл}};$$

$$N - \text{ атомная линейная молекула: } Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} \prod_{i=1}^{3N-5} q_{\text{кол},i} Q_{\text{эл}};$$

$N$  - атомный нелинейный активированный комплекс:

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} \prod_{i=1}^{3N-7} q_{\text{кол},i} Q_{\text{эл}};$$

$$N - \text{ атомный линейный АК: } Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} \prod_{i=1}^{3N-6} q_{\text{кол},i} Q_{\text{эл}}.$$

Поступательная сумма по состояниям

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

имеет размерность [молек/м<sup>3</sup>]. Остальные суммы по состояниям безразмерные.

Вращательная сумма по состояниям:

линейная или двухатомная молекула или АК

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{kT}{\sigma Bhc};$$

нелинейная молекула или АК

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^2}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_1 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_3 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^2}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{1/2},$$

где  $\sigma$  – число симметрии,  $I$  – момент инерции линейной молекулы,  $B$  – её вращательная постоянная,  $I_1, I_2, I_3$  – главные моменты инерции нелинейной молекулы.

Колебательная сумма по состояниям (для одного колебания) с частотой  $\nu$  и волновым числом  $\omega = \nu c$ :

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega}{kT})}.$$

В некоторых случаях торсионные колебания с большой амплитудой переходят во внутреннее вращение. Сумма по состояниям свободного внутреннего вращения

$$q_{\text{вн вр}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{\text{вн}}} \left( \frac{8\pi^2 I_{\text{вн}} kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где  $\sigma_{\text{вн}}$  и  $I_{\text{вн}}$  – соответствующие внутреннему вращению число симметрии и приведенный момент инерции. Для двух фрагментов А и В, вращающихся относительно определенной оси в молекуле, приведенный момент инерции равен

$$I_{\text{вн}} = \frac{I_A I_B}{I_A + I_B},$$

где  $I_A$  и  $I_B$  – моменты инерции фрагментов вдоль этой оси.

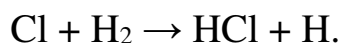
Электронная сумма по состояниям активированного комплекса

$$Q_{\text{эл}} = g^*,$$

где  $g^*$  – степень вырождения электронного состояния ППЭ, на которой идет химическая реакция. Электронные суммы по состояниям реагентов в большинстве случаев равны степеням вырождения основных электронных состояний их атомов или молекул.

### **Задача. Расчет константы скорости газовой реакции по теории активированного комплекса**

Условие. С помощью теории активированного комплекса рассчитайте константу скорости элементарной реакции в газовой фазе



Согласно квантовохимическим расчетам (Allison 1996), реакция проходит через линейный активированный комплекс Cl – H – H; его межъядерные расстояния и волновые числа колебаний приведены в таблице.

$r_{\text{Cl-H}}, \text{Å}$	$r_{\text{H-H}}, \text{Å}$	$\omega_1, \text{см}^{-1}$	$\omega_2, \text{см}^{-1}$	$\omega_3, \text{см}^{-1}$	$\omega_4, \text{см}^{-1}$
1.401	0.990	1520i	581	581	1358

Высота потенциального барьера  $\Delta E_0$  (отсчитанная от нулевых колебательных уровней) составляет 5620 кал/моль.

В молекуле  $\text{H}_2$  межъядерное расстояние  $0.747 \text{ \AA}$ , волновое число колебания  $4379 \text{ см}^{-1}$ .

Решение. Выполним расчет для температуры  $1000 \text{ К}$ . Поступательные суммы по состояниям определяются формулой

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3},$$

где  $k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$  – постоянная Больцмана,  $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$  – постоянная Планка,  $m$  – масса частицы в кг. Массы реагентов и активированного комплекса

$$m_{\text{Cl}} = 35.45 \times 10^{-3} / 6.022 \times 10^{23} = 5.89 \times 10^{-26} \text{ кг},$$

$$m_{\text{H}_2} = 2.016 \times 10^{-3} / 6.022 \times 10^{23} = 3.35 \times 10^{-27} \text{ кг},$$

$$m_{\text{ClHH}} = 37.466 \times 10^{-3} / 6.022 \times 10^{23} = 6.22 \times 10^{-26} \text{ кг}.$$

Отсюда получаем значения поступательных сумм при  $1000 \text{ К}$ :

$$Q_{\text{пост Cl}} = 1.25 \times 10^{33} \text{ молек/м}^3, \quad Q_{\text{пост H}_2} = 1.70 \times 10^{31} \text{ молек/м}^3,$$

$$Q_{\text{пост ClHH}} = 1.36 \times 10^{33} \text{ молек/м}^3.$$

Молекула  $\text{H}_2$  и активированный комплекс  $\text{ClHH}$  имеют линейное строение, и их вращательные суммы по состояниям рассчитывают с помощью соотношения

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2},$$

где  $\sigma$  – число симметрии,  $I$  – момент инерции линейной молекулы или комплекса.

Момент инерции двухатомной молекулы

$$I = \mu r^2,$$

где  $\mu$  – приведенная масса. Для молекулы водорода  $\mu_{\text{H}_2} = m_{\text{H}_2}/2$ , момент инерции

$$I_{\text{H}_2} = (m_{\text{H}_2}/2) \cdot (r_{\text{H-H}})^2 = (3.35 \times 10^{-27}/2) \cdot (0.747 \times 10^{-10})^2 = 4.67 \times 10^{-48} \text{ кг м}^2.$$

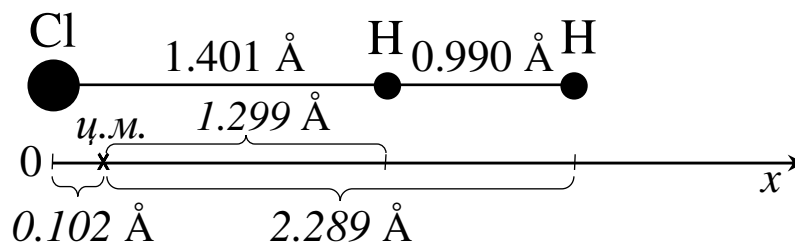
Вычисляем вращательную сумму молекулы водорода при  $1000 \text{ К}$  (с учетом  $\sigma_{\text{H}_2} = 2$ ):

$$Q_{\text{вр H}_2} = 11.60.$$

Момент инерции трехатомного активированного комплекса

$$I_{\text{ClHH}} = m_{\text{Cl}} r_1^2 + m_{\text{H}} r_2^2 + m_{\text{H}} r_3^2,$$

где  $r_1, r_2, r_3$  – расстояния от соответствующих атомов до центра масс комплекса. Для нахождения расстояний, рассмотрим геометрическую схему активированного комплекса.



Координату центра масс определим по формуле

$$x_{\text{ЦМ}} = \frac{\sum_{i=1}^3 m_i x_i}{\sum_{i=1}^3 m_i} = \frac{m_{\text{Cl}} x_{\text{Cl}} + m_{\text{H}} x_{\text{H}(1)} + m_{\text{H}} x_{\text{H}(2)}}{m_{\text{Cl}} + m_{\text{H}} + m_{\text{H}}} =$$

$$= \frac{0 + 1.008 \cdot 1.401 + 1.008 \cdot (1.401 + 0.990)}{35.45 + 1.008 + 1.008} = 0.102 \text{ \AA}.$$

Расстояния от центра масс до атомов найдем очевидным образом с помощью схемы. Момент инерции активированного комплекса

$$I_{\text{ClHH}} =$$

$$= (35.45 \cdot 0.102^2 + 1.008 \cdot 1.299^2 + 1.008 \cdot 2.289^2) \cdot (10^{-3} / 6.022 \times 10^{23}) \cdot 10^{-20} =$$

$$= 1.22 \times 10^{-46} \text{ кг м}^2.$$

Теперь мы можем рассчитать вращательную сумму активированного комплекса при 1000 К (его число симметрии  $\sigma_{\text{ClHH}} = 1$ ):

$$Q_{\text{вр ClHH}} = 303.$$

Для колебательной суммы по состояниям, отвечающей одному колебанию, справедливо уравнение

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)},$$

где  $\omega$  – волновое число колебаний. Его всегда выражают в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ), и поэтому множитель перед  $\omega$ , скорость света  $c$ , имеет размерность  $\text{см}/\text{с}$ :  $c = 2.998 \times 10^{10} \text{ см}/\text{с}$ . При расчете колебательной суммы, удобно предварительно определить значение комплекса постоянных  $hc/k = 1.439 \text{ см} \cdot \text{К}$ .

В молекуле  $\text{H}_2$  имеется только одно колебание, его сумма по состояниям при 1000 К

$$q_{\text{кол H}_2} = 1.002.$$

Можно отметить, что для этого колебания практически выполняется низкотемпературное приближение ( $hc\omega/k = 6300 \text{ К} \gg T = 1000 \text{ К}$ ), и

как следствие  $q_{\text{кол } H_2} \approx 1$ .

Для активированного комплекса частота колебания вдоль координаты реакции всегда является чисто мнимой величиной. Это колебание не учитывается при расчете общей суммы по состояниям АК, поскольку выражение суммы для движения вдоль координаты реакции уже использовано в явном виде при выводе основного уравнения ТАК (9). Другими словами, активированный комплекс имеет на одно колебание меньше, чем обычная молекула. В линейном комплексе СИНН число колебаний равно  $3 \cdot 3 - 6 = 3$ . Рассчитываем колебательные суммы при 1000 К для этих трех колебаний:

$$q_{\text{кол } 2 \text{ СИНН}} = 1.765, \quad q_{\text{кол } 3 \text{ СИНН}} = 1.765, \quad q_{\text{кол } 4 \text{ СИНН}} = 1.165.$$

При определении электронных сумм реагентов, будем учитывать только их основные электронные состояния; тогда  $Q_{\text{эл } Cl} = g_{0 \text{ Cl}} = 4$ ,  $Q_{\text{эл } H_2} = g_{0 \text{ H}_2} = 1$ . В данной задаче для поверхности потенциальной энергии кратность электронного вырождения  $g^* = 2$ :  $Q_{\text{эл } \text{СИНН}} = g^* = 2$ . Таким образом, отношение электронных сумм по состояниям активированного комплекса и реагентов (Truhlar 1972)

$$\frac{Q_{\text{эл } \text{СИНН}}}{Q_{\text{эл } Cl} Q_{\text{эл } H_2}} = \frac{g^*}{g_{0 \text{ Cl}} g_{0 \text{ H}_2}} = \frac{2}{4 \cdot 1} = \frac{1}{2}.$$

Подставляем полученные результаты в основное уравнение ТАК (11) и получаем значение константы скорости реакции  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$  при 1000 К:

$$\begin{aligned} k &= \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{СИНН}}^*}{Q_{Cl} Q_{H_2}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \\ &= \frac{kT}{h} \frac{1}{2} \frac{Q_{\text{пост } \text{СИНН}} Q_{\text{вр } \text{СИНН}} q_{\text{кол } 2 \text{ СИНН}} q_{\text{кол } 3 \text{ СИНН}} q_{\text{кол } 4 \text{ СИНН}}}{Q_{\text{пост } Cl} Q_{\text{пост } H_2} Q_{\text{вр } H_2} q_{\text{кол } H_2}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \\ &= \frac{kT}{h} \frac{1.36 \times 10^{33} \cdot 303 \cdot 1.765 \cdot 1.765 \cdot 1.165}{2 \cdot 1.25 \times 10^{33} \cdot 1.70 \times 10^{31} \cdot 11.60 \cdot 1.002} e^{-\frac{5620 \cdot 4.184 \text{ Дж/моль}}{RT}} = \\ &= 3.73 \times 10^{-18} \text{ м}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1} = 3.73 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Аналогично вычисляем константу при других температурах в интервале 200 – 3000 К. Сравнение расчетной температурной зависимости константы скорости и экспериментальных данных представлено на рис. 9. Видно, что результаты расчета по ТАК согласуются с экспериментальными значениями и уточняют их. ■

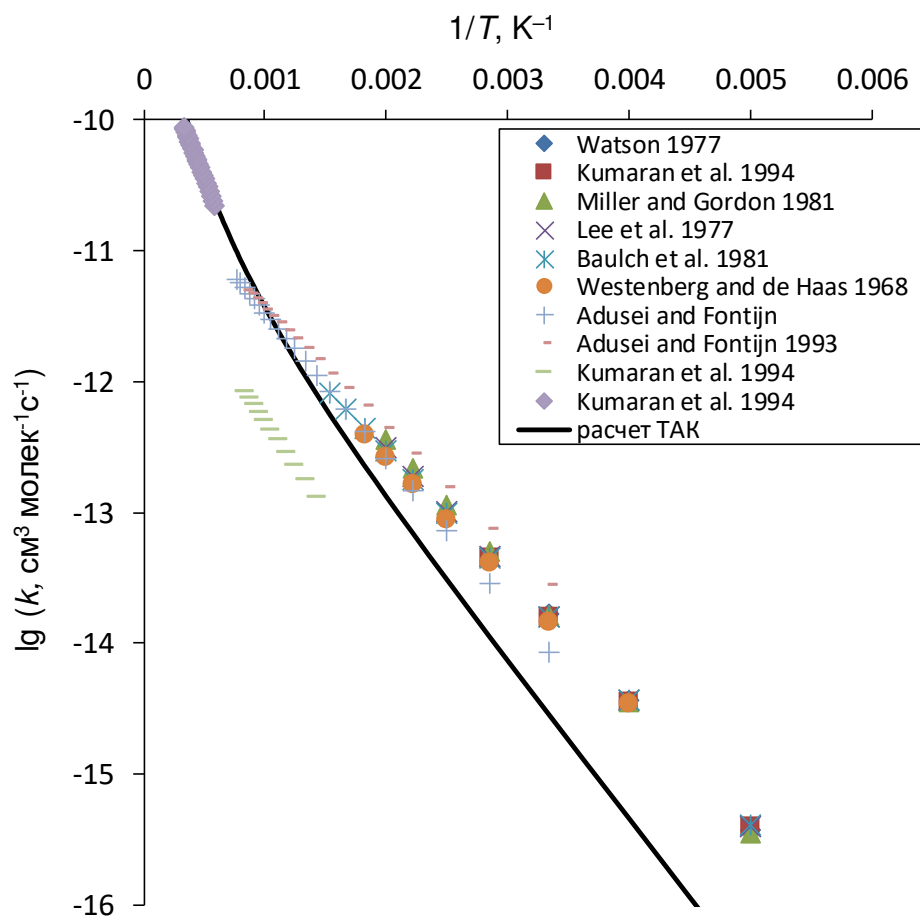


Рис. 9. Значения константы скорости реакции  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ , рассчитанные с помощью ТАК, в сравнении с экспериментальными данными из литературы

**Задача.** Связь между Аррениусовой энергией активации  $E_A$  и высотой потенциального барьера  $\Delta E$

Условие. Получите соотношение между Аррениусовой энергией активации  $E_A$  и высотой потенциального барьера  $\Delta E$  в теории активированного комплекса для бимолекулярной реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow$  продукты.

Решение. Представим суммы по состояниям в основном уравнении ТАК таким образом, что в одном сомножителе находится температура в степени, с которой она входит в выражение суммы, а другой сомножитель (обозначим его const) включает все остальные величины, не зависящие от температуры.

Поступательные суммы по состояниям активированного комплекса и реагентов

$$Q_{\text{пост АК}} = \frac{(2\pi m_{\text{АК}} k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} = \text{const} \cdot T^{3/2},$$

$$Q_{\text{норм } A} Q_{\text{норм } B} = \frac{(2\pi m_A k)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi m_B k)^{3/2}}{h^3} (T^{3/2})^2 = \text{const} \cdot T^3.$$

Вращательная сумма по состояниям активированного комплекса пропорциональна  $T^1$ , если АК линейный, и пропорциональна  $T^{3/2}$  при нелинейном АК. Представим её в виде

$$Q_{\text{вр } АК} = \text{const} \cdot T^{r^*/2},$$

где  $r^*$  – число вращательных координат (вращательных степеней свободы) в комплексе. Если он линейный  $r^* = 2$ , если нелинейный  $r^* = 3$ .

Температурную зависимость вращательных сумм по состояниям молекул реагентов запишем как

$$Q_{\text{вр } A} Q_{\text{вр } B} = \text{const} \cdot T^{r/2},$$

где  $r$  – сумма числа вращательных координат (степеней свободы) молекул А и В. Число  $r$  может принимать следующие значения:

А + В	$r$
Атом + атом	0
Атом + линейная молекула	2
Атом + нелинейная молекула	3
Линейная молекула + линейная молекула	4
Линейная молекула + нелинейная молекула	5
Нелинейная молекула + нелинейная молекула	6

Для колебательных сумм подобное представление температурной зависимости в общем случае невозможно. Поэтому решим задачу для двух предельных случаев: низко- и высокотемпературное приближение для колебательных сумм.

А) *Низкотемпературное приближение для колебательных сумм,*

$T \ll hv/k$ . В этом случае показатель экспоненты выражении суммы

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hv}{kT})}$$

является очень большим отрицательным числом,

$$\exp(-hv/kT) \rightarrow \exp(-\infty) = 0,$$

и поэтому

$$q_{\text{кол}} \rightarrow 1.$$

Таким образом, в низкотемпературном приближении все колебательные суммы можно принять равными единице. Температурная зависимость константы скорости имеет вид

$$k = \text{const} \cdot T \frac{T^{3/2} T^{r^*/2}}{T^3 T^{r/2}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \\ = \text{const} \cdot T^{\frac{r^*-r-1}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

Логарифм константы представляется равенством

$$\ln k = \ln \text{const} + \frac{r^*-r-1}{2} \ln T - \frac{\Delta E}{RT}. \quad (13)$$

Согласно определению ИЮПАК, энергия активации вычисляется из экспериментальной зависимости константы скорости от температуры по формуле

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}.$$

Подставим в неё равенство (13) и получим соотношение между энергией активации и высотой потенциального барьера в низкотемпературном приближении для колебательных сумм:

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left( \frac{r^*-r-1}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta E}{RT^2} \right) = \\ = \frac{r^*-r-1}{2} \cdot RT + \Delta E. \quad (14)$$

Как правило, колебательные суммы невелики, и низкотемпературное приближение действительно представляет их адекватную оценку, особенно при невысоких температурах. Таким образом, формула (14) справедлива для многих реакций, если температуры не очень большие.

Для большинства реакций множитель  $(r^* - r - 1)/2$  является отрицательным, и поэтому  $E_A < \Delta E$ . Например, для бимолекулярной реакции между нелинейными молекулами  $r^* = 3$ ,  $r = 6$ , и  $E_A = \Delta E - 2RT$ .

Б) *Высокотемпературное приближение для колебательных сумм*,  $T \gg h\nu/k$ . Показатель экспоненты в выражении суммы

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

является очень малым числом, и справедливо разложение экспоненты в ряд в окрестности нуля

$$\exp(-hv/kT) \cong 1 - hv/kT.$$

Тогда выражение колебательной суммы примет вид

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hv}{kT})} \cong \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{hv}{kT}\right)} = \frac{kT}{hv}.$$

То есть в высокотемпературном приближении сумма по состояниям одного колебания прямо пропорциональна температуре. Обозначим  $s^*$  – число колебаний в активированном комплексе,  $s$  – суммарное число колебаний в молекулах реагентов А и В. Тогда температурные зависимости колебательных сумм комплекса и реагентов можно записать следующим образом:

$$Q_{\text{кол АК}} = \text{const} \cdot T^{s^*}, \quad Q_{\text{кол А}} Q_{\text{кол В}} = \text{const} \cdot T^s.$$

Температурная зависимость константы скорости примет вид

$$k = \text{const} \cdot T \frac{T^{3/2} T^{r^*/2} T^{s^*}}{T^3 T^{r/2} T^s} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \text{const} \cdot T^{\left(\frac{r^* - r - 1}{2} + s^* - s\right)} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (15)$$

Выполним дальнейшие преобразования (15), для чего запишем равенство числа механических степеней свободы молекул реагентов и активированного комплекса:

Молекулы А + В			Активированный комплекс			
Поступательные степени свободы	Вращательные степени свободы	Колебательные степени свободы	Поступательные степени свободы	Степень свободы движения вдоль координаты	Вращательные степени свободы	Колебательные степени свободы
6	+ r	+ s	= 3	+ 1	+ r*	+ s*

(16)

Действительно, и реагенты, и комплекс состоят из одного и того же числа  $N$  атомов, и поэтому требуют для своего описания одинаковое количество  $3N$  координат (имеют  $3N$  механических степеней свободы).

Из (16) следует, что

$$s^* - s = r - r^* + 2.$$

Тогда зависимость (15) преобразуется в соотношение

$$k = \text{const} \cdot T^{\frac{r-r^*+3}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

и логарифм константы представляется выражением

$$\ln k = \ln \text{const} + \frac{r-r^*+3}{2} \ln T - \frac{\Delta E}{RT}.$$

Отсюда вытекает связь между энергией активацией и высотой барьера в высокотемпературном приближении для колебательных сумм:

$$\begin{aligned} E_A &= RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \\ &= RT^2 \left( \frac{r-r^*+3}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta E}{RT^2} \right) = \\ &= \frac{r-r^*+3}{2} \cdot RT + \Delta E. \end{aligned}$$

Следует отметить, что при температурах, характерных для протекания большинства химических реакций, высокотемпературное приближение для всех колебаний практически никогда не выполняется. Оно может иметь место лишь для некоторых колебаний с низкой частотой.

*Замечание.* Нетрудно увидеть, что если температурная зависимость константы скорости имеет вид

$$k = \text{const} \cdot T^n e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

то для Аррениусовой энергии активации справедливо выражение

$$E_A = \Delta E + nRT.$$

Действительно,

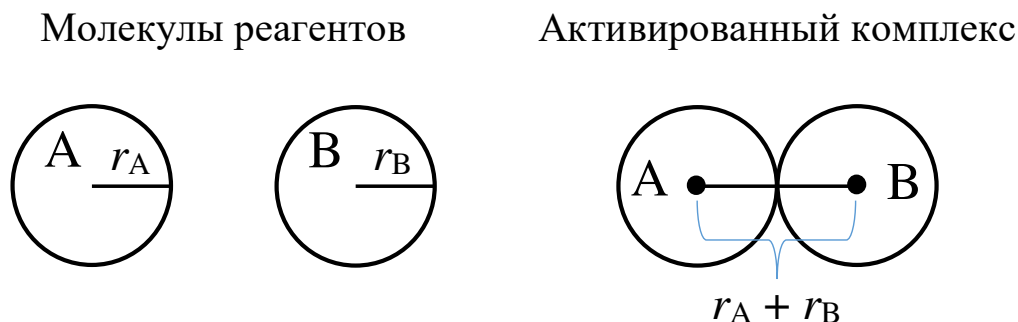
$$\begin{aligned} E_A &= RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left( \ln \text{const} + \ln T^n - \frac{\Delta E}{RT} \right) = RT^2 \left( \frac{n}{T} + \frac{\Delta E}{RT^2} \right) = \\ &= nRT + \Delta E. \blacksquare \end{aligned}$$

**Задача.** Константа скорости реакции между двумя бесструктурными частицами в теории активированного комплекса

Условие. Получите выражение константы скорости бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow$  продукты согласно теории активированного комплекса, при допущениях о динамике реакции, принятых в теории активных соударений.

Решение. В теории активных соударений реагирующие молекулы рассматриваются как жесткие шары с радиусами  $r_A$  и  $r_B$ , не имеющее

внутренней структуры. Примем тождественность высоты потенциального барьера ТАК и пороговой энергии ТАС,  $\Delta E = \varepsilon$ , и следующее строение активированного комплекса.



Момент инерции активированного комплекса

$$I_{AK} = \mu_{AB}(r_A + r_B)^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (r_A + r_B)^2;$$

число симметрии равно единице.

В рассматриваемой модели молекулы реагентов имеют только по три поступательных степени свободы. Активированный комплекс обладает линейной симметрией и поэтому имеет три поступательных и две вращательных степени свободы. Суммы по состояниям:

$$Q_A Q_B = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} Q_{AK}^* &= \frac{(2\pi(m_A + m_B)kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_{AK} kT}{h^2} = \\ &= \frac{(2\pi(m_A + m_B)kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) (r_A + r_B)^2 kT}{h^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Константа скорости реакции:

$$\begin{aligned} k &= \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \\ &= \frac{kT}{h} \frac{(2\pi(m_A + m_B)kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) (r_A + r_B)^2 kT}{h^2} \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}} = \\ &= (8\pi kT)^{1/2} \left( \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)}} \pi (r_A + r_B)^2 e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} = \\
 &= \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (19)
 \end{aligned}$$

В последнем равенстве обозначено

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} - \text{приведенная масса молекул А и В,}$$

$$\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 - \text{сечение соударения жестких сфер А и В.}$$

Выражение константы скорости (19) идентично основному уравнению теории активных соударений. Таким образом, результаты теории активных соударений являются частным случаем теории активированного комплекса, который имеет место при рассмотрении молекул реагентов как жестких шаров, не обладающих внутренней структурой. ■

### **Задача. Оценка стерического фактора теории активных соударений с помощью теории активированного комплекса**

Условие. Оцените стерический фактор бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow \text{продукты}$  на основе теории активированного комплекса.

Решение. В теории активных соударений для бимолекулярной реакции между А и В принята модель активных упругих соударений жестких шаров. Факторы, не учтенные в этой модели, принимаются во внимание с помощью эмпирического поправочного множителя – стерического фактора  $P$ , так что исправленная формула константы скорости в ТАС имеет вид

$$k = P \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (20)$$

Теория активированного комплекса позволяет определить неучтенные факторы путем рассмотрения действительного строения молекул реагентов и активированного комплекса. Молекулы реагентов обладают внутренней структурой, и поэтому по сравнению с выражением (17) их суммы по состояниям имеют дополнительные сомножители – вращательные и колебательные суммы по состояниям молекул А и В:

$$Q_A Q_B = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{вр A} Q_{вр B} Q_{кол A} Q_{кол B}.$$

Рассмотрим вращательную сумму молекулы А. В зависимости от её линейности или нелинейности, полная вращательная сумма является произведением двух или трех сомножителей – одномерных вращательных сумм:

$$Q_{вр A} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} = \left( \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right)^{1/2} = q_{вр}^2$$

произведение двух одномерных  
вращательных сумм в линейной молекуле

$$Q_{вр A} = \frac{\pi^{1/6}}{\sigma^{1/3}} \left( \frac{8\pi^2 I_1 kT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{\pi^{1/6}}{\sigma^{1/3}} \left( \frac{8\pi^2 I_2 kT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{\pi^{1/6}}{\sigma^{1/3}} \left( \frac{8\pi^2 I_3 kT}{h^2} \right)^{1/2} = q_{вр}^3$$

произведение трех одномерных вращательных  
сумм в нелинейной молекуле

Примем допущение о том, что одномерные вращательные суммы любых молекул являются одинаковыми и равны  $q_{вр}$ . Это равносильно утверждению о равенстве главных моментов инерции во всех молекулах. Тогда произведение вращательных сумм реагентов может быть представлено равенством

$$Q_{вр A} Q_{вр B} = q_{вр}^r, \quad (21)$$

где  $r$  – сумма числа вращательных степеней свободы молекул А и В.

В сумме по состояниям активированного комплекса (18) уже были учтены две вращательные степени свободы комплекса из двух шаров А и В, поэтому полная вращательная сумма

$$Q_{вр АК} = \frac{8\pi^2 \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) (r_A + r_B)^2 kT}{h^2} q_{вр}^{r^*-2}, \quad (22)$$

где  $r^*$  – число вращательных степеней свободы активированного комплекса.

Аналогично будем считать, что одномерные колебательные суммы во всех молекулах одинаковы и равны  $q_{кол}$ , что предполагает равенство частот любых колебаний во всех молекулах. Тогда колебательные суммы реагентов и активированного комплекса

$$Q_{\text{кол } A} Q_{\text{кол } B} = q_{\text{кол}}^s, \quad Q_{\text{кол } AK} = q_{\text{кол}}^{s^*}, \quad (23)$$

где  $s^*$  – число колебаний в активированном комплексе,  $s$  – суммарное число колебаний в молекулах реагентов А и В.

Следует отметить, что допущения о равенстве всех одномерных вращательных и колебательных сумм величинам соответственно  $q_{\text{вр}}$  и  $q_{\text{кол}}$  является довольно грубым. В рамках этого допущения речь может идти лишь о полуколичественной оценке стерического фактора.

Запишем константу скорости реакции между А и В с использованием выражений вращательных и колебательных сумм по состояниям реагентов и активированного комплекса (21 - 23) и выполним алгебраические преобразования, аналогичные сделанным при выводе (19). В результате получим

$$\begin{aligned} k &= \frac{q_{\text{вр}}^{r^*-2}}{q_{\text{вр}}^r} \frac{q_{\text{кол}}^{s^*}}{q_{\text{кол}}^s} \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \\ &= \frac{q_{\text{кол}}^{s^*-s}}{q_{\text{вр}}^{r-r^*+2}} \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \\ &= \left(\frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вр}}}\right)^{r-r^*+2} \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь учтено равенство (16) числа механических степеней свободы молекул реагентов и активированного комплекса:

$$6 + s + r = 4 + s^* + r^* \quad \Rightarrow \quad s^* - s = r - r^* + 2.$$

По сравнению с уравнением (19), соотношение (24) содержит дополнительный множитель  $\left(q_{\text{кол}}/q_{\text{вр}}\right)^{r-r^*+2}$ . Сравнение (20) и (24) показывает, что этот множитель и представляет собой стерический фактор:

$$P = \left(\frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вр}}}\right)^{r-r^*+2}. \quad (25)$$

Оказывается, что формула (25) позволяет выполнить вполне удовлетворительную оценку стерического фактора по порядку величины. Дело в том, для большинства молекул отношение одномерных колебательных и вращательных сумм находится в диапазоне от одной десятой до одной сотой:

$$q_{\text{кол}}/q_{\text{вр}} = 1/10 - 1/100.$$

На основании этого можно оценить диапазоны значений стерического фактора для различных типов реакций.

ТИП РЕАКЦИИ	$r$	$r^*$	$P$
Атом + атом	0	2	1
Атом + линейная молекула; нелинейный АК	2	3	$10^{-1} - 10^{-2}$
Атом + линейная молекула; линейный АК	2	2	$10^{-2} - 10^{-4}$
Атом + нелинейная молекула	3	3	$10^{-2} - 10^{-4}$
Линейная молекула + линейная молекула; нелинейный АК	4	3	$10^{-3} - 10^{-6}$
Линейная молекула + линейная молекула; линейный АК	4	2	$10^{-4} - 10^{-8}$
Линейная молекула + нелинейная молекула	5	3	$10^{-4} - 10^{-8}$
Нелинейная молекула + нелинейная молекула	6	3	$10^{-5} - 10^{-10}$

Действительно, значения стерического фактора для большинства реакций между нелинейными молекулами находятся в интервале  $10^{-5} - 10^{-10}$ . ■

## 4. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

### 4.1. СХЕМА ЛИНДЕМАНА

Мономолекулярные реакции - это простые химические реакции, в которых химическому превращению в элементарном акте подвергается только одна молекула (свободный радикал, ион и т.п.). Например, это реакции распада и изомеризации молекул. Часто мономолекулярные реакции, особенно распад молекулы на два фрагмента, являются начальными стадиями сложных химических реакций.

После того, как химики достоверно убедились, что мономолекулярные реакции существуют, сразу же возникла проблема теоретической интерпретации их кинетических особенностей. Важнейшим являлся вопрос об источнике энергии для активации: каким образом молекула исходного вещества приобретает энергию, необходимую для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер и превратиться в продукты, тем более, что мономолекулярные реакции, как правило, эндотермичны?

Другие характерные особенности мономолекулярных реакций:

- Кинетический порядок мономолекулярных реакций зависит от давления. При высоких давлениях реакция имеет, как и следовало ожидать, первый порядок. Однако при снижении давления порядок начинает увеличиваться, и становится равным двум при достаточно низких давлениях.
- Наблюдаемая константа скорости мономолекулярной реакции  $k_{\text{моно}}$  зависит от давления и увеличивается с ростом общего давления в системе. В частности, добавление инертного газа, не участвующего в химическом превращении, приводит к увеличению наблюдаемой константы.
- Для большинства мономолекулярных реакций, значение предэкспоненциального множителя  $A_{\infty}$  в выражении константы в пределе высоких давлений,  $k_{\infty} = A_{\infty} \exp(-E_{\infty}/RT)$ , находится в ограниченном диапазоне  $A_{\infty} = 10^{12} - 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , среднее значение  $A_{\infty} = 10^{13.5} \text{ с}^{-1}$ .

Общая схема (упрощенный механизм) мономолекулярной реакции  $A \rightarrow P$ , которая правильно отражает природу таких процессов, разработана в 1921 – 1922. Это *схема Линдемана (Lindemann mechanism)*, состоящая из следующих стадий:





Схема Линдемана объясняет (по крайней мере, на качественном уровне) все особенности мономолекулярных реакций. Активация молекул исходного вещества А (приобретение ими избыточной энергии, достаточной для преодоления активационного барьера) происходит за счет передачи энергии при соударениях (ударная, или термическая активация). Стадия (1) описывает процесс соударения молекулы А с любыми другими частицами (все они обозначены М). В результате образуется высокоэнергетическая *активная молекула* А\*, способная к химическому превращению по реакции (2). В то же время, если активная молекула А\* столкнется с любой другой частицей М, то она сразу потеряет свою избыточную энергию и активность, и превратится в «обычную» молекулу А (ударная дезактивация, стадия (-1)).

Получим выражение скорости мономолекулярной реакции. По условию, промежуточная частица А\* обладает очень высокой химической активностью, и поэтому для неё справедливо приближение квазистационарности: скорость образования А\* равна скорости её расходования:

$$k_1[A][M] = k_{-1}[A^*][M] + k_2[A^*].$$

Отсюда имеем

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}. \quad (1)$$

Скорость мономолекулярной реакции равна скорости расходования исходного вещества или образования продукта:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*].$$

Исключая концентрацию интермедиата А\* с помощью (1), получаем выражение скорости

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} [A] = k_{mono}[A], \quad (2)$$

где

$$k_{mono} = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (3)$$

– наблюдаемая константа скорости мономолекулярной реакции.

В том случае, когда частица М – это то же самое, что А (одна молекула А подвергается химическому превращению, а другая передает энергию при столкновении), схема Линдемана имеет вид



Выражения скорости и константы скорости следующие:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{A}]^2}{k_{-1} [\text{A}] + k_2}, \quad (4)$$

$$k_{\text{mono}} = \frac{k_2 k_1 [\text{A}]}{k_{-1} [\text{A}] + k_2}. \quad (5)$$

Соотношения (2-5) показывают, что наблюдаемая константа скорости мономолекулярной реакции зависит от давления, и предсказывают изменение кинетического порядка реакции в зависимости от давления. В первом приближении, концентрация частиц М определяется исходя из общего давления в системе, с помощью уравнения состояния идеального газа:  $[\text{M}] = p_{\Sigma} / RT$ . Таким образом, величина  $[\text{M}]$  прямо пропорциональна давлению  $p_{\Sigma}$  при  $T = \text{const}$ . Рассмотрим выражения (2-5) в случаях высоких и низких давлений.

При высоких давлениях (условно,  $p_{\Sigma} \rightarrow \infty$ ,  $[\text{M}] \rightarrow \infty$  или  $[\text{A}] \rightarrow \infty$ ) в знаменателях (2-5) можно пренебречь слагаемым  $k_2$  по сравнению с  $k_{-1}[\text{M}]$  или  $k_{-1}[\text{A}]$ . В результате получим

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} \simeq \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{A}], \quad (6)$$

Таким образом, при высоких давлениях мономолекулярная реакция имеет первый порядок. Наблюдаемая константа скорости в пределе высоких давлений определяется выражением (6) и обозначается  $k_{\infty}$ ,

$$k_{\infty} \equiv \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}. \quad (7)$$

При низких давлениях (условно,  $p_{\Sigma} \rightarrow 0$ ,  $[\text{M}] \rightarrow 0$  или  $[\text{A}] \rightarrow 0$ ) в знаменателях (2-5) слагаемые  $k_{-1}[\text{M}]$  или  $k_{-1}[\text{A}]$  становятся пренебрежимо малыми по сравнению с  $k_2$ . Выражения скорости примут вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[M][A], \quad \text{или} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2.$$

Видно, что при низких давлениях, мономолекулярная реакция имеет суммарный второй порядок, причем её скорость равна скорости стадии активации  $I$  – скорости передачи энергии при соударениях. Наблюдаемая константа скорости (второго порядка) в пределе низких давлений обозначается  $k_0$ ,

$$k_0 \equiv k_1. \quad (8)$$

С учетом определений (7-8) для констант  $k_0$  и  $k_\infty$ , общие выражения константы скорости мономолекулярной реакции (3) или (5) можно записать в виде

$$k_{mono} = \frac{k_0[M]k_\infty}{k_0[M] + k_\infty}, \quad (9)$$

$$(\text{или } k_{mono} = \frac{k_0[A]k_\infty}{k_0[A] + k_\infty}).$$

Согласно (9), зависимость  $k_{mono}$  от давления определяется двумя параметрами,  $k_0$  и  $k_\infty$ , которые зависят только от температуры и природы реагентов.

Результаты, полученные на основе схемы Линдемана, дают объяснение основных кинетических особенностей мономолекулярных реакций. Так, они описывают природу активации молекул исходного вещества, и объясняют зависимость кинетического порядка и константы скорости мономолекулярной реакции от давления в системе. Следует однако отметить, что это объяснение оказывается лишь качественным, а на количественном уровне возникают значительные противоречия с экспериментальными данными. Далее мы рассмотрим этот вопрос более подробно.

Как известно, константа скорости мономолекулярной реакции зависит от давления. Основной задачей теории мономолекулярных реакций является количественное описание этой зависимости. В *простой теории Линдемана*, константа скорости стадии активации  $I$  вычисляется согласно теории активных соударений,

$$k_1 = z_{AM} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right), \quad (10)$$

где  $z_{AM}$  – фактор (частота) всех соударений молекул А и М,  $\exp(-\varepsilon/RT)$  –

доля активных соударений. При этом вводить стерический фактор не требуется. Действительно, согласно простой теории, стадия активация представляет собой передачу поступательной энергии, причем эффективность этого процесса зависит только от величины самой энергии. Общая частота соударений  $A + M$  определяется выражением

$$z_{AM} = \sigma_{AM} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AM}}}, \quad (11)$$

где  $\mu_{AM}$  – приведенная масса,  $\sigma_{AM}$  – сечение соударения частиц  $A$  и  $M$ .

Константа скорости стадии дезактивации  $-I$  представляется равенством

$$k_{-1} = z_{AM}, \quad (12)$$

то есть, дезактивация происходит при любом столкновении активной молекулы  $A^*$ . Константа скорости стадии (2) химического превращения в теории Линдемана не рассчитывается; принимается, что  $k_2$  не зависит от энергии активной молекулы.

Объединяя равенства (7, 10-12), получим выражение константы  $k_\infty$ ,

$$k_\infty = k_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right). \quad (13)$$

С помощью выражения (13) можно найти пороговую энергию  $\varepsilon_0$  из экспериментальной зависимости константы  $k_\infty$  от температуры. Это позволяет рассчитать константу скорости стадии активации  $I$  по формуле (10). Однако при этом теоретические оценки скорости стадии  $I$  оказываются **намного (на порядки) меньше** тех значений, которые наблюдаются в эксперименте.

Таким образом, простая теория Линдемана совершенно непригодна для количественного описания кинетики мономолекулярных реакций, поскольку предсказывает чрезвычайно заниженные значения скорости активации. Причина состоит в том, что активация может происходить не только при передаче поступательной энергии при соударениях, но и за счет энергии внутренних степеней свободы молекулы. Тем не менее, все последующие теории мономолекулярных реакций основаны именно на схеме Линдемана, и являются её развитием.

## 4.2. ПОПРАВКА ХИНШЕЛЬВУДА

В 1928 году Хиншельвуд предложил первую модификацию теории Линдемана, позволяющую приближенно учесть вклад внутренних степеней свободы молекулы в активацию (*теория Линдемана – Хиншельвуда*). Она основана на том, что энергия сталкивающихся молекул упрощенно представляется как сумма *квадратичных членов* – слагаемых, пропорциональных квадрату скорости или квадрату координаты.

Как известно, в теории активных соударений задача о взаимодействии двух молекул – жестких сфер А и М, сводится к равносильной задаче о соударении движущейся материальной точки А и неподвижной частицы – мишени М, причем радиус мишени равен  $r_A + r_M$ . При таком подходе, вся энергия соударения приписывается точечной частице А. Взаимное движение двух частиц в системе центра масс всегда происходит в плоскости и описывается двумя координатами, и поэтому поступательная (кинетическая) энергия точки А (кинетическая энергия относительного движения А и М) определяется равенством

$$E = \frac{\mu_{AM} v_x^2}{2} + \frac{\mu_{AM} v_y^2}{2},$$

где  $x$  и  $y$  – координаты на плоскости,  $\mu_{AM}$  – приведенная масса частиц А и М. Выражение кинетической энергии содержит два слагаемых с квадратами скорости, то есть представляется **двумя квадратичными членами**. В простой теории Линдемана принимается, что активация происходит путем передачи при соударении именно кинетической энергии, и в рамках принятой картины соударений, энергия молекулы А является суммой только двух квадратичных членов.

В теории Линдемана – Хиншельвуда учитывается, что активации может осуществляться еще и за счет внутренней энергии молекулы. Применяется следующая упрощенная модель: считают, что внутренняя энергия молекулы является суммой энергий независимых гармонических колебаний, описываемых классической механикой, причем между колебаниями энергия свободно перераспределяется. Энергия одного колебания всегда является суммой **двух квадратичных членов**: она содержит слагаемое с квадратом координаты и слагаемое с квадратом скорости. Пример из механики: в простейшем случае колебаний точечной закрепленной массы  $m$  энергия равна

$$E = \frac{kx^2}{2} + \frac{mv_x^2}{2},$$

где  $k$  – силовая постоянная. В более сложных случаях выражение энергии одномерного колебания также имеет два квадратичных члена.

В статистической механике показано, что если энергия молекулы  $A$  является суммой  $2s$  квадратичных членов ( $s = 1, 2, 3, 4 \dots$ ), то долю активных молекул  $A^*$  (молекул с энергией, большей порогового значения  $\varepsilon$ ), можно оценить по формуле

$$\frac{n_{A^*}}{n_A} = \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\varepsilon}{RT} \right)^{s-1} \exp\left( -\frac{\varepsilon}{RT} \right). \quad (14)$$

В простой теории Линдемана  $s = 1$  (в выражении энергии два квадратичных члена, отвечающие поступательному движению  $A$  на плоскости). Поэтому доля активных молекул  $A$  равна

$$\frac{n_{A^*}}{n_A} \approx \exp\left( -\frac{\varepsilon}{RT} \right),$$

а константа скорости активации, равная фактору (частоте) активных соударений, определяется выражением (10).

В теории Линдемана – Хиншельвуда отыскивают исправленное выражение для константы скорости стадии активации  $1) A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M$ ; константы стадий дезактивации  $-1$  и химического превращения  $2$  остаются такими же, как в простой теории. Энергию «точечной» молекулы  $A$  (энергию сталкивающихся молекул  $A$  и  $M$ ) представляют в виде суммы  $2s$  квадратичных членов – то есть выражение энергии включает  $2s$  слагаемых, каждое из которых пропорционально квадрату скорости или квадрату координаты. Это отвечает тому, что энергия молекулы  $A$  есть сумма энергий  $(s - 1)$  независимых гармонических колебаний (на каждое колебание приходится два квадратичных члена); еще два квадратичных члена соответствуют кинетической энергии соударения  $A$  и  $M$ . Тогда доля активных молекул представляется соотношением (14), а константа скорости стадии активации равна

$$k_1 = z_{AM} \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\varepsilon}{RT} \right)^{s-1} \exp\left( -\frac{\varepsilon}{RT} \right). \quad (15)$$

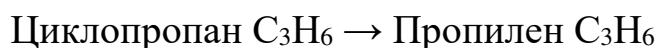
Множитель в выражении (15), дополнительный по сравнению с равенством (10), называется *поправкой Хиншельвуда*:

$$\text{ПОПРАВКА ХИНШЕЛЬВУДА} \equiv \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\varepsilon}{RT} \right)^{s-1}.$$

При всех значениях  $s > 1$  величина поправки Хиншельвуда существенно превышает единицу; таким образом, её учет приводит к увеличению теоретической константы скорости активации.

Важно отметить, что теория Линдемана – Хиншельвуда не предсказывает конкретное значение  $s$  для данной реакции. Величину  $s$  определяют перебором возможных значений  $s = 2, 3, 4$  и т.д., пока не будет достигнуто удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических значений скорости мономолекулярной реакции. При этом величина  $(s - 1)$  имеет смысл числа колебаний реагирующей молекулы, которые участвуют в активации, и поэтому она не может превышать полное число колебаний молекулы.

**Задача. Зависимости константы скорости мономолекулярной реакции от давления.** Условие. Известна зависимость от давления константы скорости мономолекулярной реакции изомеризации



при температуре 764 К.

$p_{\Sigma}$ , Торр	0.067	0.12	0.17	0.569	1.37	2.89	6.07	11	34	84.1
$k_{\text{mono}} \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	0.303	0.392	0.486	0.857	1.3	1.54	2.0	2.23	2.82	2.98

В пределе высоких давлений  $k_{\infty} = 3.77 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>,  $E_{\infty} = 272$  кДж/моль. Эффективный диаметр столкновений для молекул циклопропана и пропилена равен 5 Å, молекулярная масса 42 г/моль. В начальный момент времени реакционной системе присутствует только газообразный циклопропан. Выполните теоретическое описание зависимости  $k_{\text{mono}}(p)$  с помощью: А) простой теории Линдемана; Б) теории Линдемана – Хиншельвуда.

Решение. В теориях Линдемана и Линдемана-Хиншельвуда, теоретическое описание зависимости  $k_{\text{mono}}(p)$  выполняется с помощью эквивалентных соотношений (3) или (9).

При использовании выражения (3), константы  $k_1$  и  $k_{-1}$  рассчитывают по формулам (10 – 12, 15), константу скорости  $k_2$  и пороговую энергию  $\varepsilon$  оценивают из опытных данных. При этом константа  $k_2$  вычисляется на основе соотношения (7) из экспериментальной константы  $k_{\infty}$  ЭКСП:  $k_2 = k_{\infty} \text{ЭКСП} \cdot k_{-1}/k_1$ .

При расчетах по уравнению (9), величину  $k_\infty$  берут из эксперимента:  $k_\infty = k_{\infty \text{ ЭКСП}}$ , константу  $k_0 \equiv k_1$  рассчитывают теоретически по формулам (10) или (15). Оба способа равносильны. Мы будем выполнять расчеты на основе уравнения (9), поскольку количество вычислений при этом меньше.

А) В простой теории Линдемана, для константы  $k_\infty$  справедливо соотношение (13):

$$k_\infty = k_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right),$$

полностью аналогичное формуле Аррениуса. Поэтому примем, что  $\varepsilon = E_\infty = 272$  кДж/моль.

Константу  $k_1$  рассчитаем по формуле (10),

$$k_1 = z_{AM} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right),$$

причем

$$z_{AM} = \sigma_{AA} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AM}}} = \sigma_{AM} \cdot 4 \cdot \sqrt{\frac{RT}{\pi M}},$$

где  $M = 42 \times 10^{-3}$  кг/моль – молярная масса молекулы циклопропана или пропилена. Сечение соударения  $\sigma_{AM} = 7.85 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>, частота соударений  $z_{AM} = 6.89 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с, константа

$$k_0 = k_1 = 1.76 \times 10^{-28} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Концентрацию [М] (сумму концентраций циклопропана и пропилена) вычислим по формуле

$$[\text{M}] (\text{см}^{-3}) = 1 \times 10^{-6} \cdot N_A \frac{101325 p_\Sigma (\text{Торр})}{760} \frac{1}{RT}.$$

При давлении в системе 6.07 Торр,  $[\text{M}] = 7.67 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от давления определяем с помощью выражения (17)

$$k_{\text{mono}} = \frac{k_0 [\text{M}] k_\infty}{k_0 [\text{M}] + k_\infty}.$$

При давлении 6.07 Торр, расчетная величина  $k_{\text{mono}} = 1.35 \times 10^{-11}$  с<sup>-1</sup>, в то время как экспериментальное значение  $k_{\text{mono ЭКСП}} = 2.0 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

Аналогично выполняем вычисления при других давлениях. Расчетные значения константы (линия) показаны на рис. 10 вместе с экспериментальными данными (точки). Видно, что имеет место огромное

расхождение: расчетная константа  $k_{mono}$  на 6 – 8 порядков меньше экспериментальной. Это связано с тем, что величина константы скорости активации  $k_0 = k_1$  в простой теории Линдемана оказывается очень сильно заниженной.

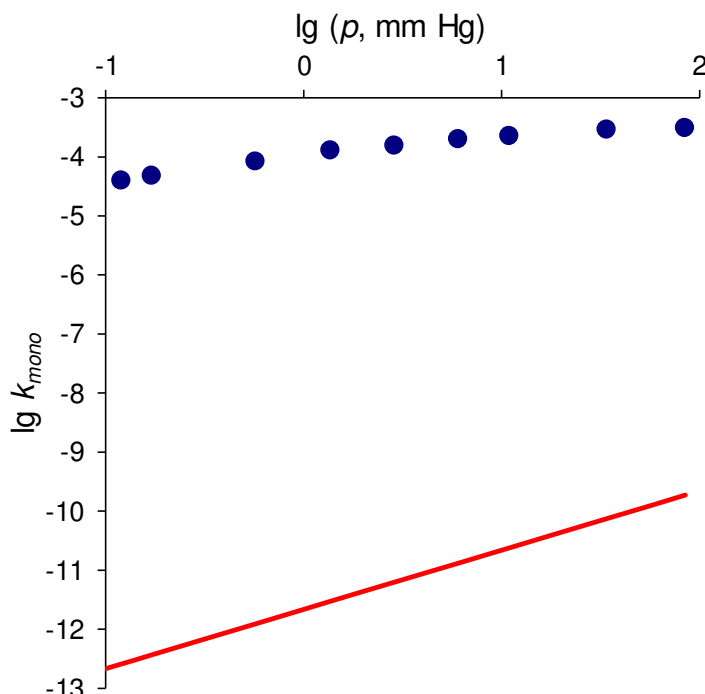


Рис. 10. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции циклопропан  $\rightarrow$  пропилен в зависимости от давления при температуре 764 К. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по простой теории Линдемана

Б) В теории Линдемана – Хиншельвуда, теоретическое выражение константы скорости в пределе высоких давлений имеет вид

$$k_{\infty} = k_2 \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\varepsilon}{RT} \right)^{s-1} \exp\left( -\frac{\varepsilon}{RT} \right).$$

Определим связь между пороговой энергией  $\varepsilon_0$  и экспериментальной энергией активации  $E_{\infty}$ . По определению энергии активации,

$$E_{\infty} = RT^2 \frac{d \ln k_{\infty}}{dT}.$$

Подставим в эту формулу теоретическое выражение  $k_{\infty}$ , и получим

$$E_{\infty} = RT^2 \frac{d \ln k_{\infty}}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left( \ln const + (1-s) \ln T - \frac{\varepsilon}{RT} \right) = \varepsilon - (s-1)RT.$$

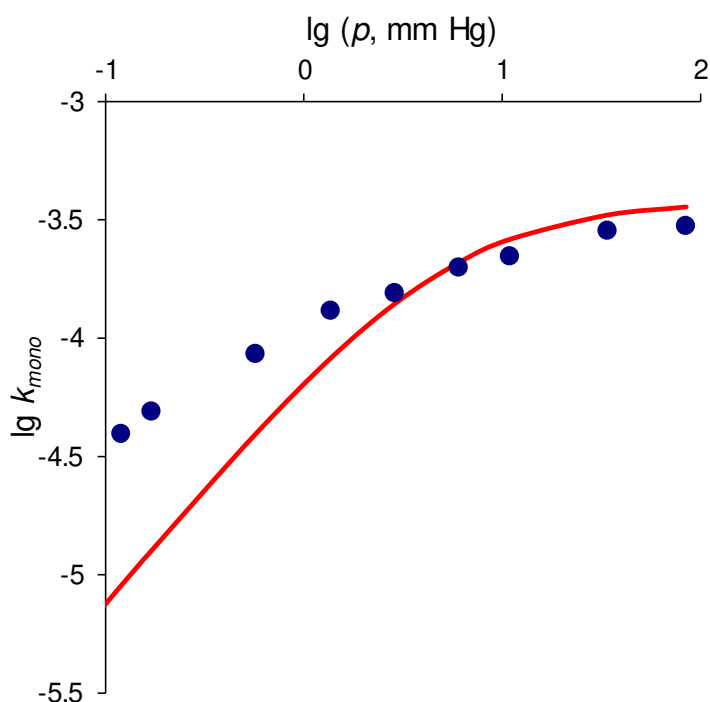
Здесь  $const$  включает все множители, которые не зависят от температуры. Таким образом, пороговую энергию можно вычислить из экспериментальной энергии активации по формуле

$$\varepsilon = E_{\infty} + (s-1)RT.$$

Константу в пределе низких давлений рассчитываем с помощью соотношения (15):

$$k_1 = z_{AM} \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\varepsilon}{RT} \right)^{s-1} \exp\left( -\frac{\varepsilon}{RT} \right);$$

для константы  $k_\infty$  в пределе высоких давлений используем экспериментальное значение из условия:  $k_\infty = k_{\infty \text{ ЭКСП}} = 3.77 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от давления  $k_{\text{mono}}(p)$  вычисляем по формуле (9).



**Рис. 11. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции циклопропан  $\rightarrow$  пропилен в зависимости от давления при температуре 764 К. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по теории Линдемана – Хиншельвуда при  $s = 15$**

Как отмечено выше, значение  $s$  необходимо находить методом подбора, с учетом того, что величина  $(s - 1)$  равна числу тех колебаний молекулы реагента, которые участвуют в активации. В молекуле циклопропана всего имеется  $3 \cdot 9 - 6 = 21$  колебание. В активации участвуют только некоторые из колебаний, поэтому должно выполняться условие  $s - 1 < 21$ ,  $s < 22$ .

Результаты расчета для давления 6.07 Торр показаны ниже.

$s$	12	13	14	15	16
$\varepsilon$ , Дж/моль	341835	348187	354540	360892	367244
$k_1$ , см <sup>3</sup> /с	$8.05 \times 10^{-22}$	$1.66 \times 10^{-21}$	$3.25 \times 10^{-21}$	$6.11 \times 10^{-21}$	$1.11 \times 10^{-20}$
$k_{\text{mono}}$ , с <sup>-1</sup>	$5.31 \times 10^{-5}$	$9.51 \times 10^{-5}$	$1.50 \times 10^{-4}$	$2.09 \times 10^{-4}$	$2.61 \times 10^{-4}$

Экспериментальное значение  $k_{mono} \text{ ЭКСП} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 6.07 Торр. Видно, что согласие расчета и эксперимента имеет место при  $s = 15$ . Аналогично выполняем расчеты при других давлениях. Перебирая значения  $s = 1, 2, 3, 4, \dots, 21$ , находим, что оптимальное соответствие между расчетными и экспериментальными зависимостями  $k_{mono}(p)$  наблюдается при  $s = 15$  (см. рис. 11).

Таким образом, удовлетворительное описание зависимости константы скорости реакции изомеризации циклопропана от давления можно выполнить с помощью теории Линдемана – Хиншельвуда. При этом константу скорости в пределе высоких давлений  $k_{\infty}$  берут из эксперимента, константу в пределе низких давлений  $k_0$  рассчитывают по формуле (15), где  $s = 15$ . ■

### 4.3. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА К МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫМ РЕАКЦИЯМ

Теория активированного комплекса относится к таким химическим реакциям, в которых молекулы исходных веществ подчиняются Максвелл-Больцмановскому распределению по энергиям; при этом протекание реакции не нарушает распределения. Другим словами, в реакционной системе процессы обмена энергией протекают быстро, и всегда имеет место статистическое равновесное распределение; лимитирующей стадией реакции является именно акт химического превращения.

Для мономолекулярных реакций, лимитирующей стадией могут быть либо процессы обмена энергией, либо химическое превращение. При низких давлениях, влияние обмена энергией на скорость реакции является определяющим, и теория активированного комплекса в этих условиях неприменима. Наоборот, при высоких давлениях устанавливается статистическое равновесие между «обычными» молекулами А и активными молекулами А\*, поэтому теорию активированного комплекса можно использовать для расчета константы скорости. Таким образом, ТАК можно применить к мономолекулярной реакции только в случае высоких давлений; она позволяет рассчитать величину константы  $k_{\infty}$ .

В теории активированного комплекса мономолекулярная реакция записывается в виде схемы



где А<sup>#</sup> – активированный комплекс. Основная формула ТАК имеет вид

$$k_{\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q_A^{\ddagger}}{Q_A} e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

где  $Q_A$  – сумма по состояниям исходной молекулы,  $Q_A^{\ddagger}$  – активированного комплекса,  $\Delta E = E_{0A^{\ddagger}} - E_{0A}$  – разность нулевых энергий активированного комплекса и исходной молекулы. Суммы по состояниям молекулы и комплекса равны произведению их поступательных, вращательных и колебательных сумм. Электронные суммы по состояниям А и А<sup>#</sup> идентичны, так как реакция протекает адиабатически – на одной и той же поверхности потенциальной энергии.

При оценке отношения  $Q_A^{\ddagger}/Q_A$  учтем, что массы А и А<sup>#</sup> одинаковы, тогда поступательные суммы сократятся. Кроме того, примем, что активированный комплекс и исходная молекула сходны по строению. Тогда можно считать, что моменты инерции А и А<sup>#</sup> примерно равны, и вращательные суммы также сократятся. Наконец, предположив, что частоты колебаний в молекуле и активированном комплексе близки, получим, что отношение сумм по состояниям

$$\frac{Q_A^{\ddagger}}{Q_A} = \frac{1}{q_{\text{кол}}} = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right),$$

где  $q_{\text{кол}} = \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right)^{-1}$

– сумма по состояниям для колебания вдоль связи, которая разрывается в результате реакции,

$\nu$  – частота этого колебания.

В результате, выражение константы  $k_{\infty}$  примет вид

$$k_{\infty} = \frac{kT}{h} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right) e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

где предэкспоненциальный множитель определяется равенством

$$A_{\infty} = \frac{kT}{h} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right).$$

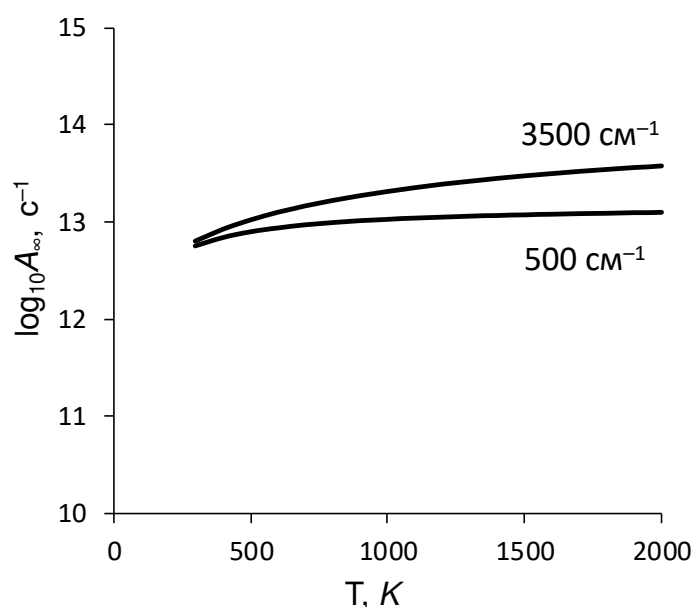


Рис. 12. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя  $A_{\infty}$  от температуры при различных волновых числах колебания

Как видно из рис. 12,  $A_\infty$  довольно слабо зависит от температуры. В интервале температур 300 – 2000 К и волновых чисел колебания  $\omega = \nu c = 500 - 3500 \text{ см}^{-1}$  (большинство колебаний реальных молекул соответствует этому диапазону), он имеет значения  $A_\infty = 10^{12.8} - 10^{13.6} \text{ с}^{-1}$ , среднее  $A_\infty = 10^{13.2} \text{ с}^{-1}$ . Этот теоретический результат очень хорошо согласуется с экспериментальными данными для большинства мономолекулярных реакций ( $A_{\infty \text{ ЭКСП}} = 10^{12} - 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , среднее значение  $A_{\infty \text{ ЭКСП}} = 10^{13.5} \text{ с}^{-1}$ ) и является убедительным подтверждением теории.

## 5. ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ И РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ

### 5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Согласно определению ИЮПАК,<sup>1</sup> *молекулярность* – это число реагирующих молекул (атомов, радикалов, ионов и т.п.), участвующих в элементарном акте химического превращения, составляющем элементарную реакцию. Для реакций в растворе в это число не входят молекулы среды и сольватных оболочек.

Следует отметить, что данное определение допускает неоднозначность в вопросе о том, какую молекулярность имеют реакции рекомбинации атомов и радикалов в газовой фазе



Дело в том, что частица М участвует в реакции (1) путем отвода избыточной энергии, однако она не подвергается химическому превращению. В зависимости от того, что подразумевается под «участием», молекулярности реакции (1) могут быть приписаны значения 2 или 3.

Определения молекулярности в учебной литературе аналогичны формулировке ИЮПАК. При этом в некоторых учебниках (например, Еремин 1976, Романовский 2006) специально указано, что реакции типа (1) являются тримолекулярными. В других источниках<sup>2</sup> уточняется, что при определении молекулярности речь идет о химическом превращении, и тогда реакцию (1) следует отнести к бимолекулярным.

Мы используем следующее определение: молекулярность – это число частиц, подвергающихся химическому превращению в элементарном акте простой химической реакции. Реакции (1) классифицируем как бимолекулярные реакции рекомбинации.

---

<sup>1</sup> *Molecularity* – The number of reactant molecular entities that are involved in the 'microscopic chemical event' constituting an elementary reaction. (For reactions in solution this number is always taken to exclude molecular entities that form part of the medium and which are involved solely by virtue of their solvation of solutes.) (<https://doi.org/10.1351/goldbook.M03989>)

<sup>2</sup> «Молекулярность химической реакции – число частиц (молекул, ионов, свободных радикалов), подвергающихся превращению в одном элементарном акте простой химической реакции» (Денисов 1988).

«Тримолекулярные реакции – элементарные реакции, в которых химически изменяются три молекулы» (Н. М. Кузнецов 1995).

Истинные тримолекулярные реакции – это простые реакции, в элементарном акте которых происходит столкновение и химическое превращение трех молекул. Таких реакций всего три:

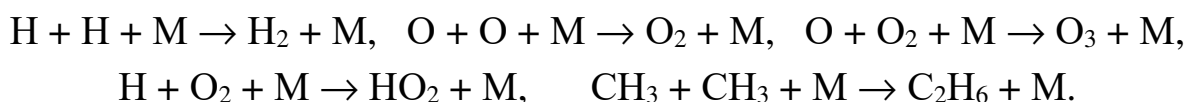
Реакция	Константа скорости, см <sup>6</sup> молек <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$3.30 \times 10^{-39} \exp(+4410 \text{ Дж моль}^{-1} / RT)$
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	$2.00 \times 10^{-37} \exp(-20430 \text{ Дж моль}^{-1} / RT)$
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	$6.92 \times 10^{-38} \exp(-2390 \text{ Дж моль}^{-1} / RT)$

Реакция NO с O<sub>2</sub> характеризуется аномальной температурной зависимостью: с ростом температуры её константа скорости уменьшается. Объяснение этого явления возможно только с помощью теории активированного комплекса и приведено в разд. 5.3.

Аномальную температурную зависимость проявляют также бимолекулярные реакции рекомбинации: их скорость при повышении температуры увеличивается лишь незначительно или остается примерно постоянной, а иногда даже уменьшается. Как показано в следующем разделе, это обусловлено динамикой обмена энергией в реакционной системе.

## 5.2. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ

Рассмотрим реакцию рекомбинации атомов или свободных радикалов A и B (1), где АВ – молекула, М – любая частица. Примерами таких реакций являются

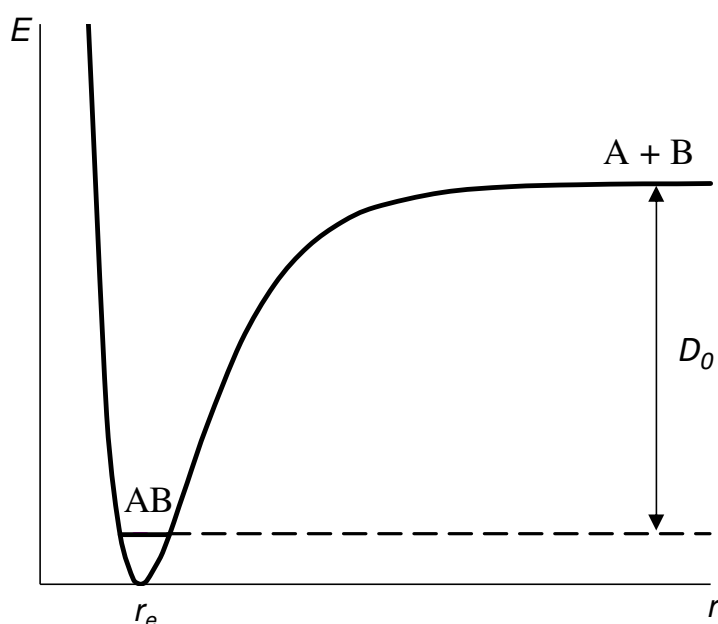


Типичная зависимость потенциальной энергии системы A - B от координаты реакции (расстояния между атомами или молекулярными фрагментами A и B) имеет вид, показанный на рис. 13. Энергия двух атомов или радикалов A и B превышает энергию молекулы АВ на величину энергии диссоциации  $D_0$  или больше. Поэтому первоначально при соударении A и B образуется частица АВ\*, обладающая избыточной энергией, причем

$$(\text{энергия АВ}^*) \geq D_0 + (\text{энергия основного состояния АВ}).$$

Частицу АВ\* можно назвать *столкновительным комплексом* или *квази-молекулой*. Образование устойчивой молекулы АВ возможно только в случае, если избыточная энергия комплекса будет каким-либо образом

отведена (произойдет *дезактивация*). В противном случае столкновительный комплекс распадется обратно на фрагменты А и В за время порядка одного колебания.



**Рис. 13.** Потенциальная кривая молекулы АВ – зависимость потенциальной энергии системы А - В от расстояния между атомами или молекулярными фрагментами

Весьма распространена дезактивация путём соударений, когда избыточная энергия передается при столкновении третьей частице (обычно её обозначают М). Частица М является химически инертной, но необходима для осуществления реакции (1), поскольку отводит энергию от АВ\*. Обычно концентрацию М определяют из общего давления  $p_{\Sigma}$  по формуле  $[M] = p_{\Sigma} / RT$ . Понятно, что чем меньше энергия частицы М, тем эффективнее она может забирать энергию. При повышении температуры реакционной системы энергия всех частиц, в том числе и М, возрастает, и способность М забирать избыточную энергию уменьшается. В результате скорости реакций рекомбинации (1) при повышении температуры становятся меньше.

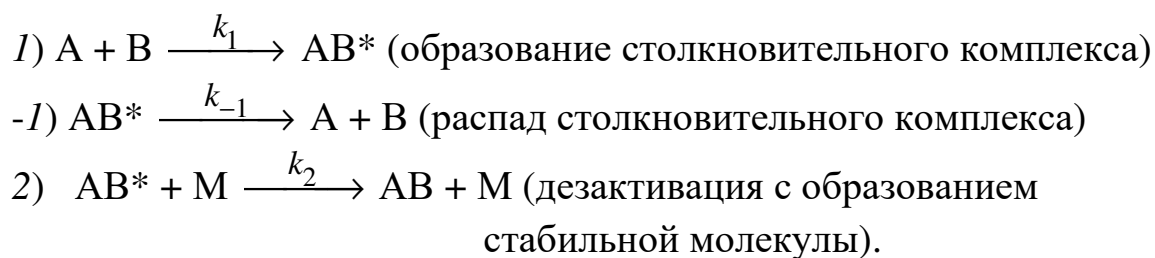
Следует отметить, что реакцией, обратной рекомбинации, является диссоциация



Для того, чтобы она произошла, молекула АВ должна приобрести избыточную энергию  $D_0$  или больше (см. рис. 1). Поэтому константа скоро-

сти реакций диссоциации с ростом температуры увеличивается. Наиболее распространена *термическая активация*, когда избыточная энергия передается молекуле АВ путём соударений с другими частицами, обозначаемыми М. В этом случае частицы М также не подвергаются химическому превращению, но необходимы для протекания реакции (2), поскольку подводят энергию к молекуле АВ.

Схема бимолекулярной реакции рекомбинации (1) состоит из стадий:



В схеме отражена необходимость стабилизации столкновительного комплекса путем отвода избыточной энергии за счет соударений, чтобы обеспечить образование устойчивой молекулы АВ. Поскольку концентрация М пропорциональна общему давлению в системе, скорость реакций рекомбинации зависит от давления. Определим вид этой зависимости.

**Задача.** Зависимость скорости бимолекулярных реакций рекомбинации  $A + B + M \rightarrow AB + M$  от давления. Условие. Исходя из вышеприведенной схемы (1, -1, 2), получите выражение скорости реакции  $A + B + M \rightarrow AB + M$  (1) в зависимости от концентрации частиц М. Чему равны скорость и порядок реакции в пределе высоких и низких давлений?

Решение. Столкновительный комплекс АВ\* обладает является чрезвычайно неустойчивым: только образовавшись, он сразу же либо распадается, либо дезактивируется. Поэтому для него справедливо приближение квазистационарности: скорость образования АВ\* равна скоростям его расходования за счет распада и дезактивации,

$$k_1[A][B] = k_{-1}[AB^*] + k_2[AB^*][M].$$

Отсюда имеем

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[M]}. \quad (3)$$

Скорость реакции рекомбинации равна скорости расходования образования устойчивой молекулы АВ:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[AB^*][M].$$

Исключая концентрацию интермедиата АВ\* с помощью условия квазистационарности (3), получаем выражение скорости

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} [A][B] = k_{recomb} [A][B], \quad (4)$$

где

$$k_{recomb} = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (5)$$

– наблюдаемая константа скорости бимолекулярной реакции рекомбинации (1).

Соотношения (4-5) показывают, что наблюдаемая константа скорости реакции (1) зависит от давления, и предсказывают изменение кинетического порядка реакции в зависимости от давления. Действительно,  $[M] = p_{\Sigma} / RT$ , и при  $T = \text{const}$  величина  $[M]$  прямо пропорциональна  $p_{\Sigma}$ .

Рассмотрим выражения (4-5) в случаях высоких и низких давлений. В пределе высоких давлений ( $p_{\Sigma} \rightarrow \infty$ ,  $[M] \rightarrow \infty$ ) в знаменателях (4-5) можно пренебречь слагаемым  $k_{-1}$  по сравнению с  $k_2[M]$ . Тогда множители  $k_2[M]$  в числителе и знаменателе сократятся, и в результате получим

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B].$$

Таким образом, при высоких давлениях реакция рекомбинации имеет суммарный второй порядок, причем её скорость равна скорости стадии (I) образования столкновительного комплекса АВ\*. Поскольку в этом случае концентрация М велика, дезактивация АВ\* идет очень быстро, а распад АВ\* практически не происходит. В результате, почти все частицы АВ\* превращаются в устойчивые молекулы АВ, и скорость реакции рекомбинации равна скорости стадии (I). Наблюдаемая константа скорости в пределе высоких давлений ( $k_{\infty}$ ) равна  $k_1$ :

$$k_{\infty} \equiv k_1. \quad (6)$$

В пределе низких давлений ( $p_{\Sigma} \rightarrow 0$ ,  $[M] \rightarrow 0$ ) в знаменателях (4-5)

слагаемое  $k_2[M]$  становится пренебрежимо малым по сравнению с  $k_{-1}$ . Выражение скорости примет вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A][B][M].$$

Видно, что при низких давлениях реакция рекомбинации имеет суммарный третий порядок. Наблюдаемая константа скорости третьего порядка в пределе низких давлений обозначается  $k_0$ ,

$$k_0 \equiv \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}. \quad (7)$$

С учетом определений (6-7) для констант  $k_\infty$  и  $k_0$ , общее выражение (5) для константы скорости реакции рекомбинации (1) можно записать в виде

$$k_{recomb} = \frac{k_\infty k_0 [M]}{k_\infty + k_0 [M]}. \quad (8)$$

Согласно (8), зависимость  $k_{recomb}$  от давления определяется двумя параметрами,  $k_0$  и  $k_\infty$ , которые зависят только от температуры и природы реагентов. При постоянной температуре, максимальное значение  $k_{recomb}$  достигается при  $[M] \rightarrow \infty$  ( $p_\Sigma \rightarrow \infty$ ) и равно  $k_\infty \equiv k_1$ :

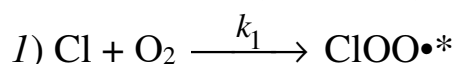
$$k_{recomb} \xrightarrow{[M] \rightarrow \infty} k_\infty \equiv k_1. \blacksquare$$

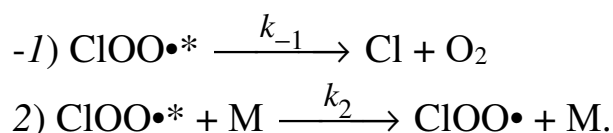
**Задача. Условие.** Определите максимально возможное значение константы скорости газофазной реакции между атомом хлора и молекулярным кислородом с образованием радикала  $ClOO\bullet$ ,



при температуре 300 К. Примите, что диаметр соударения  $Cl$  и  $O_2$  равен 3 Å.

**Решение.** Реакция (9) является безактивационной – зависимость энергии системы  $Cl - O_2$  от расстояния  $Cl \cdots O - O$  аналогична показанной на рис. 13; энергетический барьер на пути реакции отсутствует. Это согласуется с тем, что реагенты имеют неспаренные электроны на внешней оболочке (атом хлора – это монорадикал  $Cl\bullet$ , молекула кислорода – би-радикал  $\bullet O - O\bullet$ ) и поэтому должны легко образовывать химическую связь между собой. Таким образом, механизм взаимодействия (9) описывается схемой из стадий (1, -1, 2) (см. С. 79):





Скорость образования продукта определяется динамикой стабилизации столкновительного комплекса  $\text{ClOO}\bullet^*$ . Константа скорости определяется выражением (5)

$$k_{\text{Cl}+\text{O}_2} = \frac{k_2 k_1 [\text{M}]}{k_{-1} + k_2 [\text{M}]}$$

и достигает максимального значения

$$k_{\text{Cl}+\text{O}_2 \max} = k_1$$

в пределе высоких давлений, когда концентрация  $\text{M}$  велика ( $[\text{M}] \rightarrow \infty$ ) и эффективность отвода энергии наибольшая. С учетом безактивационного характера взаимодействия  $\text{Cl}$  и  $\text{O}_2$  можно считать, что образование столкновительного комплекса  $\text{ClOO}\bullet^*$  происходит при каждом соударении. Поэтому положим, что константа  $k_1$  равна фактору полного числа соударений  $z_{\text{Cl}+\text{O}_2}$  атомов  $\text{Cl}$  с молекулами  $\text{O}_2$ :

$$k_1 = z_{\text{Cl}+\text{O}_2} = \sigma_{\text{Cl O}_2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{\text{Cl O}_2}}}.$$

Приведенная молекулярная масса  $\text{Cl}$  и  $\text{O}_2$

$$\frac{1}{\mu_{\text{Cl O}_2}} = \frac{1}{35.45 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}} + \frac{1}{32 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}}, \quad \mu_{\text{Cl O}_2} = 0.0168 \text{ кг/моль},$$

сечение соударения  $\sigma_{\text{Cl O}_2} = \pi \cdot (3 \times 10^{-10})^2 = 2.83 \times 10^{-19} \text{ м}^2$ .

В результате получаем максимальное значение константы скорости реакции (9) при 300 К

$$k_{\text{Cl}+\text{O}_2 \max} = z_{\text{Cl}+\text{O}_2} = \sigma_{\text{Cl O}_2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{\text{Cl O}_2}}} =$$

$$= 1.74 \times 10^{-16} \text{ м}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1} = 1.74 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Справочное значение при этой же температуре составляет  $1.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . ■

### 5.3. ИСТИННАЯ ТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕАКЦИЯ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Наиболее хорошо исследована кинетика тримолекулярной реакции

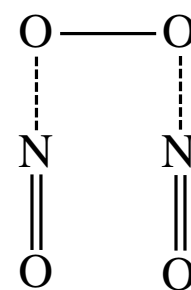


При этом экспериментальные данные о константе скорости характери-

зуются значительным разбросом: разница её значений в различных работах доходит до двух раз при аналогичных экспериментальных условиях. Константа скорости реакции (10) имеет аномальную температурную зависимость – она уменьшается с ростом температуры. Согласно наиболее тщательным исследованиям (Olbregts 1985), при повышении температуры от 220 до 600 К константа заметно убывает и при 600 К достигает минимума, а затем незначительно возрастает в диапазоне 600 – 760 К (см. рис. 14). Такое поведение может быть приближенно описано аррениусовской зависимостью с кажущейся отрицательной энергией активации  $E_A = -4.4$  кДж/моль. Следует отметить, что отрицательные значения энергии активации противоречат физическому смыслу этой величины.

Теория активных соударений не способна объяснить указанную особенность реакции (10). Действительно, в зависимости от методики подсчета, число тройных соударений оказывается пропорциональным  $T^{1/2}$  или  $T^1$ . Пороговая энергия соударений по определению не может быть отрицательной, и поэтому ТАС предсказывает для константы скорости (10) возможность только возрастания при увеличении температуры.

Адекватное объяснение аномальной температурной зависимости константы скорости (10) впервые представлено Гершиновичем и Эйрингом (1935). Оно основано на теории активированного комплекса и является одним из первых её достижений. Обработка экспериментальных данных по константе скорости с помощью ТАК показала, что высота энергетического барьера реакции (10) близка к нулю,  $\Delta E \approx 0$ . Этого следует ожидать, поскольку молекулы и NO, и O<sub>2</sub> имеют внешние неспаренные электроны (монооксид азота – это монорадикал •N=O, молекулярный кислород – бирадикал •O—O•), и



должны легко образовывать химические связи друг с другом. Кроме того, ТАК предсказывает, что предэкспоненциальный множитель в выражении константы (10) с ростом температуры убывает. Эти особенности приводят к тому, что константа обладает отрицательной температурной зависимостью.

Гершинович и Эйринг предложили нелинейную структуру активированного комплекса, в которой группы O=N—O свободно вращаются

вокруг связи O—O. При этом константа скорости реакции (10) представляется уравнением

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK}^*}{Q_{NO}^2 Q_{O_2}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} =$$

$$\frac{kT}{h} \frac{Q_{AK\text{эл}}^* \frac{(2\pi m_{AK} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{AK}} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)_{AK}^{1/2} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{\text{вн} AK}} \left( \frac{8\pi^2 I_{\text{вн} AK} kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{Q_{NO\text{эл}}^2 Q_{O_2\text{эл}} \left( \frac{(2\pi m_{NO} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_{NO} kT}{h^2} \right)^2 \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_{O_2} kT}{2h^2}} f(T) e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$= \hat{C} T^{-3} f(T) e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (11)$$

Обратите внимание, что в числителе присутствует сумма по состояниям

$$\text{свободного внутреннего вращения } q_{\text{вн вр} AK} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{\text{вн} AK}} \left( \frac{8\pi^2 I_{\text{вн} AK} kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

При отсутствии внутреннего вращения, выражение константы скорости следующее:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK}^*}{Q_{NO}^2 Q_{O_2}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} =$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK\text{эл}}^* \frac{(2\pi m_{AK} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{AK}} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)_{AK}^{1/2}}{Q_{NO\text{эл}}^2 Q_{O_2\text{эл}} \left( \frac{(2\pi m_{NO} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_{NO} kT}{h^2} \right)^2 \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_{O_2} kT}{2h^2}} f(T) e^{-\frac{\Delta E}{RT}} =$$

$$= \hat{C} T^{-3.5} f(T) e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (12)$$

В формулах (11-12) величина

$$f(T) = \frac{Q_{AK\text{кол}}^*}{q_{NO\text{кол}}^2 q_{O_2\text{кол}}} \quad (13)$$

включает колебательные суммы активированного комплекса и реагентов и является функцией температуры. Постоянные множители  $\hat{C}$  содержат электронные суммы по состояниям, массы, моменты инерции и числа симметрии активированного комплекса и реагентов, а также физические и числовые постоянные.

В первом приближении, для колебательных сумм по состояниям можно использовать низкотемпературное приближение  $q_{\text{кол}} \xrightarrow{T_{\text{низк.}}} 1$ , тем более что значения константы скорости реакции (10) исследованы при не очень высоких температурах 220 – 760 К. Тогда функция (13) будет примерно равна единице,  $f(T) \approx 1$ , а выражения константы скорости (11) и (12) принимают соответственно вид

$$k = \hat{C} T^{-3} \exp(-\Delta E/RT) \quad \text{и} \quad k = \hat{C} T^{-3.5} \exp(-\Delta E/RT).$$

Эти формулы показывают возможность уменьшения константы скорости при увеличении температуры, поскольку предэкспоненциальные множители убывают с ростом  $T$ . Если величина  $\Delta E$  небольшая (что действительно имеет место), то температурная зависимость константы скорости определяется именно убывающими предэкспонентами.

Более строгое рассмотрение требует учета зависимости функции  $f(T)$  (13) от температуры. В интервале температур, соответствующем условиям эксперимента (Olbregts 1985), функция (13) может быть с хорошей точностью представлена аппроксимационной формулой с двумя параметрами  $\theta$  и  $n$ :

$$f(T) = 1 + (T/\theta)^n.$$

Тогда выражения (11-12) примут вид

$$k = \hat{C} T^{-3} \left(1 + (T/\theta)^n\right) e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (14)$$

$$k = \hat{C} T^{-3.5} \left(1 + (T/\theta)^n\right) e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (15)$$

Вид соотношений (14-15) основан на теории активированного комплекса. При этом численные значения параметров  $\hat{C}$ ,  $n$ ,  $\theta$ ,  $\Delta E$  априори неизвестны, поскольку отсутствуют надежные расчеты ППЭ реакционной системы NO - NO - O<sub>2</sub>. Эти параметры можно однозначно определить с использованием экспериментальных данных (Olbregts 1985) о значениях константы скорости реакции (10) при различных температурах. Для этого выполняется минимизация функционала относительного расхождения между экспериментальными и расчетными значениями константы:

$$\Phi(\hat{C}, n, \theta, \Delta E) \equiv \sum_i \frac{|k_{\text{эксн}}(T_i) - k_{\text{расч}}(T_i; \hat{C}, \theta, n, \Delta E)|}{k_{\text{эксн}}(T_i)} \rightarrow \min,$$

где расчетная константа определяется формулами (14) или (15). В результате будет получено полуэмпирическое выражение константы скорости реакции (10), соответствующее теории активированного комплекса.

Решение задачи с использованием специальных численных методов минимизации показывает, что наименьшее расхождение между расчетом и экспериментом достигается при использовании формулы (15), отвечающей отсутствию внутреннего вращения в активированном комплексе. При этом оказывается, что высота энергетического барьера реакции (10) равна нулю,  $\Delta E = 0$ , что совпадает с основополагающим результатом Гершиновича и Эйринга (1935). Оптимальные значения остальных параметров  $\hat{C} = 2.14 \times 10^{12} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $n = 3.9$ ,  $\theta = 363.3 \text{ К}$ . Таким образом, константа скорости реакции (10) описывается формулой

$$k(T) = 2.14 \times 10^{14} T^{-3.5} \left( 1 + (T/363.3)^{3.9} \right), \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}. \quad (16)$$

Рис. 14 показывает, что уравнение (16) хорошо воспроизводит экспериментальную зависимость константы скорости реакции (10) от температуры. При этом форма зависимости (16) определена на основе теории активированного комплекса.

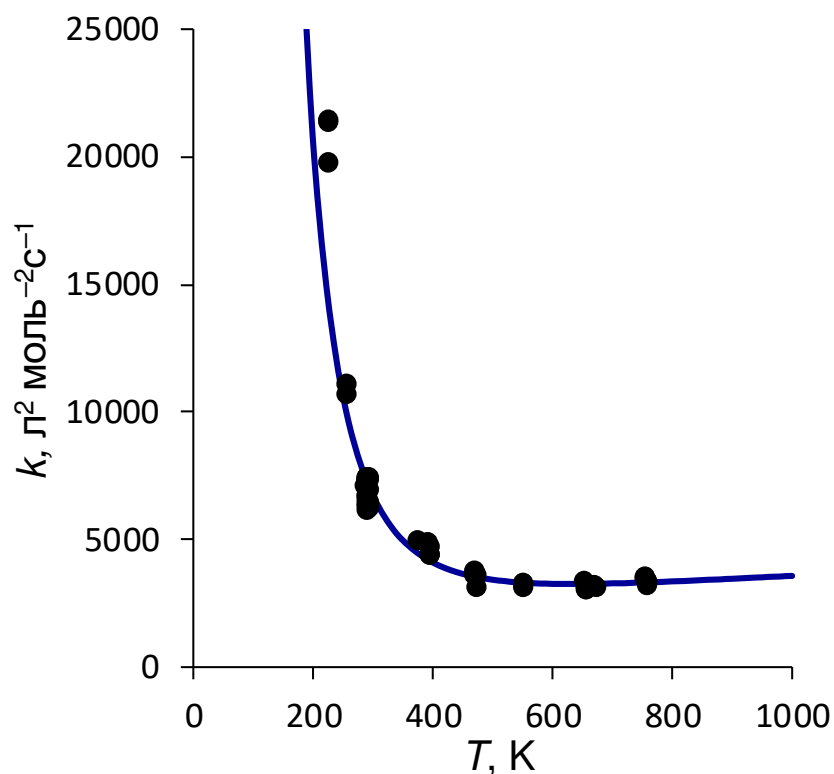


Рис. 14. Температурная зависимость константы скорости реакции (10). Точки – экспериментальные данные (Olbregts 1985), линии – расчет по уравнению (16) на основе ТАК

## 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Применение теории активированного комплекса для определения констант скорости требует предварительного квантово-химического расчета ППЭ реакционной системы. В общем случае, эта задача является весьма сложной. Поэтому предложен вариант ТАК, позволяющий обойтись без расчета ППЭ – *термодинамический аспект теории активированного комплекса*. В нем энергию активацию реакции берут из эксперимента, а предэкспоненциальный множитель оценивают теоретически. Такой подход аналогичен теории активных соударений (в ней также энергию активации берут из опыта, а предэкспоненту пытаются рассчитать по теории), однако позволяет получить более адекватные результаты.

Для реакции  $A + B + \dots \rightarrow$  продукты, в которой химическому превращению подвергается  $n$  молекул ( $n = 1, 2$  или  $3$ ), основное уравнение ТАК имеет вид

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK}^*}{\underbrace{Q_A Q_B \dots}_{n \text{ множителей}}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (1)$$

причем константа скорости имеет размерность  $(\text{м}^3)^{n-1} \text{ моль}^{1-n} \text{ с}^{-1}$ .

Множитель  $\frac{Q_{AK}^*}{Q_A Q_B \dots} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$  аналогичен выражению константы рав-

новесия между исходными веществами и активированным комплексом  $A + B + \dots \rightleftharpoons AK$ . Разница лишь в том, что в общей сумме по состояниям активированного комплекса  $Q_{AK}^*$  отсутствует одномерная сумма по состояниям, отвечающая движению вдоль координаты реакции. Тем не менее, этот множитель рассматривают именно как константу равновесия,

$$K^*_C \equiv \frac{Q_{AK}^*}{Q_A Q_B \dots} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}.$$

Тогда выражение (1) можно записать в виде

$$k = \frac{kT}{h} K^*_C. \quad (2)$$

Формула (2) является основным уравнением термодинамического аспекта теории активированного комплекса. Считают, что формула (2)

имеет более общий характер, чем уравнение (1), и применима для реакций не только в газовой, но и в жидкостях, на поверхностях и т.п. В то же время, уравнение (1) справедливо только для реакций между идеальными газами.

### 6.1. РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

**Задача. Условие.** Исходя из формулы (2), получите выражение константы скорости газовой реакции в виде

$$k = A_{\text{теор}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

где  $E_A$  – экспериментальная энергия активации,  $A_{\text{теор}}$  – предэкспоненциальный множитель, который рассчитывается на основе термодинамического аспекта ТАК и содержит *энтропию активации*  $\Delta S^*$ . Величина  $\Delta S^*$  равна изменению энтропии при образовании активированного комплекса из молекул реагентов.

**Решение.** Константа равновесия  $K^*_C$  в уравнении (2) соответствует концентрациям, выраженным в числ. част./м<sup>3</sup>. Она связана с константой равновесия  $K^*_P$ , выраженной через парциальные давления в барах, соотношением

$$K^*_P = K^*_C \left( \frac{RT}{N_A \cdot 10^5} \right)^{1-n}.$$

Формула (2) примет вид

$$k = \frac{kT}{h} K^*_P \left( \frac{RT}{N_A \cdot 10^5} \right)^{n-1}. \quad (3)$$

Воспользуемся установленной в термодинамике связью между стандартной энергией Гиббса химической реакции и константой равновесия, и представим константу  $K^*_P$  в виде

$$K^*_P = \exp(-\Delta G^*/(RT)), \quad (4)$$

где  $\Delta G^*$  – стандартная энергия Гиббса активации реакции  $A + B + \dots \rightarrow$  продукты. Для энергии Гиббса запишем равенство

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*, \quad (5)$$

где  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*$  – стандартные энтальпия и энтропия активации, и будем считать, что  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*$  не зависят от температуры. Подставим (4) и (5) в (3), и получим

$$k = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{N_A \cdot 10^5} \right)^{n-1} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}. \quad (6)$$

Найдем связь между энтальпией активации  $\Delta H^*$  и экспериментальной энергией активации  $E_A$ . Согласно определению ИЮПАК, энергия активации является эмпирическим параметром, характеризующим экспоненциальную температурную зависимость константы скорости химической реакции, и определяется из экспериментальной зависимости константы скорости от температуры с помощью выражения

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)}. \quad (7)$$

Подставим формулу (6) в выражение (7):

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left( \ln const + n \ln T - \frac{\Delta H^*}{RT} \right), \quad (8)$$

где *const* включает все сомножители (6), которые не зависят от температуры. Дифференцирование (8) приводит к результату

$$E_A = nRT + \Delta H^*,$$

или

$$\Delta H^* = E_A - nRT. \quad (9)$$

Подставим (9) в (6), и получим *основную формулу термодинамического аспекта теории активированного комплекса для реакции в газовой фазе*:

$$k = \frac{kT}{h} e^n \left( \frac{RT}{N_A \cdot 10^5} \right)^{n-1} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (10)$$

В уравнении (10), энергию активации  $E_A$  берут из опытных данных, а предэкспоненциальный множитель,

$$A_{\text{теор}} \equiv \frac{kT}{h} e^n \left( \frac{RT}{N_A \cdot 10^5} \right)^{n-1} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}, \quad (11)$$

рассчитывают теоретически. Для этого надо знать энтропию активации  $\Delta S^*$ . Её можно довольно точно оценить на основе справочных данных по энтропиям, причем в качестве оценки энтропии активированного комплекса можно взять соответствующие значения для похожей на него стабильной молекулы. Следует отметить, что энтропия  $\Delta S^*$  отвечает

стандартному состоянию с давлением 1 бар, для которого как раз и приведены все справочные значения термодинамических свойств. Именно для этого мы и заменили в формуле (2) константу равновесия  $K^*_c$  на  $K^*_p$ . ■

Формулы (10-11) можно применить для объяснения anomalously больших значений предэкспоненциального множителя некоторых мономолекулярных реакций. Как упоминалось выше, среднее значение предэкспоненты составляет  $A_\infty \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$  (так называемое *нормальное значение*). Однако для некоторых мономолекулярных реакций, величина  $A_\infty$  на три или более порядков больше нормальной. При мономолекулярном превращении ( $n = 1$ ), формула (11) преобразуется к виду

$$A_\infty \equiv \frac{kT e}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}.$$

Мономолекулярные реакции являются, как правило, эндотермическими, и характеризуются довольно большими положительными значениями энтальпии активации  $\Delta H^*$ . Следствием является то, что энтропия активации  $\Delta S^*$  также является положительной (в противном случае энергия Гиббса активации была бы очень большой положительной величиной, что соответствует очень малому значению константы скорости). В некоторых случаях увеличение энтропии при образовании активированного комплекса весьма значительно ( $\Delta S^*$  существенно больше нуля), что и приводит к большим величинам  $A_\infty$ . Например, при температуре 700 К множитель  $kTe/h = 10^{13.6} \text{ с}^{-1}$ , что близко к нормальному значению. Если энтропия активации  $\Delta S^* = 60 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ , то  $A_\infty = 10^{16.7} \text{ с}^{-1}$ , что в  $10^{3.1}$  раза больше величины  $A_\infty$ , которая соответствует  $\Delta S^* = 0$ .

## 6.2. РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ

В теории активированного комплекса, реакции в растворе рассматривают на основе уравнения (2):

$$k = \frac{kT}{h} K^*_c,$$

причем константу  $K^*_c$  отождествляют с константой равновесия образования активированного комплекса из исходных веществ  $A + B + \dots \rightleftharpoons AK$ :

$$K^*_c = \frac{[AK]}{[A][B]}. \quad (12)$$

Константа равновесия  $K^*_c$  является *концентрационной*, то есть зависит от состава раствора. Соответственно зависит от состава раствора и константа скорости  $k$ .

Рассмотрим *термодинамическую* константу равновесия  $K^{*\circ}$ , выраженную через активности исходных веществ и активированного комплекса, соответствующие стандартному состоянию «бесконечно разбавленный раствор»:

$$K^{*\circ} \equiv \frac{a_{AK}}{a_A a_B} = \frac{\gamma_{AK}[AK]}{\gamma_A \gamma_B [A][B]} = \frac{\gamma_{AK}}{\gamma_A \gamma_B} K^*_c. \quad (13)$$

В отличие от константы  $K^*_c$ , константа  $K^{*\circ}$  от состава не зависит (потому что она соответствует раствору определенного состава – бесконечно разбавленному).

Выразим константу  $K^*_c$  из условия (13) и подставим в (2). Получим

$$\begin{aligned} k &= \frac{kT}{h} K^{*\circ} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AK}} = \\ &= k^\circ \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AK}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $k^\circ \equiv \frac{kT}{h} K^{*\circ}$  – константа скорости реакции в бесконечно разбав-

ленном растворе; от концентраций  $k^\circ$  не зависит. Множитель  $\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AK}}$  от

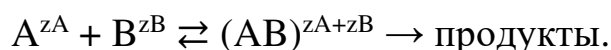
концентраций зависит, и определяет зависимость константы скорости  $k$  от состава раствора.

**Задача. Зависимость константы скорости реакции между ионами от ионной силы раствора. Условие.** Известно, что константы скорости простых реакций между заряженными частицами (ионами) зависят от состава раствора. Определите эту зависимость, исходя из выражения (14) и формулы предельного закона Дебая – Хюккеля

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \sqrt{I},$$

где  $z_i$  – заряд иона,  $I$  – ионная сила раствора,  $A_{DH}$  – постоянная теории Дебая-Хюккеля.

**Решение.** Запишем реакцию между ионами А и В в растворе в виде



Здесь  $z_A$  и  $z_B$  – зарядовые числа ионов. Активированный комплекс (AB) получен объединением ионов A и B, его заряд равен сумме  $z_A+z_B$  с учетом знаков зарядов.

Выпишем для реакции уравнение (14) в логарифмическом виде, выразим коэффициенты активности ионов по теории Дебая – Хюккеля, и проведем преобразования:

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg k^\circ + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{AB} = \\ &= \lg k^\circ - z_A^2 A_{DH} \sqrt{I} - z_B^2 A_{DH} \sqrt{I} + (z_A + z_B)^2 A_{DH} \sqrt{I} = \\ &= \lg k^\circ + 2z_A z_B A_{DH} \sqrt{I}. \end{aligned} \quad (15)$$

Полученная формула (15) представляет зависимость константы скорости от ионной силы, которая определяется составом раствора.

В водных растворах при комнатной температуре  $A_{DH} = 0.51$  л<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup>. Поэтому зависимость  $\lg k$  от корня из ионной силы представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом  $1.02 \cdot z_A z_B$ ,

$$\lg k = \lg k^\circ + 1.02 \cdot z_A z_B \sqrt{I},$$

которая убывает, если ионы имеют противоположный заряд, и возрастает, если ионы заряжены одноименно. Такая зависимость, предсказанная на основе теории активированного комплекса, действительно имеет место для ионных реакций (см. рис. 15). Она является проявлением *первичного солевого эффекта*, который заключается в увеличении скорости реакции при прибавлении в раствор посторонней соли, не имеющей общих ионов с участниками реакции. ■

### 6.3. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ. УРАВНЕНИЕ СКЕТЧАРДА

Рассмотрим вопрос о влиянии инертного растворителя на константу скорости простой реакции между заряженными частицами (ионами)  $A^{z_A} + B^{z_B} \rightarrow \text{продукты}$  ( $z_A$  и  $z_B$  – зарядовые числа ионов). Используем основную формулу термодинамического аспекта ТАК (2)

$$k = \frac{kT}{h} K^* c,$$

которую представим в виде

$$k = c \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}. \quad (16)$$

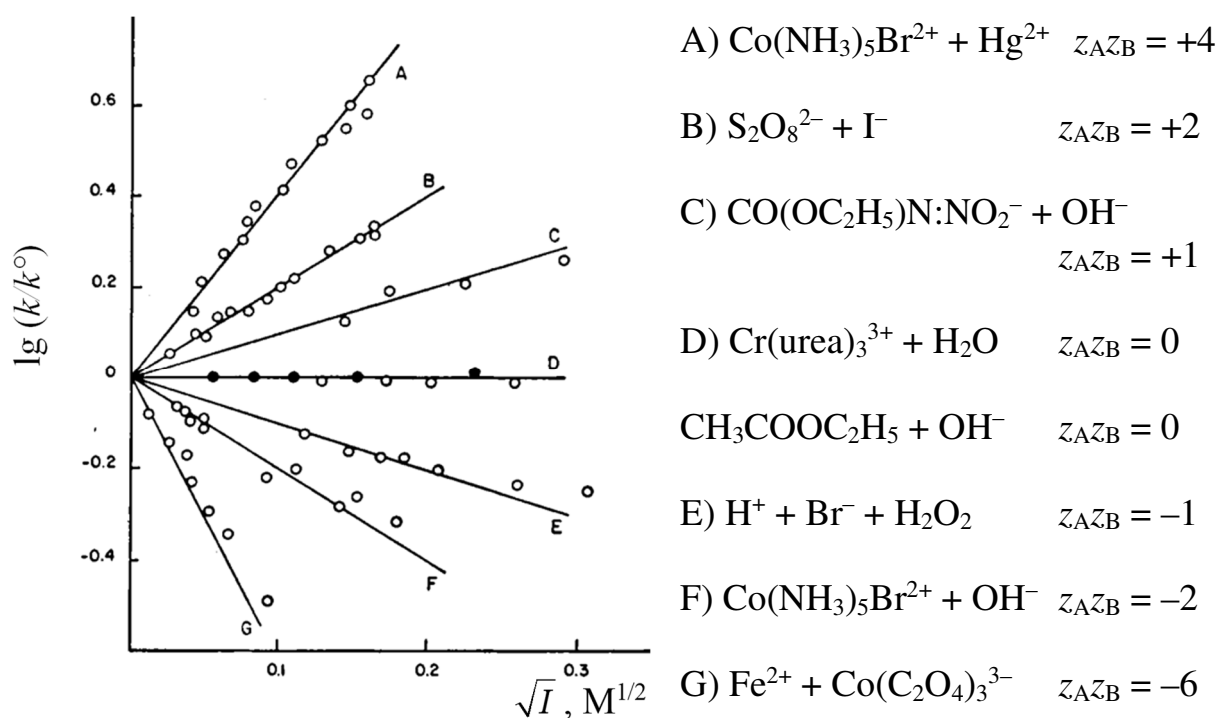


Рис. 15. Зависимость константы скорости различных ионных реакций от ионной силы раствора (Laidler 1963, Davies 1961, La Mer, 1932, Livingston, 1930)

В выражении (16)  $\Delta G^*$  – энергия Гиббса активации, отвечающая стандартному состоянию для растворенных веществ «бесконечно разбавленный раствор с концентрациями 1 моль/кг»,  $C$  – множитель, обеспечивающий выражение константы  $K^*_C$  по формуле  $K^*_C = C \exp(-\Delta G^*/(RT))$ .

В теории Скэтчарда (Scatchard, 1932) ионы А и В рассматриваются как проводящие сферы с радиусами  $r_A$  и  $r_B$  и зарядами  $z_{Ae}$  и  $z_{Be}$  ( $e$  – заряд электрона), а растворитель – сплошная диэлектрическая среда с постоянной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Первоначально ионы находятся на бесконечном расстоянии; в ходе реакции они сближаются и образуют активированный комплекс. В активированном комплексе ионы касаются друг друга, но не сливаются (они разделённые); расстояние между их центрами равно  $d_{AB}$  (см. рис. 16).

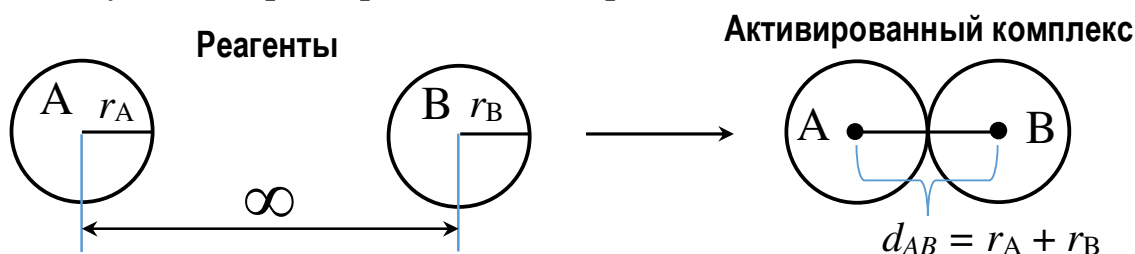


Рис. 16. Схема образования активированного комплекса при химической реакции между ионами А и В в сплошной среде растворителя (модель сближения шаров Скэтчарда)

Между ионами существует сильное и дальнедействующее электростатическое взаимодействие, сила которого выражается законом Кулона

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 x^2}.$$

Работа сближения ионов А и В от бесконечности до расстояния  $d_{AB}$  рассчитывается по формуле

$$W = \int_{-\infty}^{d_{AB}} \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 x^2} dx = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d_{AB}}.$$

Энергия Гиббса активации  $\Delta G^*$  (Дж/моль) может быть представлена в виде

$$\Delta G^* = \Delta G_{ch}^* + N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d_{AB}}, \quad (17)$$

где слагаемое  $N_A z_A z_B e^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 d_{AB})$  описывает электростатический вклад в энергию Гиббса активации при сближении заряженных частиц А и В, а  $\Delta G_{ch}^*$  учитывает все другие составляющие. Подставив соотношение (17) в формулу константы скорости (16), получим

$$\begin{aligned} k &= \mathbf{C} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ch}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d_{AB} kT}\right) = \\ &= k^\circ \exp\left(-\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d_{AB} kT}\right). \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь

$$k^\circ = \mathbf{C} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ch}^*}{RT}\right)$$

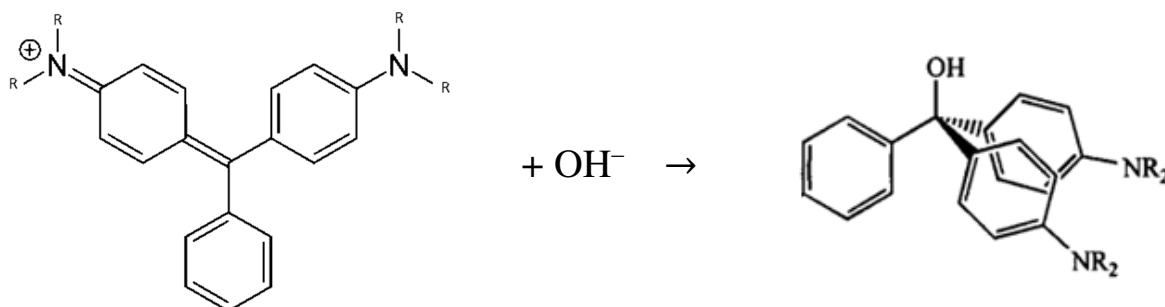
– константа скорости реакции А с В в растворителе с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = \infty$ . В таком растворителе электростатическое взаимодействие между реагирующими ионами отсутствует. Выражение (18) в логарифмической форме

$$\ln k = \ln k^\circ - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d_{AB} kT} \quad (19)$$

называется уравнением Скетчарда. Оно описывает зависимость константы скорости простой реакции между ионами от характерного свойства растворителя – диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Графики зависи-

мости в координатах  $\ln k - 1/\varepsilon$  должны представлять собой прямую линию с угловым коэффициентом  $(-z_A z_B e^2 / (4\pi \varepsilon_0 d_{AB} k T))$ . Если заряды реагирующих частиц одноименные, угловым коэффициент прямой будет отрицательным, если разноименные – положительным. Исходя из экспериментального значения углового коэффициента можно оценить величину  $d_{AB}$  – расстояние наибольшего сближения ионов в активированном комплексе. Следует отметить, что при варьировании диэлектрической проницаемости путем перехода от одного растворителя к другому, могут меняться и свойства активированного комплекса. В частности, может изменяться расстояние  $d_{AB}$ , и тогда график зависимости  $\ln k - 1/\varepsilon$  не будет прямолинейным.

**Задача. Оценка характерного размера активированного комплекса  $d_{AB}$  по уравнению Скетчарда.** Условие. Простая реакция между красителем *бриллиантовый зеленый* (однозарядный катион  $C_{27}H_{33}N_2^+$ ) и гидроксид-ионом  $OH^-$  идет по схеме



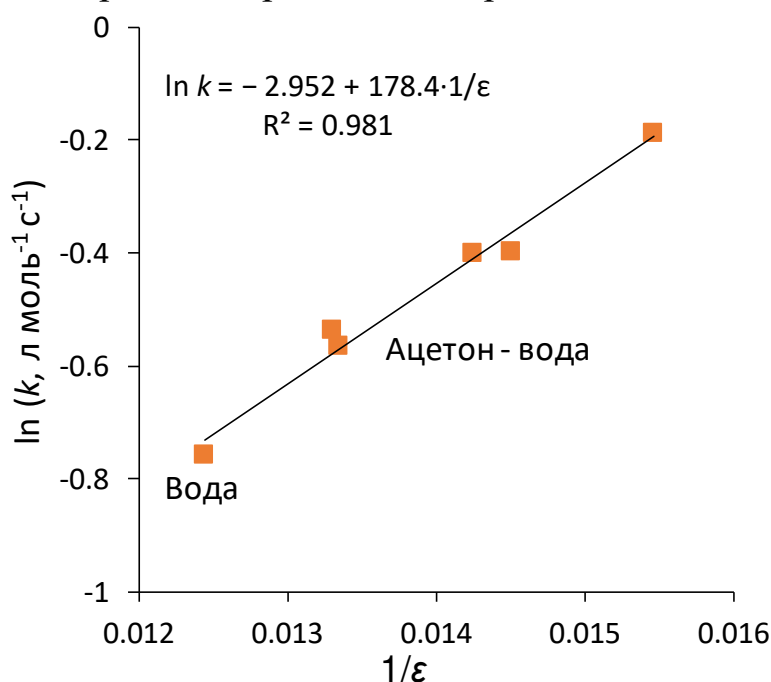
В ходе реакции образуется бесцветное карбинольное соединение  $C_{27}H_{33}N_2OH$ , а интенсивная зелёная окраска красителя исчезает. Значения константы скорости реакции определили в воде и смесях вода – ацетон различного состава при температуре 20 °С.

Содержание ацетона, г/л	0	92	96	173	191	255
$\varepsilon$	80.4	75.2	74.9	70.2	69.0	64.7
$k$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	0.47	0.58	0.57	0.67	0.67	0.83

Выясните, описывается ли зависимость константы скорости от состава растворителя уравнением Скетчарда (19), и оцените расстояние между реагирующими ионами  $d_{AB}$  в активированном комплексе.

Решение. Во второй строке таблицы приведены значения диэлектрической проницаемости смесей вода – ацетон, взятые из справочной литературы. На основе данных таблицы построим график зависимости кон-

станты скорости реакции от диэлектрической проницаемости в координатах  $\ln k - 1/\epsilon$  (рис. 16). Видно, что график может быть удовлетворительно аппроксимирован возрастающей прямой линией.



**Рис. 17.** Зависимость константы скорости реакции красителя бриллиантовый зеленый с  $\text{OH}^-$  в смесях вода-ацетон от их диэлектрической проницаемости при  $T = 20^\circ\text{C}$

Это соответствует уравнению Скотчарда (19). Знак углового коэффициента прямой определяется произведением  $-1 \cdot z_A \cdot z_B$ , которое для данной реакции ( $z_A = +1$ ,  $z_B = -1$ ) имеет значение  $+1$ , что отвечает возрастающей прямой. Величину  $d_{AB}$  найдем, сопоставив теоретическое выражение углового коэффициента зависимости  $\ln k$  от  $1/\epsilon$  с его экспериментальной оценкой:

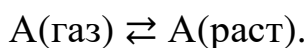
$$-\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{AB} kT} = 178.4. \quad (20)$$

Подставив в (20) значения физических постоянных, а также  $z_A = +1$ ,  $z_B = -1$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , получаем  $d_{AB} = 3.2 \times 10^{-10} \text{ м} = 3.2 \text{ \AA}$ . ■

#### 6.4. СВЯЗЬ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ И ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Константу скорости газофазной реакции можно с хорошей точностью рассчитать с помощью основного уравнения теории активированного комплекса (в статистическом аспекте). Выполнить аналогичный расчет константы скорости в жидком растворе невозможно, поскольку не определены суммы по состояниям реагентов и активированного комплекса. Тем не менее, с помощью термодинамического аспекта ТАК, можно выяснить связь констант скоростей в газе и в растворе.

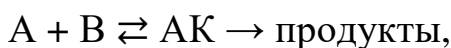
Используем следующий прием. Рассмотрим равновесие между каким-либо веществом А в газовой фазе и жидком растворе,



Термодинамическая константа равновесия этого процесса (термодинамическая константа Генри) определяется равенством

$$H_A = \gamma_A[A]/C(A), \quad (21)$$

где [А] и C(A) – концентрации в растворе и газе,  $\gamma_A$  – коэффициент активности А в растворе. Запишем уравнение (13) термодинамической константы равновесия образования активированного комплекса для реакции в растворе



и заменим в нем концентрации в растворе на концентрации в газе с помощью равенства (21). Примем во внимание выражение константы равновесия образования активированного комплекса в газовой фазе

$$K^*_{C(\text{газ})} = \frac{C(АК)}{C(A)C(B)},$$

и в результате будем иметь:

$$K^{*\circ}(\text{раст}) = \frac{\gamma_{АК}[АК]}{\gamma_A \gamma_B [A][B]} = \frac{H_{АК} C(АК)}{H_A H_B C(A)C(B)} = \frac{H_{АК}}{H_A H_B} K^*_{C(\text{газ})}.$$

Подставим полученное выражение константы равновесия  $K^{*\circ}(\text{раст})$  в формулу (14) константы скорости реакции в растворе:

$$k(\text{раст}) = \frac{kT}{h} K^{*\circ} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{АК}} = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{АК}} \frac{H_{АК}}{H_A H_B} K^*_{C(\text{газ})}. \quad (22)$$

Учитывая, что согласно уравнению (2), константа скорости реакции в газе определяется равенством

$$k(\text{газ}) = \frac{kT}{h} K^*_c(\text{газ}),$$

получаем из (22) соотношение между константами скорости одной и той же реакции в растворе и в газовой фазе:

$$k(\text{раст}) = k(\text{газ}) \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\text{АК}}} \frac{H_{\text{АК}}}{H_A H_B}. \quad (23)$$

В то время, как константы Генри исходных веществ,  $H_A$  и  $H_B$ , можно взять из справочной литературы, константа Генри активированного комплекса  $H_{\text{АК}}$  неизвестна. В этом заключается основная сложность при использовании соотношения (23).

**Задача.** Оценка константы скорости мономолекулярной реакции разложения оксида азота (V)  $\text{N}_2\text{O}_5$  в инертном растворителе. Условие. В газовой фазе константа скорости мономолекулярного распада оксида азота (V),



в пределе высоких давлений определяется выражением (Мелвин-Хьюз 1975)

$$\ln k_\infty(\text{газ}), \text{ с}^{-1} = 31.5 - 103 \text{ кДж/моль} / RT.$$

Определите константу скорости аналогичной реакции в инертном (химически не взаимодействующим с  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) жидком растворителе.

Решение. Реакция (24) является сложной, причем её начальной лимитирующей стадией является мономолекулярный распад  $\text{N}_2\text{O}_5$  на интермедиаты, последующие реакции которых приводят к образованию продуктов. Для оценки константы скорости лимитирующей стадии в растворе воспользуемся соотношением (23), которое для мономолекулярной реакции примет вид

$$k(\text{раст}) = k_\infty(\text{газ}) \frac{\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}}{\gamma_{\text{АК}}} \frac{H_{\text{АК}}}{H_{\text{N}_2\text{O}_5}}. \quad (25)$$

В данном случае применение соотношения (23), полученного на основе ТАК, к мономолекулярной реакции обосновано, поскольку дана константа скорости в пределе высоких давлений. В жидком растворе условия протекания таких реакций всегда соответствуют пределу высоких давлений, причем роль частиц М играют молекулы растворителя, концентрация которых весьма велика в сравнении с газовой фазой.

Будем считать, что молекула  $\text{N}_2\text{O}_5$  и активированный комплекс,

который имеет такой же состав, похожи по строению, и поэтому их константы Генри, а также коэффициенты активности, примерно одинаковы. Тогда в выражении (25) они сократятся, и мы получим

$$k(\text{раст}) \approx k_{\infty}(\text{газ}).$$

Полученное соотношение между константами скорости разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  в газовой фазе и в растворителе действительно имеет место. Согласно (Мелвин-Хьюз 1975), параметры температурной зависимости константы скорости реакции (24) в различных инертных растворителях,  $\ln k(\text{раст}), \text{c}^{-1} = \ln A - E_A / RT$ , примерно равны соответствующим величинам для газовой фазы:

Растворитель	$\ln (A, \text{c}^{-1})$	$E_A$ , кДж/моль
$\text{N}_2\text{O}_4$	32.8	105
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	31.1	103
$\text{CHCl}_3$	31.6	103
$\text{CCl}_4$	32.1	102
$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$	32.6	104
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	31.4	102
$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	32.4	105



## 7. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОСТИ. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ И ВЯЗКОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

### 7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИФФУЗИИ И ВЯЗКОСТИ

Такие физические явления, как диффузия и вязкость, оказывают влияние на кинетику химических превращений в жидкой фазе, поскольку воздействуют на скорость движения молекул реагентов. Рассмотрим их более подробно.

*Диффузия* – это неравновесный перенос частиц вещества, вызываемый молекулярным тепловым движением, и приводящий к равновесному распределению концентраций внутри фазы. В однофазной системе при постоянной температуре и отсутствии внешних сил, диффузия выравнивает концентрации каждого компонента по объёму системы.

Скорость диффузии выражается через *плотность диффузионного потока* вещества (или частиц)  $j$  (моль  $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ , или (число частиц)  $\cdot \text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) – количество вещества, проходящее в единицу времени путем диффузии через плоскую поверхность единичной площади, перпендикулярную направлению движения вещества. Зависимость диффузионного потока от пространственного распределения концентрации диффундирующего вещества определяется **1-м законом Фика**. Если в среде, где отсутствуют градиенты температуры, давления, и др., имеется градиент концентрации вещества, то в изотропной покоящейся среде диффузионный поток равен

$$j = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \mathbf{k} \right),$$

то есть диффузионный поток прямо пропорционален градиенту. В одномерном случае

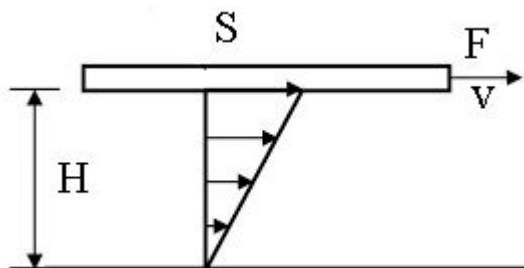
$$j = -D \frac{dC}{dx}.$$

Коэффициент пропорциональности  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) называется *коэффициентом диффузии*. Знак «–» означает, что перенос вещества происходит из области большей в область меньшей концентрации. Приведенное выражение 1-го закона Фика является, строго говоря, приближенным, и справедливо в изотермических условиях при условии независимой диффузии (поток вещества зависит только от градиента его собственной концентрации). Имеет место слабая зависимость коэффициента диффузии от

концентрации, однако в большинстве случаев, особенно в разбавленных растворах, ей можно пренебречь. Характерные значения коэффициентов диффузии небольших молекул в воде составляют  $(1 - 5) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

*Вязкость* – это свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной части среды относительно другой при деформации (например, при сдвиге). Её численной характеристикой является коэффициент динамической вязкости  $\eta$ , определяемый при рассмотрении ламинарного сдвигового течения жидкости между двумя плоскопараллельными пластинами. Пусть

нижняя пластина неподвижна, а верхняя движется со скоростью  $v$  под действием силы  $F$ ; площади пластин равны  $S$ , расстояние между ними  $H$ , величина касательного напряжения  $\tau = F/S$ . Слои жидкости при этом перемещаются со скоростями от  $v$  около верхней пластины до нуля около нижней; скорость деформации сдвига  $\dot{\gamma} = v/H$ . Для большинства жидкостей имеет место прямая пропорциональность между  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ :



Слои жидкости при этом перемещаются со скоростями от  $v$  около верхней пластины до нуля около нижней; скорость деформации сдвига  $\dot{\gamma} = v/H$ . Для большинства жидкостей имеет место прямая пропорциональность между  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$ :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности  $\eta$  в (1) называется *коэффициентом динамической вязкости* жидкости (или просто *вязкостью*). Соотношение (1) представляет собой *закон вязкого трения Ньютона*, а жидкости, для которых справедливо (1), носят название *ньютоновских жидкостей*. Практически все низкомолекулярные жидкости являются ньютоновскими. Единица измерения вязкости в системе СИ – Па·с (Паскаль-секунда). Вязкость воды при  $20^\circ\text{C}$   $\eta = 1.002 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Если какое-либо тело движется в жидкости, сила сопротивления среды (сила вязкого трения) пропорциональна скорости движения  $v$ , характерному размеру тела  $l$  и коэффициенту динамической вязкости  $\eta$ :

$$F_{\text{вязк}} = \kappa l \eta v,$$

$\kappa$  – числовой коэффициент, зависящий от формы тела. Для сферической частицы радиуса  $r$ , сила сопротивления среды определяется *формулой Стокса*

$$F_{\text{вязк}} = 6 \pi r \eta v. \quad (2)$$

## 7.2. ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАТИВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ. ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ И ВЯЗКОСТИ

Вязкость обусловлена переносом импульса между слоями жидкости за счет хаотического теплового движения молекул, и приводит к диссипации энергии при деформации среды. Диффузия – это перенос вещества из-за теплового движения, сопровождающийся флуктуациями концентрации. Вязкость и диффузия имеют в своей основе одну и ту же причину, и поэтому коэффициенты диффузии и вязкости связаны между собой. Выражение этой связи является одним из *флуктуационно-диссипативных соотношений*. Также в группу флуктуационно-диссипативных соотношений входят уравнения связи между коэффициентом диффузии и подвижностью частиц под действием внешних сил (коэффициент подвижности характеризует диссипацию энергии внешнего поля).

### Соотношение между коэффициентом диффузии и обобщенной подвижностью

Рассмотрим общий случай. Пусть жидкость находится под действием внешнего поля: частица в жидкости имеет потенциальную энергию  $U$ , и на неё действует сила  $F$ ,  $F = -dU/dx$ . В установившемся состоянии, сила  $F$  уравнивается силой вязкого сопротивления среды  $F_{\text{вязк}}$ , прямо пропорциональной скорости частицы. В результате, под действием силы  $F$  частицы перемещаются в среднем со скоростью  $v$ , пропорциональной величине силы:

$$v = u_{\text{gen}} \cdot F.$$

Коэффициент пропорциональности  $u_{\text{gen}}$  называется обобщенной подвижностью. Поток частиц под действием силы  $F$  – поток миграции – определяется выражением

$$j_{\text{migr}} = vC = u_{\text{gen}} \cdot F \cdot C = -u_{\text{gen}} \frac{dU}{dx} C(x), \quad (3)$$

где  $C(x)$  – концентрация частиц, которая зависит от пространственной координаты  $x$ .

Известно, что пространственное распределение частиц в поле внешней силы определяется распределением Больцмана:

$$C(x) = C^{\circ} \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right), \quad (4)$$

причем  $C^\circ$  – концентрация в области, где действие поля отсутствует ( $U = 0$ ).

Если пространственное распределение частиц неоднородно, то возникает поток диффузии, который выражается с помощью первого закона Фика:

$$j_{diff} = -D \frac{dC}{dx}.$$

Принимая во внимание распределение Больцмана (4), имеем

$$\frac{dC}{dx} = C^\circ \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) \cdot \left(-\frac{1}{kT}\right) \frac{dU}{dx} = C(x) \left(-\frac{1}{kT}\right) \frac{dU}{dx},$$

откуда диффузионный поток

$$j_{diff} = C(x) \frac{D}{kT} \frac{dU}{dx}. \quad (5)$$

В установившемся состоянии, когда частицы в жидкости в среднем не перемещаются, суммарный поток частиц равен нулю,

$$j_{migr} + j_{diff} = 0. \quad (6)$$

Подставляя в равенство (6) выражения (3) и (5), имеем

$$-u_{gen} \frac{dU}{dx} C(x) + C(x) \frac{D}{kT} \frac{dU}{dx} = 0,$$

откуда получаем соотношение Эйнштейна - Смолуховского между коэффициентом диффузии и обобщенной подвижностью частицы:

$$D = u_{gen} kT. \quad (7)$$

Полученная формула (7) является флуктуационно-диссипативным соотношением. Она связывает коэффициент диффузии, который является проявлением флуктуаций концентрации в системе, и обобщенную подвижность, характеризующую диссипацию энергии внешнего поля.

### Формула Стокса – Эйнштейна

Рассмотрим движение сферической частицы радиуса  $r$  в вязкой жидкости под действием силы  $F$ , обусловленной внешним полем. Сила  $F$  уравнивается силой вязкого сопротивления среды, определяемой формулой Стокса (2). При равновесии силы  $F$  и  $F_{вязк}$  равны друг другу:

$$F = 6\pi r \eta v.$$

Принимая во внимание определение обобщенной подвижности из соотношения  $v = u_{gen} F$ , можно написать для  $u_{gen}$  равенство:

$$u_{gen} = \frac{1}{6\pi r\eta}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), получаем формулу Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}. \quad (9)$$

Это флуктуационно-диссипативное соотношение, связывающее коэффициент диффузии сферической частицы с вязкостью среды.

### Формула Нернста – Эйнштейна

Рассмотрим движение иона заряда  $z_i e$  под действием электрического поля с напряженностью  $E$ . Кулоновская сила  $F_q = z_i e E$  ( $z_i$  – зарядовое число иона,  $e$  – заряд электрона), с которой электрическое поле действует на ион, уравновешивается силой вязкого сопротивления среды, прямо пропорциональной установившейся скорости движения. В результате, скорость иона  $v_i$  пропорциональна кулоновской силе  $F_q$  и напряженности электрического поля  $E$ :

$$v_i = u_{gen} \cdot F_q = u_{gen} z_i e E.$$

Коэффициент пропорциональности между  $v_i$  и  $E$  называется *электрической подвижностью иона* (абсолютной скоростью движения иона) и обозначается  $u_i$ :

$$u_i = v_i / E = u_{gen} |z_i| e.$$

Таким образом, при движении иона в жидкости под действием электрического поля обобщенная подвижность выражается через электрическую подвижность иона:

$$u_{gen} = \frac{u_i}{|z_i| e}. \quad (10)$$

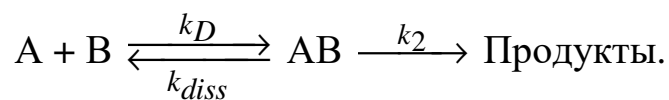
Подставляя выражение (10) в соотношение Эйнштейна – Смолуховского (7), получаем формулу Нернста – Эйнштейна

$$D_i = u_i \frac{kT}{|z_i| e}.$$

Она также является флуктуационно-диссипативным соотношением, и связывает коэффициент диффузии (характеристику флуктуаций концентрации) и электрическую подвижность иона (характеризующую диссипацию энергии электрического поля при движении заряженных частиц).

### 7.3. ОСОБЕННОСТИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОСТИ

Пусть простая химическая реакция между молекулами А и В протекает в жидкой фазе (молекулы электронейтральны и не взаимодействуют друг с другом на расстоянии). Понятно, что для осуществления химического взаимодействия, между частицами должен произойти контакт (столкновение). В жидкости молекулы растворенных веществ А и В окружены сольватной оболочкой из молекул растворителя, а их перемещение происходит посредством небольших скачков из одной оболочки в другую. В результате молекула одного реагента может попасть в сольватную оболочку другого реагента – другими словами, молекулы А и В окажутся в одной *клетке*, ограниченной молекулами растворителя, и образуют *столкновительный комплекс (контактную пару)* АВ. За время пребывания в клетке может произойти химическое взаимодействие между А и В. Указанные процессы можно изобразить в виде схемы



Здесь  $k_D$  – константа скорости образования столкновительного комплекса. Этот процесс имеет весьма малую энергию активации, и можно считать, что комплекс образуется почти при каждом соударении А и В. По своей природе столкновительный комплекс очень неустойчивый, связь между фрагментами А и В в нём слабая. Только образовавшись, комплекс почти сразу распадается в сторону либо продуктов, либо исходных веществ. Поэтому концентрация АВ является квазистационарной и может быть представлена выражением

$$[AB] = \frac{k_D}{k_{diss} + k_2} [A][B]$$

Скорость химической реакции между А и В, определяемая как скорость образования продуктов, равна

$$r = \frac{k_2 k_D}{k_{diss} + k_2} [A][B],$$

причем наблюдаемая константа скорости реакции

$$k_{набл} = \frac{k_2 k_D}{k_{diss} + k_2}. \quad (11)$$

Рассмотрим предельные случаи полученного выражения (11). Если  $k_2 \gg k_{diss}$  (столкновительный комплекс очень быстро распадается в сторону продуктов), константа скорости реакции

$$k_{набл} \rightarrow k_D.$$

Это случай, когда молекулы А и В реагируют очень быстро (химическое взаимодействие происходит практически мгновенно при касании частиц), и наблюдаемая скорость химической реакции будет равна частоте соударений А и В друг с другом. Поскольку передвижение молекул А и В в покоящейся жидкости происходит путем диффузии, такие быстрые реакции называют *диффузионно контролируруемыми*;  $k_D$  – константа скорости диффузионно контролируемой реакции.

Если  $k_2 \ll k_{diss}$  (столкновительный комплекс очень быстро распадается обратно на исходные молекулы, а химическое превращение медленное), константа скорости реакции

$$k_{набл} \rightarrow k_2 k_D / k_{diss}.$$

В этом случае наблюдаемая константа обозначается  $k_{ch}$  ( $k_{ch} \equiv k_2 k_D / k_{diss}$ ). Столкновительный комплекс в такой ситуации приближается по свойствам к активированному комплексу, и константа  $k_{ch}$  может быть рассчитана по теории активированного комплекса.

В общем случае наблюдаемую константу  $k_{набл}$  можно выразить через предельные величины  $k_D$  и  $k_{ch}$ . Умножим числитель и знаменатель (11) на  $k_D / k_{diss}$ , учтем, что  $k_{ch} = k_2 k_D / k_{diss}$ , и получим

$$k_{набл} = \frac{(k_2 k_D / k_{diss}) k_D}{k_D + (k_2 k_D / k_{diss})} = \frac{k_{ch} k_D}{k_{ch} + k_D}.$$

В то время как константа  $k_{ch}$  соответствует химическому взаимодействию молекул А и В и может быть оценена на основе теории активированного комплекса, константа  $k_D$  определяется физическими процессами – диффузией и частотой соударений частиц А и В.

#### 7.4. ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ. УРАВНЕНИЕ СМОЛУХОВСКОГО

Некоторые реакции, например рекомбинация атомов и радикалов, характеризуются весьма малой величиной активационного барьера, и в жидкой среде протекают очень быстро – практически каждая встреча реагентов А и В приводит к мгновенному химическому превращению. Общая скорость взаимодействия А с В определяется частотой соударений и лимитируется скоростью взаимной диффузии молекул реагентов друг к другу – это *диффузионно контролируемые реакции*. Рассмотрим теорию кинетики таких реакций.

Для количественного представления поступательного движения и столкновений молекул А и В в жидкости, опишем их перемещение как диффузию в сплошной среде растворителя; коэффициенты диффузии равны соответственно  $D_A$  и  $D_B$ . Концентрации молекул (число частиц в единице объёма) обозначим  $n_A$  и  $n_B$ . Форму молекул аппроксимируем шарами с радиусами  $r_A$  и  $r_B$ . Рассмотрим небольшой промежуток времени, такой, что изменением концентраций А и В с течением времени можно пренебречь. Так как при химическом взаимодействии реагенты расходятся, возникает диффузионный поток частиц друг к другу. В изотропной жидкости распределение частиц А относительно В зависит только от расстояния между ними и является сферически симметричным. Скорость химической реакции А с В равна суммарному потоку А к В,<sup>1</sup> то есть числу частиц А, которые касаются в единицу времени всех сфер В, находящихся в единице объёма раствора. Касание происходит, когда расстояние между частицами равно  $r_A + r_B$ .

Суммарный поток рассчитаем в рамках стационарной задачи о диффузии к поглощающей сфере, в качестве которой рассмотрим молекулу В. Будем считать частицу В неподвижной и имеющей радиус  $d_{AB} = r_A + r_B$ . Используем сферическую систему координат, начало координат находится в центре В, радиальная координата  $r$  – расстояние от этого центра, от угловых координат концентрации и потока не зависят. Частица А – материальная точка, перемещающаяся в сплошной среде

---

<sup>1</sup> Скорость реакции – неотрицательная скалярная величина, а поток – это вектор, характеризующийся величиной и направлением. Скорость реакции равна абсолютной величине вектора суммарного потока.

растворителя посредством диффузии, причем коэффициент диффузии  $D = D_A + D_B$ . Суммарный поток А к В представляется выражением

$$J = 4\pi d_{AB}^2 n_B j,$$

где  $4\pi d_{AB}^2 n_B$  – суммарная площадь поверхности поглощающих сфер В в единице объёма раствора,  $j$  – плотность диффузионного потока частиц А на поверхность одной частицы В. Согласно 1-му закону Фика,

$$j = -D \frac{dn_A}{dr} \Big|_{r=d_{AB}}.$$

Таким образом, абсолютная величина суммарного потока

$$J = 4\pi d_{AB}^2 D \frac{dn_A}{dr} \Big|_{r=d_{AB}} n_B.$$

В нашей задаче, концентрация  $n_A$  зависит от расстояния  $r$  от центра сферы В. Вдали от частицы В,

$$\text{при } r = \infty, n_A = n_A^\circ, \quad (12)$$

где  $n_A^\circ$  – средняя концентрация А в растворе. На поверхности поглощающей сферы В,

$$\text{при } r = d_{AB}, n_A = 0. \quad (13)$$

Для того, чтобы найти зависимость  $n_A(r)$ , а затем производную  $dn_A/dr$  и суммарный поток  $J$ , поставим и решим задачу о стационарном распределении частиц А в зависимости от расстояния  $r$  от центра поглощающей сферы В.

Сначала получим дифференциальное уравнение зависимости  $n_A(r)$ . Будем исходить из того, что суммарный поток точек А (число частиц А, подходящих к сфере В в единицу времени) не зависит от расстояния  $r$ . Следовательно, общий поток частиц А через сферу радиуса  $r$  такой же, как и через сферу радиуса  $r + dr$ . Запишем это условие с использованием 1-го закона Фика:

$$-D \frac{dn_A}{dr} \Big|_r \cdot 4\pi r^2 = -D \frac{dn_A}{dr} \Big|_{r+dr} \cdot 4\pi (r + dr)^2,$$

или

$$-D \frac{dn_A}{dr} \Big|_r \cdot 4\pi r^2 = -D \left( \frac{dn_A}{dr} \Big|_r + \frac{d^2 n_A}{dr^2} \Big|_r \cdot dr \right) \cdot 4\pi (r + dr)^2. \quad (14)$$

Раскроем скобки в правой части равенства (14), и оставим только слагаемые, пропорциональные  $dr$  в степени 0 или 1. В результате будем иметь.

$$\left. \frac{dn_A}{dr} \right|_r \cdot r^2 = \left. \frac{dn_A}{dr} \right|_r \cdot r^2 + \left. \frac{dn_A}{dr} \right|_r \cdot 2rdr + \left. \frac{d^2n_A}{dr^2} \right|_r \cdot r^2 \cdot dr.$$

Произведем сокращения и получим искомое дифференциальное уравнение для  $n_A(r)$ :

$$\frac{d^2n_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dn_A}{dr} = 0. \quad (15)$$

Отметим, что уравнение (15) представляет собой 2-й закон Фика для стационарной сферически симметричной диффузионной задачи при отсутствии источников и стоков вещества.

Решить уравнение (15) можно путем замены функции  $n_A(r)$  на  $y(r) = n_A(r) \cdot r$ , или  $n_A = y/r$ . Легко убедиться, что дифференциальное уравнение для функции  $y$  имеет вид

$$\frac{d^2y}{dr^2} = 0.$$

Его решение

$$y(r) = Ar + B,$$

откуда

$$n_A(r) = A + B/r.$$

Постоянные интегрирования  $A$  и  $B$  находим из граничных условий (12-13), и получаем функцию

$$n_A(r) = n_A^\circ (1 - d_{AB}/r).$$

и производную

$$\frac{dn_A}{dr} = n_A^\circ \frac{d_{AB}}{r^2}.$$

Таким образом, суммарный поток  $A$  к  $B$ , равный скорости диффузионно-контролируемой химической реакции  $A$  с  $B$ ,

$$\begin{aligned} J &= 4\pi d_{AB}^2 D \left. \frac{dn_A}{dr} \right|_{r=d_{AB}} = 4\pi d_{AB} D n_B n_A^\circ = \\ &= 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B) n_B n_A^\circ. \end{aligned}$$

Соответствующая константа скорости

$$k_D = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B). \quad (16)$$

Выражение константы скорости диффузионно-контролируемой реакции (16) называется *уравнением Смолуховского*; оно получено М. Смолуховским (1917) при решении задачи о кинетике коагуляции коллоидных частиц.

### 7.5. РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ДИФФУЗИОННО КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

Как показано выше, для электронейтральных частиц константа скорости реакции А с В представляется *уравнением Смолуховского* (16)

$$k_D = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B),$$

где  $r_A, r_B$  – радиусы частиц, м,  $D_A, D_B$  – коэффициенты диффузии, м<sup>2</sup>/с; константа скорости  $k_D$  измеряется в м<sup>3</sup> частица<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Если в качестве единицы измерения константы использовать л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, уравнение Смолуховского имеет вид

$$k_D = 4 \times 10^3 \pi N_A (r_A + r_B) (D_A + D_B), \quad (17)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Коэффициент диффузии сферической частицы радиуса  $r$  в жидкой среде с динамической вязкостью  $\eta$  можно вычислить с помощью формулы Стокса – Эйнштейна (9). Подставляя выражение коэффициента диффузии (9) в уравнение (17), получаем ещё один вариант уравнения Смолуховского

$$k_D = \frac{4 \times 10^3 RT}{6\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A \times r_B}.$$

Если радиусы частиц равны друг другу,  $r_A = r_B$ , то

$$k_D = \frac{8 \times 10^3 RT}{3\eta}. \quad (18)$$

Следует отметить, что при одинаковых радиусах величина  $k_D$  является минимальной; при увеличении отклонения  $r_A/r_B$  от единицы, значение  $k_D$  возрастает.

Характерной особенностью диффузионно-контролируемых реакций является зависимость константы скорости от вязкости растворителя,  $k_D \sim 1/\eta$ . Диффузионная константа скорости реакции одинаковых частиц в воде имеет значения

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta(\text{воды}), \text{мПа}\cdot\text{с}$	$k_D, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
20	1.0016	$6.5 \times 10^9$
25	0.89002	$7.4 \times 10^9$

Температурная зависимость  $k_D$  определяется величиной  $E_\eta$  в зависимости динамической вязкости растворителя от температуры  $\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT)$ ; для воды  $E_\eta = 16.8$  кДж/моль (Денисов, 2000).

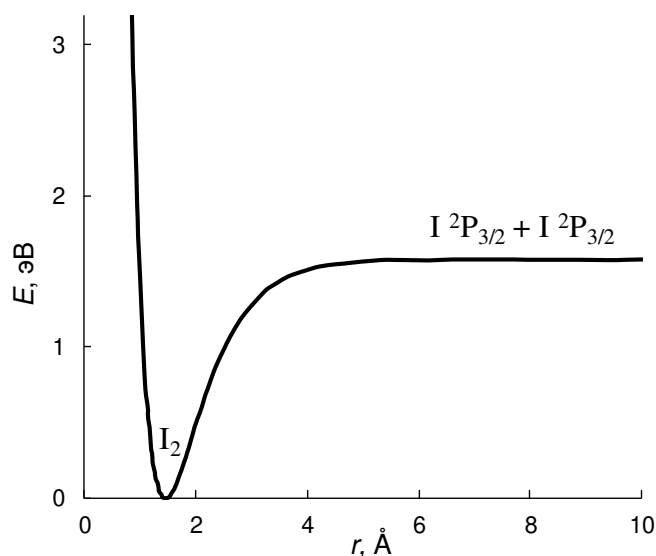
У некоторых диффузионно-контролируемых реакций константа скорости может быть относительно небольшой, порядка  $10^7$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, хотя характерная зависимость от вязкости сохраняется. Обусловлено это стерическими требованиями – для того, чтобы реакция прошла, молекулы реагентов должны столкнуться в нужной ориентации. Из-за этого константа скорости может снизиться на несколько порядков. Особенно ярко этот эффект проявляется при реакциях макромолекул.

### **Задача. Константа скорости реакции рекомбинации атомов иода в водном растворе.**

Условие. Рассчитайте константу скорости реакции

$\text{I}^\cdot + \text{I}^\cdot \rightarrow \text{I}_2$  в воде при температуре 25 °С.

Решение. На рис. 18 показана потенциальная кривая молекулы  $\text{I}_2$ . Из нее понятно, что реакция рекомбинации атомов иода безактивационная, и поэтому является очень быстрой при условии эффективного отвода избыточной энергии от квазимолекулы. В конденсированной фазе процессы отвода энергии идут очень быстро; таким образом, скорость реакции будем определяться не химическим превращением, а диффузией атомов друг к другу. Рассчитаем константу скорости по уравнению Смолуховского (18), и получим значение  $7.4 \times 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при 25 °С. ■



**Рис. 18. Потенциальная кривая молекулы иода  $\text{I}_2$  в основном электронном состоянии**

Если происходит диффузионно-контролируемая реакция между заряженными частицами, то выражение её константы скорости определяется уравнением Дебая – Смолуховского

$$k_D = 4\pi(r_A + r_B)(D_A + D_B) \frac{\alpha}{e^\alpha - 1}, \quad \text{где } \alpha = \frac{z_A z_B e^2 N_A}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (r_A + r_B) RT}.$$

По сравнению с уравнением Смолуховского для электронейтральных частиц, уравнение Дебая – Смолуховского содержит дополнительный множитель  $\alpha/(e^\alpha - 1)$ . Его значения при температуре 298 К для водных растворов при характерном значении суммы радиусов реагентов  $(r_A + r_B) = 4 \text{ \AA}$  представлены ниже.

$z_A z_B$	-2	-1	0	+1	+2
$\frac{\alpha}{e^\alpha - 1}$	3.55	2.10	1	0.38	0.11

Видно, что благодаря притяжению противоположно заряженных ионов ( $z_A z_B < 0$ ), константа скорости диффузионно-контролируемой реакции ними больше, чем между электронейтральными частицами. Если ионы одноименно заряженные ( $z_A z_B > 0$ ) и имеет место отталкивание, константа скорости уменьшается.

## ПРИЛОЖЕНИЕ. ВЫЧИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

### П.1. ИНТЕГРАЛЫ, СВЯЗАННЫЕ С РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МАКСВЕЛЛА

**Интеграл Пуассона – Гаусса**

$$I_{PG} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi},$$

$$I_0 = I_{PG}/2 = \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Для вычисления  $I_{PG}$ , определим величину квадрата этого интеграла:

$$(I_{PG})^2 = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy.$$

Перейдем к полярным координатам  $(r, \varphi)$ ,  $x^2 + y^2 = r^2$ , и выполним интегрирование по  $\varphi = [0, 2\pi]$ , поскольку подынтегральное выражение от  $\varphi$  не зависит:

$$(I_{PG})^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r d\varphi dr = \int_0^{\infty} e^{-r^2} 2\pi r dr = \pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} dr^2 = \pi \int_0^{\infty} e^{-u} du = \pi.$$

В результате получаем  $I_{PG} = \sqrt{\pi}$ .

**Интеграл** 
$$I_1 = \int_0^{+\infty} x e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$$

находят путем выражения через интеграл элементарной функции  $e^{-x}$ :

$$I_1 = \int_0^{+\infty} x e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx^2 = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} e^{-u} du = \frac{1}{2}.$$

**Интегралы** 
$$I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx$$

определяют с помощью *формулы понижения порядка*, которую выводят интегрированием по частям:

$$I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx = -\frac{1}{2} \int_0^{+\infty} x^{n-1} (-2x) e^{-x^2} dx = -\frac{1}{2} \int_{x=0}^{+\infty} x^{n-1} de^{-x^2} =$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{1}{2} \int_{x=0}^{+\infty} x^{n-1} de^{-x^2} = -\frac{1}{2} \left[ \left( x^{n-1} e^{-x^2} \right)_{x=0}^{+\infty} - \int_{x=0}^{+\infty} e^{-x^2} dx^{n-1} \right] = \\
 &= -\frac{1}{2} \left[ 0 - (n-1) \int_0^{+\infty} x^{n-2} e^{-x^2} dx \right] = \frac{n-1}{2} \int_0^{+\infty} x^{n-2} e^{-x^2} dx = \frac{n-1}{2} I_{n-2}.
 \end{aligned}$$

Таким образом, формула понижения порядка имеет вид

$$I_n = \frac{n-1}{2} I_{n-2}, \quad \text{или} \quad \int_0^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx = \frac{n-1}{2} \int_0^{+\infty} x^{n-2} e^{-x^2} dx.$$

Интегралы  $I_2, I_3, I_4$  определяются следующим образом:

$$I_2 = \int_0^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{4},$$

$$I_3 = \int_0^{+\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \int_0^{+\infty} x e^{-x^2} dx = I_1 = \frac{1}{2},$$

$$I_4 = \int_0^{+\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{2} \int_0^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{3}{2} I_2 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}.$$

## П.2. ВЫРАЖЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА ПО ИМПУЛЬСАМ И СКОРОСТЯМ

**Плотность вероятности распределения Максвелла по одной координате вектора импульса** (по импульсу в одномерном пространстве) выражается формулой

$$f(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right). \quad (1)$$

Подробнее см. в Главе 2, С. 21-22.

**Распределение Максвелла по координате вектора скорости** имеет вид

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (2)$$

Вывод см. в Главе 2, С. 22-23.

**Распределение Максвелла по абсолютной величине вектора скорости** представляется выражением

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2. \quad (3)$$

Вывод см. в Главе 2, С. 23-24.

### П.3. СРЕДНИЕ СКОРОСТИ МОЛЕКУЛ ГАЗА

#### П.3.1. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

Здесь и далее, среднее значение какой-либо величины  $x$  обозначается  $\bar{x}$  или  $\langle x \rangle$ . Среднее значение непрерывной случайной величины  $x$  рассчитывается по формуле математического ожидания

$$\bar{x} = \int x f(x) dx,$$

где  $f(x)$  – плотность вероятности распределения  $x$ , а интегрирование производится по всей области значений  $x$ .

В этом разделе вычисления основаны на выражении (2) для плотности вероятности распределения координаты вектора скорости.

**Среднее значение координаты вектора скорости** найдем по формуле среднего значения с использованием плотности вероятности (2):

$$\begin{aligned} \bar{v}_x &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= \int_0^{+\infty} v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x - \int_0^{+\infty} v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = 0. \end{aligned}$$

Здесь учтено, что подынтегральная функция симметрична относительно начала координат.

**Среднее значение модуля координаты вектора скорости:**

$$\begin{aligned} \langle |v_x| \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} |v_x| f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} |v_x| \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= 2 \int_0^{+\infty} v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{2kT}{m} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) d\left(\frac{mv_x^2}{2kT}\right) = \\ &= \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_0^{+\infty} e^{-u} du = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \end{aligned}$$

В этом случае подынтегральная функция симметрична относительно оси ординат.

**Средняя скорость в данном направлении:**

$$\begin{aligned}\bar{v}_x &= \int_0^{+\infty} v_x f(v_x) dv_x = \int_0^{+\infty} v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{kT}{m} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) d\left(\frac{mv_x^2}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \int_0^{+\infty} e^{-u} du = \\ &= \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.\end{aligned}\quad (4)$$

**Число ударов молекул о стенку.** Пусть стенка представляет собой плоскость  $yz$  и ей перпендикулярна координата  $x$ . Если средняя скорость движения молекул газа в направлении стенки равна  $\bar{v}_x$ , см/с (она дается формулой (4)), то за 1 секунду о площадку  $1 \text{ см}^2$  ударятся все молекулы, которые находятся на расстоянии от стенки  $\bar{v}_x \cdot (1 \text{ с})$  или ближе. Таким образом, число соударений молекул с  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 с представляется выражением

$$Z = n \cdot \bar{v}_x \cdot 1 \text{ с} \cdot 1 \text{ см}^2 = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

где  $n$  – концентрация молекул, равная их числу в  $1 \text{ см}^3$  газовой фазы.

### П.3.2. ДВИЖЕНИЕ В ТРЕХМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

В этом разделе рассматриваются различные характеристики абсолютного значения  $v$  вектора скорости молекулы газа в трехмерном пространстве; соответствующая плотность вероятности  $f(v)$  представляется выражением (3).

**Наиболее вероятную скорость**  $v_{\text{нв}}$  найдем из условия максимума функции (3):

$$\frac{df(v)}{dv} = 0.$$

График функции (3), изображенный на рис. 4 (Глава 2), показывает, что её единственный экстремум является именно максимумом. Выполним дифференцирование по  $v$ :

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[ 2v \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) + v^2 \left(-\frac{mv}{kT}\right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right] = 0.$$

Найдем значение  $v$ , обеспечивающее равенство производной нулю. Это и будет наиболее вероятная скорость  $v_{\text{HB}}$ .

$$2v - v^3 \frac{m}{kT} = 0,$$

$$v_{\text{HB}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (5)$$

**Средняя скорость**  $\bar{v}$  рассчитывается следующим образом.

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \int_0^{+\infty} v \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv = \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} \left( \frac{mv^2}{2kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\left( \frac{mv^2}{2kT} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Введем переменную интегрирования  $x = \left( \frac{mv^2}{2kT} \right)^{1/2}$ , тогда

$$\begin{aligned} \bar{v} &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} I_3 = 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \frac{1}{2} = \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \end{aligned} \quad (6)$$

**Среднеквадратичную скорость**  $v_{\text{СК}}$  определим как корень из среднего значения  $v^2$ :  $v_{\text{СК}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ .

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv = \int_0^{+\infty} v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv = \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \int_0^{\infty} \left( \frac{mv^2}{2kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\left( \frac{mv^2}{2kT} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Введем переменную интегрирования  $x = \left(\frac{mv^2}{2kT}\right)^{1/2}$ , тогда

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{2kT}{m} I_4 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{2kT}{m} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \\ &= \frac{3kT}{m} \\ v_{\text{СК}} &= \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.73 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \end{aligned} \quad (7)$$

#### II.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА ПО ВЕЛИЧИНЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЫ

Выражение распределения Максвелла по кинетической энергии  $\varepsilon$  в трехмерном пространстве получим, исходя из распределения (3) по абсолютной величине скорости  $v$ . Скорость и энергия связаны соотношением

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2},$$

следовательно

$$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}, \quad dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{m}} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon.$$

Запишем выражение доли молекул с абсолютным значением вектора скорости в интервале  $[v, v + dv]$ , и получим из него формулу для числа молекул с энергиями от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) 4\pi \frac{2\varepsilon}{m} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{m}} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon = \\ &= \frac{2\varepsilon^{1/2}}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = f(\varepsilon)d\varepsilon. \end{aligned}$$

Множитель перед  $d\varepsilon$  – это и есть искомая плотность вероятности распределения по кинетической энергии молекулы:

$$f(\varepsilon) = \frac{2\varepsilon^{1/2}}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (8)$$

**Средняя кинетическая энергия молекул газа в трехмерном пространстве** вычисляется по формуле среднего значения

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \int_0^{\infty} \frac{2\varepsilon^{3/2}}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \frac{2kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \end{aligned}$$

Чтобы представить интеграл в полученной формуле в виде  $I_n$ , введем переменную  $x = \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/2}$ . Тогда

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{2kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx^2 = \frac{4kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{4kT}{\sqrt{\pi}} I_4 = \frac{4kT}{\sqrt{\pi}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \\ &= \frac{3kT}{2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Сравнение выражений (7) и (9) показывает, что средняя кинетическая энергия молекул газа

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3kT}{2}.$$

Для **двумерного пространства**, получим сначала формулу распределения по абсолютной величине вектора скорости  $v$ , причем

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2.$$

Исходя из распределения (2), запишем выражение доли молекул со скоростью в интервале  $[v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y]$ :

$$\frac{dN}{N} = \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y = \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y. \quad (10)$$

Перейдем в (10) к полярным координатам  $(v, \varphi)$  и выполним интегрирование по  $\varphi$ . В результате получим выражение формулу для числа молекул с абсолютным значением вектора скорости в интервале  $[v, v + dv]$ :

$$\frac{dN}{N} = \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 2\pi v dv =$$

$$= \frac{m}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv. \quad (11)$$

Множитель перед  $dv$  в (11) представляет собой плотность вероятности распределения по модулю вектора скорости молекулы в двумерном пространстве:

$$f(v) = \frac{mv}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Затем перейдем от скорости  $v$  к кинетической энергии  $\varepsilon$  с использованием известной формулы  $\varepsilon = mv^2/2$ . Интервал скорости молекулы  $[v, v + dv]$  соответствует диапазону её кинетической энергии  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ , а доля молекул со скоростями и/или энергиями в этих диапазонах определяется соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= \frac{mv}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \frac{m}{2kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv^2 = \\ &= \frac{m}{2kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right) = \\ &= \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = f(\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (12)$$

Множитель перед  $d\varepsilon$  в (12) является плотностью вероятности распределения по кинетической энергии молекул газа при движении в двумерном пространстве:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (13)$$

Двумерное движение представляет значительный интерес для теории активных соударений, поскольку любое движение в центральном поле, в том числе относительное движение двух сферических частиц, происходит в плоскости (в двух измерениях).

**Доля молекул газа с энергией  $\geq \varepsilon_0$  при двумерном движении** вычисляется из распределения (13) и представляется простым выражением

$$\frac{N_{\varepsilon \geq \varepsilon_0}}{N} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right).$$

## ЛИТЕРАТУРА

- Денисов Е.Т., *Кинетика гомогенных химических реакций*. М.: Высшая школа, 1988.
- Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И., *Химическая кинетика*. М.: Химия, 2000.
- Еремин Е.Н., *Основы химической кинетики*. М.: Высшая школа, 1976.
- Гуггенгейм Э., Пру Д., *Физико-химические расчеты. Пер. с англ.* М.: Издат.Ин.Лит., 1958.
- Зубарев Д.П., *Диффузия*, в кн. *Физическая энциклопедия, Том 1*. М.: «Советская энциклопедия», 1988. С. 686-688.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., *Химические процессы в газах*. М.: Наука, 1981.
- Кузнецов Н.М., *Тримолекулярные реакции*, в кн. *Химическая энциклопедия, Том 4*. М.: «Большая Российская энциклопедия», 1995. С. 636-637.
- Малкин А.Я., *Вязкость*, в кн. *Химическая энциклопедия, Том 1*. М.: «Советская энциклопедия», 1988. С. 448-449.
- Мелвин-Хьюз Е.А., *Равновесие и кинетика реакций в растворах*. М.: Химия, 1975.
- Романовский Б.В., *Основы химической кинетики. Учебник для вузов*. М.: «Экзамен», 2006.
- Соколов Н.Д., *Теория элементарных химических процессов*, в кн. *В.Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций (Глава 3, С. 107-195)*. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- Сырников Ю.П., *Вязкость*, в кн. *Физическая энциклопедия, Том 1*. М.: «Советская энциклопедия», 1988. С. 373-374.
- Тимашев С.Ф., *Диффузия*, в кн. *Химическая энциклопедия, Том 2*. М.: «Советская энциклопедия», 1990. С. 102-105.
- Allison T.C., Lynch G.C., Truhlar D.G., Gordon M.S. *An Improved Potential Energy Surface for the H<sub>2</sub>Cl System and Its Use for Calculations of Rate Coefficients and Kinetic Isotope Effects*. J. Phys. Chem. **1996**, 100(32): 13575-13587.

- Davies C.W., *Salt effects in solution kinetics*, in *Progress in Reaction Kinetics*, v. 1. Oxford: Pergamon Press, 1961. p. 162-186.
- Gershinowitz H., Eyring H. *The Theory of Trimolecular Reactions*. J. Am. Chem. Soc. **1935**, 57(6): 985-991.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Online version created by S. J. Chalk. <https://doi.org/10.1351/goldbook>, 2019 -
- Laidler K.J., *Reaction Kinetics: Volume II - Reactions in Solution*. Oxford: Pergamon Press, 1963.
- La Mer V.K. *Reaction Velocity in Ionic Systems*. Chemical Reviews **1932**, 10(1): 179-212.
- Livingston R. *An introduction to chemical catalysis in homogeneous systems*. J. Chem. Ed., **1930**, 7(12): 2887-2903.
- Olbregts J. *Termolecular reaction of nitrogen monoxide and oxygen: A still unsolved problem*. Int. J. Chem. Kinet. **1985**, 17(8): 835-848.
- Smoluchowski M.V. *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, **1917**, 92U(2): 129-168.
- Scatchard G. *Statistical Mechanics and Reaction Rates in Liquid Solutions*. Chemical Reviews, **1932**, 10(1): 229-240.
- Truhlar D.G. *Multiple Potential Energy Surfaces for Reactions of Species in Degenerate Electronic States*. J. Chem. Phys. **1972**, 56(6): 3189-3190.



Леванов Александр Владимирович,  
Исайкина Оксана Яковлевна

**Теории химической кинетики**

Издательство «Перо»  
109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 27, ком. 105  
Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36  
Подписано к использованию 09.12.2025.  
Объем 2,4 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 1324.

