

И.А.Семиохин, Б.В.Страхов
А.И.Осипов

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рекомендовано Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению и специальности «Химия»



Издательство
Московского
университета

1995

ББК 24.5
С 30
УДК 541.124

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *В. И. Цирельников*;
кафедра физической химии МХТУ им. Д. И. Менделеева

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

Федеральная целевая программа
книгоиздания России

Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И.
С 30 Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. — М.:
Изд-во МГУ 1995. — 351 с.: ил.
ISBN 5-211-03051-6

В учебном пособии излагаются основные разделы обычной (феноменологической) кинетики с применением к реакциям в различных агрегатных состояниях, современные представления теории химической кинетики, основы кинетики элементарных процессов, кинетика каталитических реакций, включая реакции в потоке, кинетика реакций с не-термическим характером активации.

Для студентов химических факультетов университетов, химико-технологических институтов.

С 1708000000(4309000000) — 026 82 — 94
077(02)—95

ББК 24.5

ISBN 5-211-03051-6

© Семиохин И. А., Страхов Б. В.,
Осипов А. И., 1995 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие написано на основе лекций по кинетике химических реакций и элементарных процессов, читаемых авторами студентам и аспирантам химического и физического факультетов МГУ, а также слушателям ФПК, проходящим стажировку на этих факультетах.

Цель учебного пособия — дать студентам и аспирантам представление о теоретических основах и современном состоянии кинетики химических реакций. В связи с этим основное внимание уделено таким вопросам, как основы феноменологической кинетики в применении к гомогенным и гетерогенным реакциям, каталитическим реакциям и реакциям с нетермической активацией. На примере простейших необратимых реакций рассмотрена кинетика реакций в потоке. Значительную часть пособия занимает обсуждение процессов обмена энергией при неупругих столкновениях и химических превращениях. обстоятельно рассмотрены методы расчета поверхностей потенциальной энергии и констант скорости реакций.

Задача учебного пособия — сформировать у студентов и аспирантов современные представления о кинетике и механизмах химических реакций, о методах расчета констант скорости различных (включая и кинетически неравновесные) процессов, путем сопоставления скоростей термических и нетермических реакций дать возможность рационально применять последние для осуществления ряда процессов, не реализуемых в термических условиях.

В предлагаемой книге Б. В. Страховым написаны гл. 3, § 4—5; гл. 4, § 1—3; гл. 8, § 1; гл. 10, § 4; гл. 11, § 2; гл. 22, § 5, 9; гл. 25, § 1—5; А. И. Осиповым — гл. 18—21 и гл. 23, § 1—3; весь остальной материал написан И. А. Семиохиним, который выполнил и общую редакцию книги.

Авторы весьма признательны профессорам А. В. Вишнякову, К. Н. Никитину и В. И. Цирельникову за ценные замечания, высказанные ими при рецензировании рукописи.

Авторы заранее благодарны терпеливым читателям за все замечания по улучшению содержания и оформления настоящего пособия.

Раздел I

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Глава I

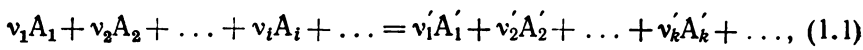
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 1. Предмет химической кинетики

Химическая кинетика — раздел физической химии, в котором изучаются закономерности протекания во времени химических реакций и их механизм. *Механизмом реакций* обычно называют совокупность элементарных (одностадийных) процессов, через которые происходит реакция.

Исходя из энергетических свойств системы и ее энтропии, с помощью соотношений термодинамики можно определить:

а) условия самопроизвольного протекания реакции типа



когда

$$\Delta G = -RT \left[\ln K_a - \ln \left(\frac{a_1^{\nu'_1} a_2^{\nu'_2} \dots a_k^{\nu'_k} \dots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \dots a_i^{\nu_i} \dots} \right) \right] < 0; \quad (1.2)$$

б) состояние равновесия:

$$\Delta G_T = 0, \quad K_a = e^{-\Delta G_T^0 / RT}; \quad (1.3)$$

в) равновесный выход при определенных условиях (T и p) с помощью закона действующих масс:

$$K_a = \left(\frac{a_1^{\nu'_1} a_2^{\nu'_2} \dots a_k^{\nu'_k} \dots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \dots a_i^{\nu_i} \dots} \right)_{\text{равн}} \quad (1.4)$$

Однако термодинамика сама по себе не в состоянии определить, за какое время может быть достигнут ожидаемый результат. Важнейшая для практики величина — время — выпадает из обычного термодинамического рассмотрения.

Кроме того, учитывая только параметры начального и конечного состояний системы, термодинамика не может описать промежуточные стадии процесса. Наконец, протекание термодинамически возможных процессов связано с преодолением энергетического барьера, затрудняющего их реальное осуществление, особенно при низких температурах. Например, реакция взаимодействия водорода с кислородом $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

сопровождается очень большой убылью свободной энергии:

$$\Delta G_{298\text{ К}} = -456,1 \text{ кДж.}$$

Вследствие этого равновесие сильно сдвинуто вправо, однако смесь водорода с кислородом может существовать очень долго без заметного образования воды. В то же время стоит внести в смесь подходящий катализатор (губчатую платину), как мгновенно произойдет реакция со взрывом.

Ясно поэтому, что термодинамическое исследование химических систем недостаточно для полной характеристики процессов, особенно для характеристики возможных результатов за определенные промежутки времени. Не менее важен кинетический анализ, позволяющий определить вероятность осуществления тех реакций, принципиальная возможность которых установлена с помощью законов и положений термодинамики.

Система, исследуемая кинетически, гораздо сложнее той, которая изучается термодинамически, поскольку в нее кроме устойчивых молекул (атомов или ионов), являющихся исходными веществами и продуктами реакции, входят многие разновидности неустойчивых промежуточных соединений (радикалов, возбужденных частиц и т. п.).

Скорость реакции как основная характеристика химической кинетики зависит не только от концентрации (давления) частиц и температуры, но и от катализаторов, формы и размеров сосуда, материала и состояния стенок и т. п.

Одной из важнейших задач феноменологической кинетики является определение параметров, знание которых в определенные моменты времени позволяет предсказать поведение системы.

§ 2. Скорость химической реакции

Важнейшей количественной кинетической характеристикой любой химической реакции является ее скорость. Под *скоростью реакции* обычно понимают изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции, в единицу времени в единице объема:

$$\omega = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}, \quad (1.5)$$

где n — число молей (или молекул).

Если объем системы постоянен (замкнутая система), то

$$\omega = \pm \frac{d}{dt} \left(\frac{n}{V} \right) = \pm \frac{dc}{dt}, \quad (1.6)$$

где c — объемно-молярная или объемно-молекулярная концентрация вещества.

Если же объем реагирующей системы изменяется в ходе процесса (например, при реакции в потоке), то

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} \quad (1.7)$$

и

$$\omega = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} + \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt}. \quad (1.8)$$

В случае, когда известно стехиометрическое уравнение простой реакции типа (1.1), для однозначного определения скорость реакции следует записать в виде

$$\omega = - \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_k' V} \frac{dn_k'}{dt}, \quad (1.9)$$

где ν_i и ν_k' относятся к стехиометрическим коэффициентам исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Формула (1.9) дает соотношение между скоростями простой реакции, записанными через количества или концентрации исходных веществ или продуктов реакции. Если (1.1) представляет собой брутто-уравнение сложной реакции, то соотношение (1.9) можно рассматривать только как приближенное, применимое лишь тогда, когда количества или концентрации промежуточных веществ малы по сравнению с количествами или концентрациями исходных веществ и продуктов реакции.

В частном случае, когда объем реагирующей системы не меняется в ходе реакции, скорость реакции может быть выражена через изменение концентраций соответствующих веществ:

$$\omega = - \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\nu_k'} \frac{dc_k'}{dt}. \quad (1.10)$$

§ 3. Основной постулат химической кинетики

Уравнение, описывающее зависимость скорости химического процесса от концентрации компонентов реагирующей смеси, называется кинетическим уравнением процесса

$$\omega = f(c_1, c_2, \dots, c_m).$$

В зависимости от реакции функция f может быть более или менее сложной. Как показали опыты, довольно часто скорость химической реакции пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени:

$$\omega = - \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (1.11)$$

Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости реакции*. Иногда его называют удельной скоростью

реакции, поскольку при концентрации каждого из реагирующих веществ, равной единице, он равен скорости реакции.

Величины n_1, n_2, \dots принято называть порядками реакции по веществам A_1, A_2, \dots и т. д. Сумму порядков по всем реагирующим веществам называют общим порядком или просто *порядком реакции* и обозначают буквой n .

Для элементарных реакций основной постулат химической кинетики (закон действующих масс) формулируют следующим образом: скорость элементарной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Для уравнения типа (1.1) аналитическое выражение основного постулата имеет вид

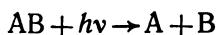
$$\omega = kc_{A_1}^{v_1} c_{A_2}^{v_2} \dots \quad (1.1a)$$

Величину $v = \sum_i v_i$ называют *молекулярностью процесса*.

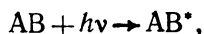
§ 4. Элементарные реакции. Молекулярность процесса

В большинстве случаев химический процесс происходит не путем прямого превращения исходных веществ в продукты реакции, а состоит из нескольких стадий. Каждую из этих стадий можно рассматривать как самостоятельную химическую реакцию со своими исходными веществами и продуктами. Такие реакции называются элементарными.

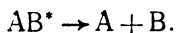
Выделение «элементарных реакций» (стадий) во многом зависит от уровня эксперимента и особенно от чувствительности методов анализа. Детальное изучение реакции может показать, что некоторая стадия на самом деле представляет совокупность отдельных процессов. Например, фотодиссоциация молекул АВ



может включать еще стадию образования возбужденного состояния молекулы АВ*:

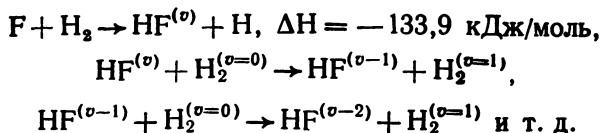


которая затем распадается до частиц А и В:



В ряде случаев в виде отдельных стадий (особенно в кинетике реакций с нетермической активацией) учитывают реакции с теми же самыми реагентами, но находящимися в разных энергетических состояниях. Например, в реакциях галогенов (F_2, Cl_2) с водородом, используемых в работе химических лазеров, элементарными реакциями (стадиями) будут реакции

образования различных колебательно-возбужденных состояний галогеноводородов:

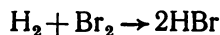


Каждая элементарная реакция (стадия) представляет собой совокупность большого числа однотипных превращений исходных частиц — элементарных актов химического превращения.

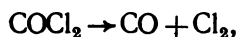
Реакции, в элементарном акте которых участвуют одна, две или три частицы, называются моно-, би- или тримолекулярными соответственно.

§ 5. Кинетическое уравнение сложной химической реакции

Если эмпирическая зависимость скорости реакции от концентрации не описывается уравнениями вида (1.11) или (1.11а), то реакция идет по сложному механизму. В этом случае в кинетическое уравнение в качестве сомножителей входят концентрации продуктов реакции. Кроме того, в ходе реакции происходит изменение порядка реакции по отдельным веществам. Примером этому могут служить реакции



и



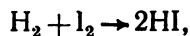
скорости которых выражаются следующими кинетическими уравнениями:

$$w_1 = \frac{k [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + [HBr]/k' [Br_2]}$$

и

$$w_2 = k [COCl_2] [Cl_2]^{1/2}.$$

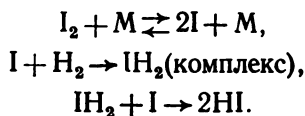
Если реакция описывается уравнением (1.11) или (1.11а), то нельзя еще утверждать с полной уверенностью, что реакция простая. В качестве примера рассмотрим реакцию образования иодистого водорода



до недавнего времени считавшуюся «классической» бимолекулярной реакцией, скорость которой может быть записана в виде уравнения

$$w = k [H_2] [I_2].$$

В 1967 г. Дж. Садливан установил, что эта реакция имеет сложный механизм, включающий три элементарные стадии:



§ 6. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации

Скорость большинства химических реакций растет с повышением температуры. Поскольку в соответствии с кинетическим уравнением реакций

$$w = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}\dots$$

влияние температуры на концентрации c_1 и c_2, \dots и особенно на порядки реакции по веществам n_1, n_2, \dots незначительно, основное влияние температуры на скорость реакции осуществляется через изменение константы скорости реакции.

Из опытных данных было найдено, что при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2—4 раза (правило Вант-Гоффа). Коэффициент γ , равный

$$\gamma = \frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \quad (1.12)$$

был назван температурным коэффициентом скорости реакции.

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры передает полуэмпирическое уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-E_A/RT}, \quad (1.13)$$

в котором E_A — так называемая энергия активации реакции. Это уравнение часто преобразуют в полулогарифмическую зависимость

$$\ln k = \ln A - E_A/RT, \quad (1.13a)$$

удобную для графического определения энергии активации (рис. 1.1).

Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы произошла химическая реакция между этими частицами. Величина энергии активации зависит от вида реагирующих частиц (молекулы, радикалы, атомы, ионы и т. п.) и от их энергетического состояния. Так, для реакций между валентно-насыщенны-

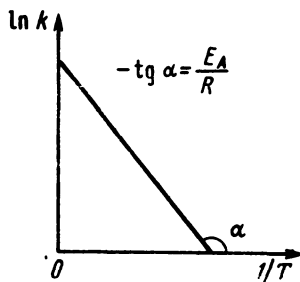
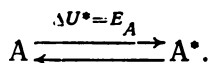


Рис. 1.1. Зависимость $\ln k$ от $1/T$

ми молекулами энергия активации близка к энергии диссоциации и составляет 100—200 кДж/моль. Реакции между атомами или радикалами происходят с энергией активации, близкой к нулю, реакции атомов (или радикалов) с молекулами протекают с промежуточными значениями энергии активации (40—100 кДж/моль).

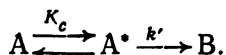
Аррениус объяснил уравнение (1.13), исходя из предположения о том, что в реакцию могут вступать не все молекулы, а лишь их активные модификации, образующиеся обратимо из нормальных молекул с поглощением теплоты E_A :



Вследствие этого реакцию $A \rightarrow B$, скорость которой выражается уравнением

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A], \quad (1.14)$$

надо записать, согласно Аррениусу, в виде



Второе предположение Аррениуса заключается в том, что превращение активной модификации A^* в продукт B происходит относительно медленно, вследствие чего равновесная концентрация молекул A^* успевает восстановиться, т. е.

$$K_c = \frac{[A^*]}{[A]}.$$

Наконец, последнее предположение гласит, что активные модификации A^* превращаются в продукты реакции со скоростью, не зависящей от температуры (без энергии активации). Роль температуры, таким образом, сводится к сдвигу равновесия между нормальными и активными молекулами, т. е. к увеличению концентрации активных молекул.

Учитывая все допущения, запишем скорость реакции в виде

$$w = \frac{d[B]}{dt} = k'[A^*] = k'K_c[A].$$

По уравнению (1.14) эта скорость равна $k[A]$, поэтому

$$k = k'K_c.$$

Логарифмируя это соотношение и дифференцируя его по температуре, с учетом последнего предположения Аррениуса получим

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT}.$$

Применяя к константе равновесия K_c уравнение изохоры реакции Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^*}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2},$$

получим дифференциальную форму уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (1.15)$$

Предполагая (в относительно небольшом интервале температур) $E_A = \text{const}$, после интегрирования уравнения (1.15) приходим к интегральной форме уравнения Аррениуса (1.13а).

Глава 2

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОСТЫХ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

§ 1. Реакции первого порядка

Запишем уравнение реакции первого порядка в общем виде:



Если обозначить через a число молей вещества A в начальный момент времени, через x — число молей вещества A , превратившегося к моменту времени t , то, согласно основному постулату химической кинетики, можно записать

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k \frac{a-x}{V}, \quad (2.2)$$

где $(a-x)$ — число молей вещества A , оставшегося к моменту времени t ; V — объем системы (здесь и далее, если особо не оговорено, объем системы предполагается постоянным); $\frac{a-x}{V} = c$ — текущая концентрация вещества A .

После сокращения на V в знаменателях левой и правой частей уравнения (2.2) получим более простой вид кинетического уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x). \quad (2.3)$$

Кинетическое уравнение первого порядка имеет вид (2.3) и в том случае, когда x и a имеют смысл текущей и начальной концентраций.

Разделяя в уравнении (2.3) переменные

$$\frac{dx}{a-x} = k dt$$

и интегрируя в пределах от 0 до x и от 0 до t

$$\int_0^x \frac{d\xi}{a-\xi} = k \int_0^t d\tau,$$

получим выражение

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt, \quad (2.4)$$

откуда

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (2.5)$$

Из формулы (2.5) видно, что размерность константы скорости реакции первого порядка выражается через обратное время:

$$\dim \{k\} = t^{-1}. \quad (2.5a)$$

При этом в зависимости от используемых единиц измерения времени (с, мин, ч) значения одной и той же константы скорости реакции численно будут различаться в 60, 3600 и т. п. раз. Так,

$$k'', (\text{с}^{-1}) = 1/60 k', (\text{мин}^{-1}) = 1/3600 k, (\text{ч}^{-1}).$$

С другой стороны, поскольку в формулу (2.5) входит отношение количеств (или концентраций) a и $(a-x)$, значение k не изменится, если это отношение заменить отношением числа молекул или других величин, пропорциональных числу молей. Следовательно, формулу (2.5) можно записать в виде

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (2.6)$$

где c — текущая концентрация вещества А; N_0 — исходное число молекул вещества А; N — текущее число молекул вещества А.

Потенцирование уравнения (2.5) приводит к экспоненциальной зависимости количества прореагировавшего и непрореагировавшего вещества А от времени:

$$x = a(1 - e^{-kt}), \quad a-x = ae^{-kt}. \quad (2.7)$$

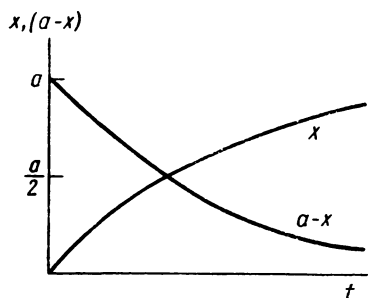


Рис. 2.1. Зависимость $(a-x)$ и x от времени в реакциях первого порядка

На рис. 2.1 изображены зависимости $(a-x)$ и x от време-

ни. В точке пересечения кривых $x=a-x$, откуда $x=a/2$. Время $\tau_{1/2}$, по достижении которого прореагирует половина исходного количества вещества А, называют *временем полупревращения* вещества или (в случае реакций первого порядка) *периодом полураспада* вещества А. Полагая в уравнении (2.6) $t=\tau_{1/2}$ и $c=c_0/2$, получим

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (2.8)$$

Из этой формулы видно, что в реакциях первого порядка время полупревращения (период полураспада) не зависит от количества (концентрации) исходного вещества.

Обратная величина константы скорости реакции первого порядка имеет смысл средней продолжительности жизни молекул А. Действительно, используя понятие средней величины, запишем

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t dN_x, \quad (2.9)$$

где t — время жизни отдельной молекулы; dN_x — число прореагировавших молекул за время dt . Из уравнений (2.6) и (2.7) следует

$$N_x = N_0 - N = N_0(1 - e^{-kt}),$$

откуда

$$dN_x = N_0 k e^{-kt} dt$$

и

$$\langle \tau \rangle = k \int_0^{\infty} t e^{-kt} dt = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} \xi e^{-\xi} d\xi,$$

где $\xi = kt$. Полученный интеграл представляет собой Γ -функцию Эйлера $\Gamma(2) = 1$. Таким образом,

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{k}. \quad (2.10)$$

Примерами необратимых реакций первого порядка являются все реакции радиоактивного распада, реакции изомеризации молекул, разложения некоторых сложных молекул в газовой фазе (N_2O_5 , CH_3OCH_3 , $CH_3N=NCH_3$ и т. п.), некоторые реакции в растворе (инверсия сахарозы: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$, гидролиз сложных эфиров в присутствии сильных кислот как катализаторов: $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$) и т. п. Реакции, подобные рассмотренным, называют иногда *реакциями псевдопервого порядка* из-за того, что в них истинный

второй порядок снижен благодаря значительному избытку одного из реагентов (воды), концентрация которого практически не меняется в ходе реакции, и порядок реакции вследствие этого равен порядку по одному из реагентов.

§ 2. Реакции второго порядка

Для реакции второго порядка



в соответствии с основным постулатом химической кинетики запишем

$$w = k(a-x)(b-x), \quad (2.12)$$

где a и b — начальные концентрации A и B ; x — текущая концентрация C или D . Разделим переменные

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \quad (2.13)$$

и проинтегрируем левую часть этого уравнения методом неопределенных коэффициентов, для чего представим дробь $1/(a-x)(b-x)$ в виде суммы двух дробей:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x}$$

или

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{Ab + aB - (A+B)x}{(a-x)(b-x)}. \quad (2.14)$$

Сопоставляя числители слева и справа в этом уравнении, получим

$$A + B = 0 \text{ или } A = -B;$$

$$Ab + aB = 1, \text{ т. е. } B = 1/(a-b), \quad A = -1/(a-b).$$

Подставив эти значения A и B в уравнения (2.14) и (2.13), после интегрирования находим

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{d\xi}{(a-\xi)(b-\xi)} &= -\frac{1}{(a-b)} \int_0^x \frac{d\xi}{a-\xi} + \frac{1}{(a-b)} \int_0^x \frac{d\xi}{b-\xi} = \\ &= \frac{1}{(a-b)} \left[-\ln \frac{a}{a-x} + \ln \frac{b}{b-x} \right] \end{aligned}$$

и

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt,$$

откуда

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]. \quad (2.15)$$

По аналогии с уравнением (2.5а)

$$\dim \{k\} = t^{-1} M^{-1},$$

т. е. размерность константы скорости реакции второго порядка выражается обратным временем и обратной концентрацией, поскольку под M здесь и далее понимается объемно-молярная концентрация (моль/л). Естественно, что в зависимости от используемых единиц измерения времени (с, мин и т. п.) и концентрации (моль/л, молекул/см³ и т. п.) численные значения одних и тех же констант скорости реакций второго порядка будут различаться иногда на много порядков. Так, константы скорости газовых реакций, выражаемые часто в см³/(молекула·с), отличаются на 22 порядка от тех же констант скорости реакций, выраженных в л/(моль·мин). Действительно,

$$k, \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} \right) = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 60}{1000} k', \left(\frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}} \right) = \\ = 3,6 \cdot 10^{22} k', \left(\frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}} \right).$$

Если вещества А и В взяты в равных количествах или реакция второго порядка идет с участием молекул только одного вещества, то при постоянстве объема удобно в качестве переменной использовать текущую концентрацию исходных веществ $[A]=[B]=c$ и рассматривать кинетическое уравнение

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (2.16)$$

Интегрируя уравнение (2.16) после разделения переменных, получим

$$\int_{c_0}^c -\frac{d\xi}{\xi^2} = \int_0^t k d\tau, \quad \frac{1}{\xi} \Big|_{c_0}^c = k\tau \Big|_0^t \quad \text{или} \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt.$$

Константа скорости реакции определится уравнением

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}, \quad (2.17)$$

а зависимость текущей концентрации А или В от времени примет вид

$$[A] = [B] = c = \frac{c_0}{1 + c_0 kt}. \quad (2.18)$$

Для концентрации продуктов имеем

$$[C] = [D] = c_0 - c = \frac{c_0^2 kt}{1 + c_0 kt}. \quad (2.19)$$

Подставляя в первое из соотношений (2.17) $t = \tau_{1/2}$ и $c = c_0/2$, найдем период (время) полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (2.20)$$

Таким образом, в отличие от реакций первого порядка в реакциях второго порядка (и любого другого) время полупревращения зависит от начальных концентраций реагирующих веществ. В данном случае оно обратно пропорционально начальным концентрациям реагирующих веществ.

По типу реакций второго порядка протекает большое число гомогенных реакций в газовой фазе и в растворе. Наиболее типичными примерами из них являются реакции образования и разложения иодистого водорода, омыления сложных эфиров щелочами, реакции димеризации и многие другие.

§ 3. Реакции третьего порядка

Рассмотрим наиболее простой случай таких реакций, когда все вещества



взяты в равных количествах (концентрациях) и реагируют в эквивалентных соотношениях. Скорость такой реакции может быть записана в виде

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k' \left(\frac{a-x}{V} \right)^3 \quad (2.22)$$

или, когда $V = \text{const}$, а текущая концентрация исходного вещества $c = \frac{a-x}{V}$,

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (2.23)$$

После разделения переменных

$$-\frac{dc}{c^3} = k dt$$

и интегрирования уравнения получим

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{2t} \left(\frac{c_0^2 - c^2}{c_0^2 c^2} \right) \quad (2.24)$$

и

$$c = c_0 \left(\frac{1}{1 + 2kc_0^2 t} \right)^{1/2}.$$

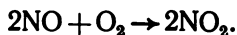
Размерность константы скорости реакции третьего порядка выражается обычно в $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ или в $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. можно представить ее как

$$\dim \{k\} = t^{-1} M^{-2}.$$

Если в уравнение (2.24) подставить значение $c=c_0/2$, то выражение для времени полупревращения в реакциях третьего порядка примет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (2.25)$$

Реакций третьего порядка между молекулами известно мало. Это реакции взаимодействия оксида азота(II) с кислородом, водородом или с галогенами, например:



Широко распространены реакции рекомбинации свободных атомов и радикалов в газовой фазе в присутствии третьей частицы, например:



идущие по третьему порядку.

§ 4. Реакции n -го порядка

Хотя реакции более высокого порядка, чем третий, практически не встречаются, в общем случае можно получить выражения для константы скорости и времени полупревращения в реакции n -го порядка. Это нетрудно сделать в том случае, если все вещества взяты в равных количествах и реагируют в эквивалентных соотношениях. Тогда для реакции



в замкнутой системе кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n. \quad (2.26)$$

Разделяя переменные в уравнении (2.26)

$$-\frac{dc}{c^n} = k dt$$

и интегрируя его, найдем

$$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right). \quad (2.27)$$

Подставляя в уравнение (2.27) значение $c=c_0/2$, получим выражение для времени полупревращения в реакциях n -го порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}. \quad (2.28)$$

С помощью этого выражения из опытных данных определяют неизвестный порядок реакции (см. § 6).

Исходя из уравнений (2.27) и (2.28), можно получить формулы констант скорости и периодов полупревращения для реакций от нулевого до третьего порядка. Правда, для $n=1$ пришлось бы воспользоваться правилами Лопиталья для раскрытия неопределенности $0/0$.

§ 5. Реакции нулевого порядка

В частном случае для реакций нулевого порядка из уравнения (2.27) имеем

$$k = \frac{c_0 - c}{t}, \quad (2.29)$$

откуда

$$c = c_0 - kt. \quad (2.30)$$

Ясно, что размерность константы скорости реакции нулевого порядка обратно пропорциональна времени и прямо пропорциональна концентрации реагирующего вещества:

$$\dim \{k\} = ct^{-1} = t^{-1}M.$$

Из уравнения (2.28) находим, что для реакции нулевого порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}. \quad (2.31)$$

Нулевой порядок по веществу встречается в гетерогенных реакциях и в реакциях с нетермической активацией.

Кинетические кривые реакций различных порядков, вычисленные для одних и тех же значений начальной концентрации c_0 и констант скорости k , при выборе периода полупревращения в качестве масштаба времени проходят через точку $(\tau_{1/2}, c_0/2)$ и различаются кривизной тем большей, чем выше порядок реакции. На рис. 2.2 изображены такие кривые для реакций первого, второго и третьего порядков.

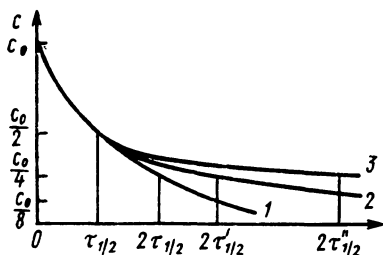


Рис. 2.2. Зависимость $c = c_0 - x$ от времени для реакций: 1 — первого, 2 — второго и 3 — третьего порядков

§ 6. Методы определения порядка и констант скорости реакций по экспериментальным данным

Эти методы применимы и к простым и к сложным реакциям, для которых кинетическое уравнение имеет вид (1.11). В случае простых реакций возможны лишь целочисленные по-

рядки, в то время как для сложных реакций возможны и дробные порядки. В сложных реакциях константы скорости будут некоторыми эффективными величинами, зависящими от констант скорости элементарных стадий.

Рассмотрим основные методы определения порядка и констант скорости реакций.

Интегральный метод. В уравнении

$$-\frac{dc_i}{dt} = kc_1^{n_1}c_2^{n_2} \dots \quad (2.32)$$

выберем значения n_i , затем проинтегрируем его и решим относительно k . Если при подстановке экспериментально определенных значений концентраций и соответствующих времен вычисленные константы скорости будут монотонно изменяться со временем, то выбор порядка реакции по исходным веществам сделан неудачно. Если же вычисленные значения разбросаны около некоторой средней величины, то эта величина принимается за константу скорости и выбор порядков удачен. Вместе с тем надо помнить, что для большого набора реагентов описанный подход не обеспечивает однозначного решения.

Некоторые методы определения n и k предназначены для нахождения кинетических параметров химических реакций, скорость которых описывается уравнением (2.26). Рассмотрим эти методы.

Дифференциальный метод. Прологарифмируем уравнение (2.26) и заменим производную dc/dt отношением конечных разностей $\Delta c/\Delta t$:

$$\ln \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| = \ln k + n \ln c. \quad (2.33)$$

Полученное соотношение может быть использовано как для алгебраического, так и для графического определений n и k . В первом случае берем из таблицы экспериментальных результатов или из экспериментальной кривой значения двух временных интервалов и соответствующих им величин изменения концентраций Δc . В качестве c берем значение концентрации, соответствующее середине временного интервала. Подставляя эти данные в уравнение (2.33), получим

$$\begin{aligned} \ln \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|_1 &= \ln k + n \ln c_1, \\ \ln \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|_2 &= \ln k + n \ln c_2. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Вычитая из первого уравнения второе, найдем, что

$$n = \frac{\ln \left(\left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|_1 / \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|_2 \right)}{\ln (c_1/c_2)}. \quad (2.35)$$

Далее из любого из уравнений (2.34) найдем значение константы скорости. Проводя такое вычисление для различных пар интервалов, можно найти средние значения n и k . Если полученные величины по мере удаления от исходного момента времени будут монотонно изменяться, следует заключить, что метод непригоден и кинетическое уравнение не приводится к виду (2.26).

Более удобен графический вариант дифференциального метода, который позволяет ввести в рассмотрение всю совокупность экспериментальных данных. Рассмотрим экспериментальную кинетическую кривую (рис. 2.3, а).

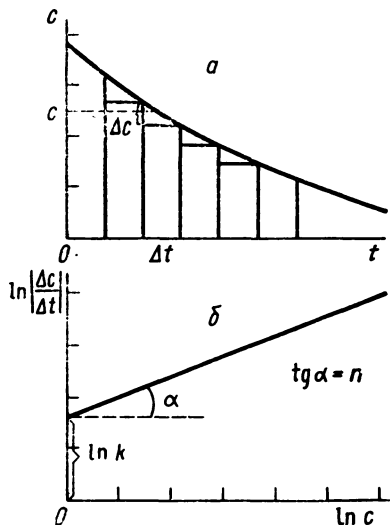


Рис. 2.3. Графическое определение константы скорости и порядка реакции: а — нахождение Δc и c из кинетической кривой; б — определение n и k

Разобьем ось времени на одинаковые интервалы Δt (выбор длины интервалов определяется удобством отсчета величин соответствующих изменений концентраций и возможностью использования метода наименьших квадратов). Величины c , соответствующие каждому интервалу, лучше брать на середине Δc (или, соответственно, на середине Δt). Затем строим результаты в координатах $\ln|\Delta c/\Delta t| - \ln c$ (рис. 2.3, б). Если рассчитанные точки ложатся на прямую линию, то по тангенсу угла наклона прямой определим порядок реакции n , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, константу скорости k .

Для определения параметров прямой можно воспользоваться методом наименьших квадратов. В отсутствие линейной зависимости следует сделать заключение о непригодности метода и о несоответствии кинетического уравнения типу (2.26).

В качестве варианта дифференциального метода можно рассмотреть предложенный Вант-Гоффом метод определения порядка простых реакций по зависимости начальных скоростей от начальных концентраций. Пусть для реакции



начальные концентрации реагентов равны. Тогда

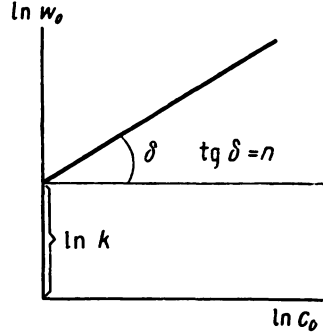
$$w_0 = kc_0^n,$$

где n — общий порядок реакций. Логарифмируя это кинетическое уравнение, найдем

$$\ln w_0 = \ln k + n \ln c_0.$$

Из графической зависимости $\ln w_0$ от $\ln c_0$ определим n и k (рис. 2.4). Рассчитать n можно методом Вант-Гоффа аналитически, исходя из двух начальных скоростей и двух начальных концентраций:

$$n = \frac{\ln (w_0/w_0')}{\ln (c_0/c_0')} \quad (2.36)$$



Метод периодов полупревращения. Как было показано для реакции с кинетическим уравнением типа (2.26), период полупревращения определяется формулой (2.28):

Рис. 2.4. Зависимость $\ln w_0$ от $\ln c_0$ в методе Вант-Гоффа

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}.$$

Логарифм периода полупревращения равен

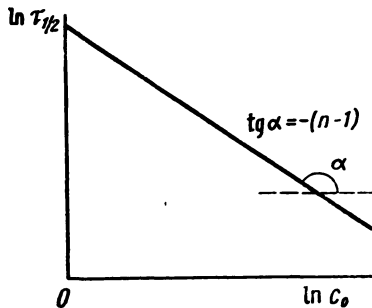
$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right] - (n-1) \ln c_0. \quad (2.37)$$

Для двух начальных концентраций c_0 и c_0' получим

$$n = 1 + \frac{\ln (\tau_{1/2}'/\tau_{1/2})}{\ln (c_0/c_0')}. \quad (2.37a)$$

Порядок реакции можно определить и графически в координатах $\ln \tau_{1/2} - \ln c_0$, исходя из уравнения (2.37). Константу скорости вычисляются, определив отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, а порядок реакции — по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 2.5).

Рассмотренные выше приемы можно использовать и для определения кинетических параметров реакций, описываемых уравнением



$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^n c_B^n c_C^n \dots, \quad (2.38)$$

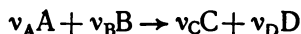
Рис. 2.5. Графическое определение порядка реакции по зависимости периода полупревращения от начальной концентрации

для чего применяют метод изоляции, когда все концентрации исходных веществ, кроме А, берут в значительном избытке, так что их концентрации практически не меняются:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (kc_B^{n_B}c_C^{n_C})c_A = k'c_A^{n_A}. \quad (2.39)$$

Очевидно, что в этом случае мы найдем лишь порядок реакции по веществу А. Применяя метод при различном выборе начальных концентраций, можно найти порядок и по другим исходным веществам, а следовательно, и общий порядок реакции.

Другой прием состоит в том, что начальные концентрации берут пропорциональными стехиометрическим коэффициентам. Пусть реакция.



описывается кинетическим уравнением типа (1.11):

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{n_A}c_B^{n_B},$$

текущие концентрации определяются формулами

$$c_A = \nu_A a - \nu_A x, \quad c_B = \nu_B a - \nu_B x.$$

Тогда

$$-\frac{dc_A}{dt} = k(\nu_A a - \nu_A x)^{n_A}(\nu_B a - \nu_B x)^{n_B} = k\nu_A^{n_A}\nu_B^{n_B}(a-x)^{n_A+n_B}$$

или

$$-\frac{dc_A}{dt} = k'(a-x)^n,$$

где $k' = k\nu_A^{n_A}\nu_B^{n_B}$ и $n = n_A + n_B$.

Полученные ранее соотношения (2.4), (2.17) и (2.24) позволяют проверить, удовлетворяют ли экспериментальные данные уравнениям реакций первого, второго или третьего порядков.

Для $n=1$ $\ln c = \ln c_0 - kt$. Если реакция имеет первый порядок, то экспериментальные данные ложатся на прямую в координатах $\ln c - t$ (рис. 2.6).

Для $n=2$ $1/c = 1/c_0 + kt$, и выполняется линейная зависимость в координатах $1/c - t$ (рис. 2.7).

Для $n=3$ $1/c^2 = 1/c_0^2 + 2kt$ и данные линеаризуются в координатах $1/c^2 - t$ (рис. 2.8). Во всех трех случаях константы скорости можно найти из угла наклона соответствующих прямых.

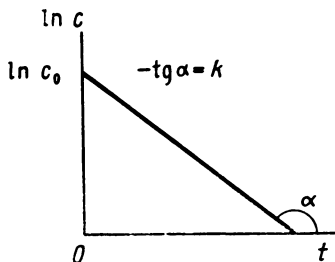


Рис. 2.6. Зависимость $\ln c$ от времени в реакциях первого порядка

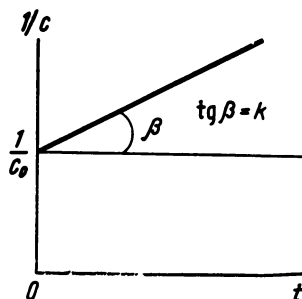


Рис. 2.7. Зависимость $1/c$ от времени в реакциях второго порядка

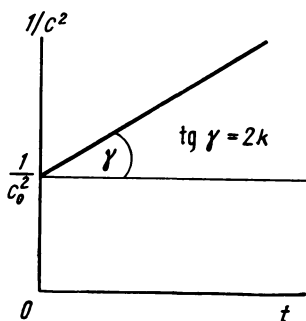


Рис. 2.8. Зависимость $1/c^2$ от времени в реакциях третьего порядка

Глава 3

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

§ 1. Принцип независимости элементарных реакций

Реакции называются сложными, если расходование исходных веществ и образование продуктов реакции происходят в несколько элементарных стадий, протекающих одновременно или последовательно. При этом некоторые стадии проходят с участием веществ, не являющихся ни исходными веществами, ни продуктами реакции (промежуточные вещества).

При кинетическом анализе сложных реакций применяют принцип независимости, который можно сформулировать следующим образом: «Если в системе протекает одновременно несколько простых реакций, то основной постулат применяется к каждой из них так, как если бы данная реакция была единственной».

Этот принцип не является общим, так как существуют реакции, например сопряженные, в которых одни простые реакции существенно влияют на протекание других. Вместе с тем для большинства типов сложных реакций (обратимых, параллельных и последовательных) этот принцип наряду с основным

постулатом и принципом стационарных концентраций позволяет решать системы кинетических уравнений реакций, протекающих по сложному механизму.

§ 2. Обратимые реакции первого порядка

Если в реакции



в начальный момент времени взято a молей вещества А и b молей вещества В, то, согласно основному постулату химической кинетики, для такой реакции можно записать

$$w = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k_1 \frac{a-x}{V} - k_2 \frac{b+x}{V} \quad (3.2)$$

или (сохраняя те же обозначения и для концентраций)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (3.3)$$

Преобразуем правую часть уравнения (3.3) в виде

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 a - k_2 b) - (k_1 + k_2)x = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (3.4)$$

Обратимая реакция идет с отличной от нуля скоростью до тех пор, пока скорости прямой и обратной реакций не сравняются, т. е. до достижения равновесия:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) = 0. \quad (3.5)$$

Таким образом, при $t \rightarrow \infty$ x стремится к равновесному значению, которое мы обозначим x_∞ :

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}.$$

Кинетическое уравнение примет вид

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x). \quad (3.6)$$

Интегрируя его, получим

$$\ln \left(\frac{x_\infty - x}{x_\infty} \right) = -(k_1 + k_2)t$$

или

$$x = x_\infty [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]. \quad (3.7)$$

Тогда

$$\begin{aligned} [A] &= a - x = a - x_{\infty} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}], \\ [B] &= b + x = b + x_{\infty} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

На рис. 3.1, а, б изображены зависимости $(a-x)$ и $(b+x)$ от времени для разных (высоких и низких) значений x_{∞} .

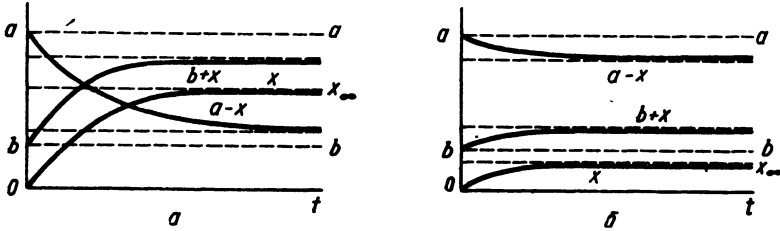


Рис. 3.1. Зависимость $(a-x)$, $(b+x)$ и x от времени в обратимых реакциях первого порядка: а — при высоких, б — при низких значениях x_{∞}

Из уравнения (3.3) при равновесии имеем

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}}.$$

По закону действующих масс

$$K_c = \left(\frac{[B]}{[A]} \right)_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3.9)$$

Для суммы констант скорости из уравнения (3.7) найдем, что

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \right).$$

Из этого соотношения и уравнения (3.9) можно определить константы k_1 и k_2 :

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{K_c}{t(K_c + 1)} \ln \left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \right), \\ k_2 &= \frac{1}{t(K_c + 1)} \ln \left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Если состояние равновесия в системе (3.1) не достигнуто, то для расчета констант скорости обратимых реакций первого порядка применяют уравнение (3.4):

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(L - x), \quad \text{где } L = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к следующей формуле:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{L}{L - x} \right). \quad (3.11)$$

В этом случае для расчета отдельных констант скорости k_1 и k_2 необходимо знать табличное значение константы равновесия при исследуемой температуре. Тогда, аналогично уравнениям (3.10),

$$k_1 = \frac{K_c}{t(K_c + 1)} \ln \left(\frac{L}{L - x} \right),$$

$$k_2 = \frac{1}{t(K_c + 1)} \ln \left(\frac{L}{L - x} \right). \quad (3.12)$$

Многие реакции в растворах, особенно реакции изомеризации, протекают как обратимые реакции первого порядка. Однако существуют реакции, в которых одна или обе стадии (прямая и обратная реакции) протекают по второму порядку. Кинетические уравнения для таких реакций будут иметь вид:

а) $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B, \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)^2;$

б) $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2C, \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x) - k_2(c + 2x)^2.$

§ 3. Параллельные реакции первого порядка

Рассмотрим две параллельные реакции первого порядка, происходящие, например, при разложении вещества А с образованием веществ В и С:



Согласно основному постулату химической кинетики, скорость реакции (3.13) равна

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a - x)}{dt} = (k_1 + k_2) \frac{(a - x)}{V}$$

или (3.14)

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x).$$

Аналогично запишется кинетическое уравнение и в случае, если x и a — концентрации, а $V = \text{const}$.

Уравнение (3.14) имеет такой же вид, что и уравнение необратимой реакции первого порядка (2.3). Поэтому

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a - x} \right), \quad (3.15)$$

$$[A] = a - x = ae^{-(k_1 + k_2)t}, \quad x = a [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}], \quad (3.16)$$

где x — общая концентрация продуктов реакции.

Для определения констант скорости k_1 и k_2 рассмотрим кинетические уравнения

$$\frac{dx_B}{dt} = k_1(a-x) \quad \text{и} \quad \frac{dx_C}{dt} = k_2(a-x). \quad (3.17)$$

Разделив первое уравнение на второе, после интегрирования получим

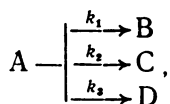
$$\frac{x_B}{x_C} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3.18)$$

Таким образом, определив на опыте отношение концентраций В и С, найдем отношение констант k_1/k_2 , которое в сочетании с уравнением (3.15) дает возможность рассчитать k_1 и k_2 .

Зная отношение x_B/x_C , получим зависимость x_B и x_C от времени:

$$\begin{aligned} x_B &= \frac{k_1}{k_1+k_2} x = \frac{ak_1}{k_1+k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}], \\ x_C &= \frac{k_2}{k_1+k_2} x = \frac{ak_2}{k_1+k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Нетрудно показать, что для трех реакций первого порядка, протекающих параллельно,



выражение для констант скорости реакции будет иметь вид

$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right).$$

Отношение количеств продуктов (или их концентраций) в любой момент времени t будет равно отношению констант скорости соответствующих реакций:

$$x_B : x_C : x_D = c_B : c_C : c_D = k_1 : k_2 : k_3.$$

По типу параллельных реакций первого порядка протекают реакции галогенирования, нитрования и сульфирования производных ароматических углеводородов.

Более сложным является случай параллельных реакций разного порядка. Так, для реакций



общая скорость запишется в виде уравнения

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)(c-x), \quad (3.21)$$

после интегрирования которого получается следующее выражение:

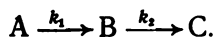
$$k_1 + k_2(c-a) = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{a}{a-x} \frac{k_1 + k_2(c-x)}{k_1 + k_2c} \right], \quad (3.22)$$

в котором $(a-x)$ и $(c-x)$ взаимосвязаны. Продукт В образуется как в первой, так и во второй реакции, что не позволяет получить простые зависимости типа (3.18), необходимые для определения k_1 и k_2 .

§ 4. Последовательные реакции первого порядка

Последовательные реакции относятся к часто встречающимся типам сложных реакций, в которых продукты реакции образуются через промежуточные соединения. Простейшими среди них являются реакции первого порядка.

Рассмотрим сложную реакцию, состоящую из двух последовательных реакций первого порядка:



Для реакций первого порядка кинетические уравнения, записанные через концентрации и через количества молей (молекул) реагентов, совпадают. Поэтому дальнейшее рассмотрение будем вести, используя понятие концентрации.

Обозначим текущие концентрации А, В и С через x , y и z соответственно. Пользуясь основным постулатом химической кинетики, запишем систему кинетических уравнений:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x, \quad (3.23)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \quad \text{или} \quad \frac{dy}{dt} + k_2y = k_1x, \quad (3.24)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2y \quad (3.25)$$

с начальными условиями: $t=0$, $x=a$, $y=0$ и $z=0$. Мы получили систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

Решим уравнение (3.23):

$$[A] = x = ae^{-k_1t} \quad (3.26)$$

и подставим полученное выражение в уравнение (3.24):

$$\frac{dy}{dt} + k_2y = k_1ae^{-k_1t}. \quad (3.24a)$$

Общее решение этого линейного дифференциального уравнения можно представить как сумму общего решения соответствующего однородного уравнения

$$\frac{dY}{dt} + k_2Y = 0$$

и частного решения неоднородного уравнения \bar{y} :

$$y = Y + \bar{y},$$

в чем можно убедиться непосредственной подстановкой.

Решение однородного уравнения аналогично решению (3.26):

$$Y = \alpha e^{-k_2 t},$$

где α — постоянная интегрирования. Частное решение неоднородного уравнения ищем в виде

$$\bar{y} = \beta e^{-k_1 t}.$$

Подставив \bar{y} в (3.24а), после сокращения на $\exp(-k_1 t)$ получим

$$-\beta k_1 + \beta k_2 = k_1 a,$$

откуда

$$\beta = k_1 a / (k_2 - k_1).$$

Итак,

$$\bar{y} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t},$$

а общее решение уравнения (3.24а) будет следующим:

$$y = \alpha e^{-k_2 t} + \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}.$$

Используя начальные условия, найдем постоянную интегрирования:

$$\alpha = -\frac{k_1 a}{k_2 - k_1}.$$

Таким образом, концентрация В равна

$$[B] = y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (3.27)$$

Подставляя уравнение (3.27) в (3.25) и интегрируя, получим концентрацию продукта реакции С:

$$\begin{aligned} [C] = z &= \int_0^t k_2 y \, d\tau = \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \left[\int_0^t e^{-k_1 \tau} \, d\tau - \int_0^t e^{-k_2 \tau} \, d\tau \right] = \\ &= \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \left[-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 \tau} \right]_0^t. \end{aligned}$$

Вынося за скобку множитель $(k_2 - k_1)/k_1 k_2$ и подставляя пределы интегрирования, найдем, что

$$[C] = z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]. \quad (3.28)$$

На рис. 3.2 показаны зависимости x , y и z от времени. Концентрация промежуточного вещества В проходит через максимум, условия которого можно найти, исходя из необходимого требования экстремума $dy/dt=0$. Продифференцируем уравнение (3.27) и приравняем производную к нулю:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0.$$

Это условие выполняется, если

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}.$$

Логарифмируя это уравнение и решая его относительно t , получим

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (3.29)$$

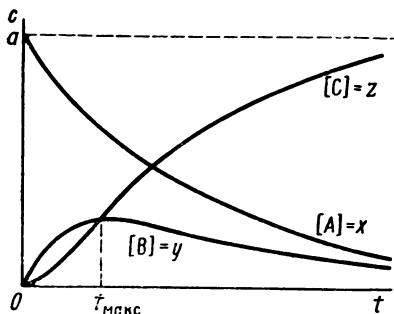


Рис. 3.2. Зависимость x , y и z от времени в последовательных реакциях первого порядка

зависимость y_{\max} и t_{\max} от отношения констант скорости k_2/k_1 . Подставляя (3.29) в (3.27), найдем

$$\begin{aligned} y_{\max} &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left\{ \exp \left[-k_1 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \right] - \exp \left[-k_2 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \right] \right\} = \\ &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-k_1/(k_2 - k_1)} - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-k_2/(k_2 - k_1)} \right]. \end{aligned}$$

Вынося второй член за квадратные скобки, получим

$$y_{\max} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-k_2/(k_2 - k_1)} \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right).$$

Обозначим k_2/k_1 через ξ , тогда

$$y_{\max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_2/k_1}{k_2/k_1 - 1}} = a \xi^{\xi/(1-\xi)}. \quad (3.30)$$

Таким образом, максимум концентрации промежуточного вещества В зависит от отношения констант скорости k_2/k_1 . Можно показать, что при $\xi \rightarrow \infty \lim y_{\max} = 0$, а при $\xi \rightarrow 0 \lim y_{\max} = a$. Эти соотношения имеют четкий физический смысл: если скорость образования промежуточного вещества значительно больше скорости его расхода, то y_{\max} приближается к концентрации исходного вещества. Если же скорость образования промежуточного вещества мала по сравнению со скоростью его расхода, то y_{\max} близка к нулю.

Как видно из рис. 3.2, скорость образования продукта реакции С со временем постепенно увеличивается до какой-то предельной величины, а затем начинает уменьшаться. Это оз-

начает, что кривая зависимости $y(t)$ имеет перегиб. Используя необходимое условие перегиба и уравнение (3.25), запишем

$$\frac{d^2z}{dt^2} = k_2 \frac{dy}{dt} = 0,$$

т. е. d^2z/dt^2 обращается в нуль при том же значении t , что и производная dy/dt . Следовательно,

$$t_{\text{пер}} = t_{\text{макс}} = \frac{\ln [k_2/k_1]}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \xi}{k_1 (\xi - 1)}. \quad (3.31)$$

Рассмотрим предел $t_{\text{макс}} = t_{\text{пер}}$ при $\xi \rightarrow \infty$. Чтобы разрешить неопределенность ∞/∞ , воспользуемся правилом Лопиталя:

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} t_{\text{макс}} = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{\ln \xi}{k_1 (\xi - 1)} = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1/\xi}{k_1} = 0. \quad (3.32)$$

Таким образом, максимум концентрации промежуточного вещества В с возрастанием k_2/k_1 не только уменьшается, как было показано выше, но и смещается к началу координат. Очевидно, что по мере увеличения отношения констант кривая $y(t)$ приближается к оси абсцисс и производная dy/dt все больше приближается к нулю.

При $k_2 \gg k_1$ уравнение (3.27) можно заменить следующим выражением:

$$[B] = y = \frac{k_1 a}{k_2} e^{-k_1 t}.$$

Запишем отношение $[B]/[A]$, учитывая (3.26):

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_{1/2(2)}}{\tau_{1/2(1)}}, \quad (3.33)$$

где $\tau_{1/2(1)}$ и $\tau_{1/2(2)}$ — периоды полупревращения веществ А и В. Выражение (3.33) получило название *векового равновесия*. При $k_2 > k_1$ уравнение (3.27) приобретает вид

$$[B] = y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}.$$

В этом случае отношение $[B]/[A]$ становится равным:

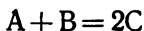
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}. \quad (3.33a)$$

Это уравнение отвечает постоянству отношения концентраций промежуточного вещества В и исходного вещества А в стационарном состоянии. В отличие от предыдущего векового равновесия последнее состояние (3.33a) называют *переходным равновесием*.

§ 5. Механизм сложных реакций. Принцип стационарных концентраций

Одной из типичных задач феноменологической кинетики является установление кинетического уравнения сложной реакции на основе ее механизма. При решении этой задачи используют основной постулат химической кинетики, принцип независимости и принцип стационарных концентраций.

Пусть реакция типа



идет по сложному механизму с образованием двух промежуточных веществ M_1 и M_2 :



Пользуясь основным постулатом химической кинетики (1.11а) и уравнением (1.10), запишем уравнения для скоростей элементарных стадий:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[M_1]}{dt} = k_1[A], \\ \omega_2 &= -\frac{d[M_1]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[M_1][B], \\ \omega_3 &= -\frac{d[M_2]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[M_1]}{dt} = k_3[M_2][A], \\ \omega_4 &= -\frac{1}{2} \frac{d[M_1]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = k_4[M_1]^2. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Используя эти соотношения, запишем теперь уравнения для суммарных скоростей изменения концентраций исходных веществ, промежуточных веществ и продуктов реакции:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] + k_3[M_2][A] - k_4[M_1]^2, \\ -\frac{d[B]}{dt} &= k_2[M_1][B], \\ \frac{d[M_1]}{dt} &= 2k_1[A] - k_2[M_1][B] + k_3[M_2][A] - 2k_4[M_1]^2, \\ \frac{d[M_2]}{dt} &= k_2[M_1][B] - k_3[M_2][A], \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[M_1][B] + k_3[M_2][A]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Получили систему пяти нелинейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. В качестве начальных условий взяты уравнения материального баланса:

$$\begin{aligned} [A]_0 &= [A] + \frac{1}{2} [M_1] + \frac{1}{2} [C], \\ [B]_0 &= [B] + [M_2] + \frac{1}{2} [C]. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Эта система не интегрируется в квадратурах. Ее решение можно проводить с помощью численных методов (в том числе с использованием ЭВМ) или применять какие-либо приближенные методы (чаще всего это принцип стационарных концентраций).

Допустим, что концентрации промежуточных веществ малы по сравнению с концентрациями исходных веществ и продуктов реакции. В этом случае вместо условий (3.37) запишем

$$[A]_0 = [A] + \frac{1}{2} [C], \quad [B]_0 = [B] + \frac{1}{2} [C].$$

Дифференцируя эти уравнения по времени

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d[B]}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = 0$$

и подставляя соответствующие значения скоростей из (3.36), получим

$$-k_1[A] - k_3[M_2][A] + k_4[M_1]^2 + \frac{1}{2} k_2[M_1][B] + \frac{1}{2} k_3[M_2][A] = 0$$

или

$$2k_1[A] - k_2[M_1][B] + k_3[M_2][A] - 2k_4[M_1]^2 = 0.$$

Аналогично,

$$-k_2[M_1][B] + \frac{1}{2} k_2[M_1][B] + \frac{1}{2} k_3[M_2][A] = 0,$$

$$k_2[M_1][B] - k_3[M_2][A] = 0$$

или, что то же самое,

$$d[M_1]/dt = d[M_2]/dt = 0.$$

Из этого следует, что при условии

$$[M_1], [M_2] \ll [A], [B], [C] \quad (3.38)$$

концентрации промежуточных веществ стационарны, т. е.

$$\frac{d[M_1]}{dt} = 0, \quad \frac{d[M_2]}{dt} = 0. \quad (3.39)$$

Соотношения (3.39) и являются выражением *принципа стационарных концентраций*, а неравенство (3.38) — достаточным

условием корректного его применения. Принцип стационарных концентраций следует применять в случае, когда промежуточные вещества обладают высокой реакционной активностью и в силу этого не накапливаются в ходе реакции.

Производные по времени от концентраций реагирующих веществ равны нулю и тогда, когда значения концентраций экстремальны, но в этом случае — только в точке экстремума или с учетом ошибок кинетических измерений — в некоторой ее окрестности. В литературе иногда принимаются за стационарные концентрации промежуточных веществ, далекие от нулевых. Однако в этих случаях желательно экспериментальное подтверждение справедливости сделанного предположения.

Вернемся к системе уравнений (3.36). Складывая два предпоследних уравнения этой системы и учитывая соотношения (3.39), найдем концентрации промежуточных веществ M_1 и M_2 :

$$[M_1] = \left(\frac{k_1 [A]}{k_4} \right)^{1/2} \text{ и } [M_2] = \left(\frac{k_1}{k_4 [A]} \right)^{1/2} \frac{k_2}{k_3} [B].$$

Подставив эти значения в уравнение для скорости образования продукта реакции (3.36):

$$\begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_1 [A]}{k_4} \right)^{1/2} [B] + k_3 \left(\frac{k_1}{k_4 [A]} \right)^{1/2} \frac{k_2}{k_3} [B] [A] = \\ &= 2k_2 (k_1 k_4)^{1/2} [A]^{1/2} [B] \end{aligned}$$

и обозначая концентрацию С через $2x$, получим

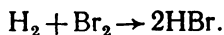
$$[A] = [A]_0 - x, \quad [B] = [B]_0 - x$$

и

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 (k_1 k_4)^{1/2} ([A]_0 - x)^{1/2} ([B]_0 - x). \quad (3.40)$$

Таким образом, в результате применения принципа стационарных концентраций для скорости реакции получено дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, которое нетрудно проинтегрировать. Следует отметить, что в уравнении (3.40) отсутствует константа k_3 , т. е. скорость реакции не зависит от ее величины.

В качестве второго примера рассмотрим механизм образования бромистого водорода:



В интервале температур от 230 до 300 °С эта реакция, по Боденштейну, происходит по схеме:

- 1) $Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$;
- 2) $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$, $\Delta H_2 = 69,9$ кДж/моль;
- 3) $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$, $\Delta H_3 = -172,0$ кДж/моль;
- 4) $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$, $\Delta H_4 = -69,9$ кДж/моль;
- 5) $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$.

Из-за сильной эндотермичности в этой схеме не учитывается стадия $\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{H} + \text{Br}_2$.

Скорость образования бромистого водорода можно записать в виде

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{1}{2} (k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]). \quad (3.42)$$

Согласно принципу стационарных концентраций Боденштейна для промежуточных веществ (атомов H и Br):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0, \\ \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + \\ &+ k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2[\text{M}] = 0. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Складывая оба уравнения, получим

$$[\text{Br}] = (k_1[\text{Br}_2]/k_5)^{1/2}. \quad (3.44)$$

Подставим теперь значение [Br] в первое уравнение системы (3.43):

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{H}_2](k_1[\text{Br}_2]/k_5)^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (3.45)$$

При совместном решении уравнений (3.42) и (3.43) получим соотношение для скорости образования бромистого водорода:

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_3[\text{H}][\text{Br}_2]. \quad (3.46)$$

Подставим в это соотношение значение [H] из (3.45):

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2] [\text{Br}_2] (k_1 [\text{Br}_2] / k_5)^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

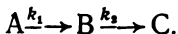
Разделив числитель и знаменатель на $k_3[\text{Br}_2]$, получим выражение для скорости образования бромистого водорода в соответствии с рассмотренным выше механизмом реакции:

$$\omega = \frac{k_2 (k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{1 + k_4 [\text{HBr}] / k_3 [\text{Br}_2]} \quad (3.47)$$

Это выражение совпадает с приведенным в § 5 главы 1 кинетическим уравнением, полученным из опытных данных.

Применение принципа стационарных концентраций, приводящее к замене части дифференциальных уравнений алгебраическими, позволяет получать кинетические уравнения сложных реакций в аналитическом виде. Однако при таком подходе уравнения становятся приближенными, происходит неизбежная потеря информации.

Чтобы получить представление о характере приближений, обратимся к простейшему примеру — последовательным реакциям первого порядка, рассмотренным в § 4 настоящей главы:



Интегрируя систему кинетических уравнений (3.26—3.28), мы получили

$$x = ae^{-k_1 t}$$

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

и

$$z = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right),$$

где x , y , z — текущие концентрации веществ А, В и С соответственно.

Применяя принцип стационарных концентраций к концентрации вещества В, предположим, что $dy/dt=0$, тогда

$$x = ae^{-k_1 t},$$

$$y = \frac{k_1 a}{k_2} e^{-k_1 t},$$

$$z = a(1 - e^{-k_1 t}).$$

Сравнивая приближенное решение с точным, обратим внимание на то, что концентрация продукта реакции z не зависит от константы скорости k_2 и целиком определяется только константой скорости первой реакции k_1 . С другой стороны, при $k_1=k_2$ концентрации А и В в любой момент времени равны. Если же $k_1 > k_2$, то концентрация В при $t \rightarrow 0$ стремится к величине, превышающей начальную концентрацию А. Таким образом, принцип стационарных концентраций нельзя применять при значениях констант скорости $k_1 \geq k_2$. Для выяснения роли отношения констант k_2/k_1 рассмотрим два примера (рис. 3.3, а, б).

В первом случае ($k_2/k_1=2$) концентрация промежуточного вещества В, рассчитанная с применением принципа стационарных концентраций, становится близкой к соответствующей концентрации, полученной из точного решения лишь тогда, когда степень превращения исходного вещества достигла 70%. К этому же времени стационарная концентрация продукта реакции С отличается от точно вычисленной на 50% ее величины.

Во втором случае ($k_2/k_1=10$) стационарная концентрация промежуточного вещества В практически совпадает с вычисленной из точного решения, начиная со степени превращения исходного вещества, равной 20%. При степенях превращения

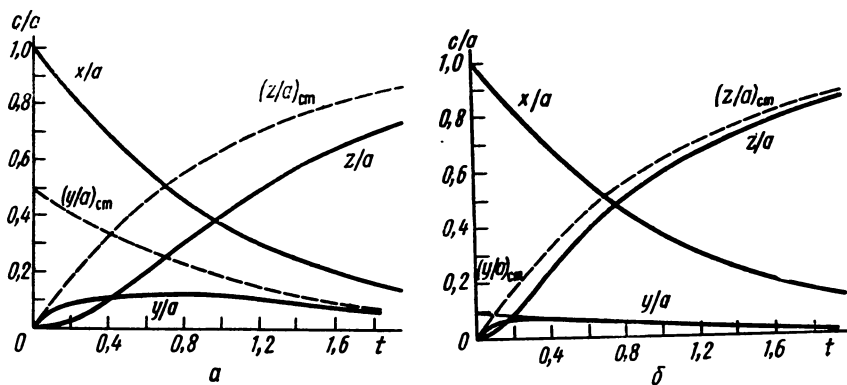


Рис. 3.3. Сравнение приближенного (пунктир) и точного решений: а — $k_2/k_1 = 2$; б — $k_2/k_1 = 10$

А, больших 50%, стационарная и точная концентрации продукта реакции С различаются не более чем на 10%.

Таким образом, применение принципа стационарных концентраций дает тем лучшие результаты, чем больше отношение k_2/k_1 , т. е. чем выше реакционная способность промежуточного вещества, или, иными словами, чем меньше оно накапливается в реагирующей системе.

Глава 4

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Основные понятия

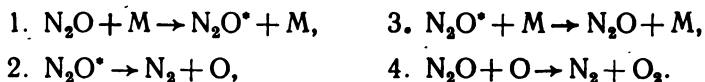
Цепные реакции относятся к числу сложных, определение которых дано в § 1 главы 3. Характерным признаком цепных реакций является то, что расходование исходных веществ и образование продуктов реакции происходят путем чередования периодически повторяющихся элементарных стадий, в которых взаимодействие исходного вещества с активной частицей приводит к образованию молекулы продукта реакции и новой активной частицы.

В качестве активных частиц могут выступать свободные атомы или радикалы. В этом случае принято говорить о *радикальных* или *химических цепях*. Требование образования новой активной частицы (частицы, обладающей свободной валентностью в реакции между активной частицей и молекулой исходного вещества) было сформулировано Н. Н. Семеновым в виде принципа сохранения свободной валентности.

Цепные реакции, протекающие через возбужденные энергетические состояния валентно-насыщенных частиц, называются

реакциями с *энергетическими цепями*. Широко распространены смешанные цепи, в которых участвуют активные частицы того и другого сорта.

Образование продуктов реакции при взаимодействии активных частиц с молекулами исходного вещества не является достаточным признаком цепной реакции. В качестве примера можно привести реакцию термического разложения оксида азота N_2O :

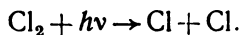
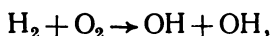


Здесь атомы кислорода образуются в результате термически активированной реакции распада молекулы N_2O и в последующих стадиях не приводят к образованию новых активных частиц.

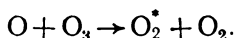
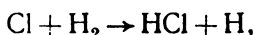
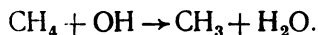
§ 2. Классификация элементарных стадий

В зависимости от роли в развитии цепной реакции элементарные стадии классифицируют следующим образом: 1) зарождение цепей; 2) продолжение цепей; 3) разветвление цепей; 4) обрыв цепей.

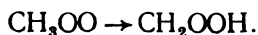
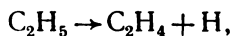
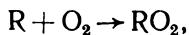
Реакциями зарождения цепей называют реакции превращения исходных молекул, приводящие к образованию активных частиц, например:



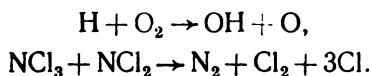
В *реакциях продолжения цепей* активные частицы взаимодействуют с молекулами исходных веществ с образованием новых активных частиц, причем общее число активных частиц сохраняется:



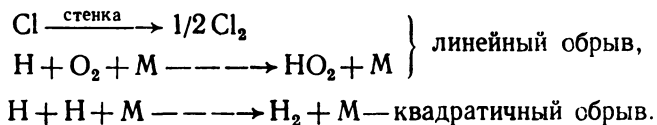
К реакциям продолжения относятся также процессы, в которых одна активная частица заменяется другой, но не расходуется молекула исходного вещества или (и) не образуется молекула продукта:



Реакциями разветвления цепей называют реакции, в результате которых увеличивается число активных частиц:

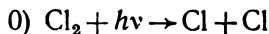


К *реакциям обрыва цепей относятся* реакции, приводящие к исчезновению активных частиц. В зависимости от порядка реакции по активным частицам различают линейный и квадратичный обрывы цепей:

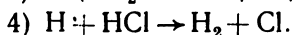
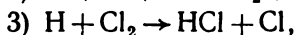
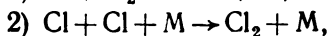
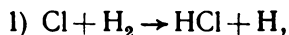
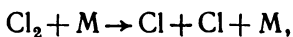


§ 3. Неразветвленные цепные реакции

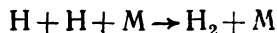
В качестве примера неразветвленной цепной реакции рассмотрим реакцию водорода с хлором. Важнейшими стадиями механизма этой реакции являются следующие:



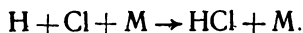
или



В механизме не учитывается первичная диссоциация водорода, поскольку ее энергия (448,9 кДж/моль) почти в два раза превышает энергию диссоциации хлора (238,9 кДж/моль). Не учитываются также процессы рекомбинации:

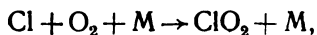
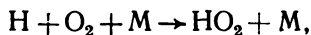


и

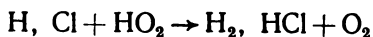


Эти процессы вследствие малой концентрации атомов водорода, обусловленной их высокой активностью, не могут конкурировать с процессами (3) и (4).

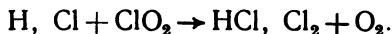
В то же время тормозящее влияние различных посторонних примесей (O_2 , ClO_2 , NCl_3 , NH_3 и др.) приводит к необходимости учета процессов обрыва цепей, связанных с гибелью активных частиц (H , Cl) при взаимодействии их с молекулами примесей:



за которыми следуют процессы



и



Одно из ярких проявлений тормозящего действия примесей выражается в существовании так называемого *периода индукции* цепных реакций.

1. **Кинетика неразветвленных цепных реакций.** Кинетику неразветвленных цепных реакций удобно описывать исходя из понятия *средней длины цепи*, под которой понимают среднее число актов продолжения цепи, начиная с появления активной частицы в акте зарождения и кончая обрывом цепи.

Обозначим через α вероятность продолжения цепи, тогда вероятность того, что цепь будет состоять из s звеньев, равна

$$P_s = \alpha^s (1 - \alpha) = (1 - \beta)^s \beta, \quad (4.1)$$

где $\beta = 1 - \alpha$ — вероятность обрыва цепи.

Среднюю длину цепи ν можно найти как математическое ожидание случайной величины s с вероятностью P :

$$\begin{aligned} \nu &= \sum_0^{\infty} s P_s = \sum_0^{\infty} s \beta (1 - \beta)^s = \beta (1 - \beta) \sum_0^{\infty} s (1 - \beta)^{s-1} = \\ &= \beta (1 - \beta) \sum_0^{\infty} \left[-\frac{d}{d\beta} (1 - \beta)^s \right] = -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \sum_0^{\infty} (1 - \beta)^s = \\ &= -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \left[\frac{1}{1 - (1 - \beta)} \right] = \\ &= -\beta (1 - \beta) \left(-\frac{1}{\beta^2} \right) = \frac{1 - \beta}{\beta}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Если вероятность обрыва цепей мала, то средняя длина цепи равна обратной вероятности обрыва цепей: $\nu = 1/\beta$.

Каждая цепь, начинающаяся с момента зарождения активной частицы, приводит к образованию s молекул продукта реакции, а ω_0 активных частиц, зарождающихся в единицу времени, — к образованию $\omega_0 \nu$ молекул продукта. Таким образом, скорость неразветвленной цепной реакции равна

$$\omega = \omega_0 \nu = \omega_0 / \beta \quad (4.3)$$

и определяется целиком факторами, влияющими на скорость зарождения и обрыва цепей.

Скорость неразветвленной цепной реакции можно описать также исходя из предположения, что в ходе реакции наблюдается только линейный обрыв цепей. В этом случае для ско-

рости изменения концентрации активных частиц справедливо следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 - gn, \quad (4.4)$$

где g — удельная скорость процесса обрыва (т. е. скорость обрыва при $n=1$). Разделяя переменные и интегрируя при начальных условиях $n|_{t=0}=0$, получим

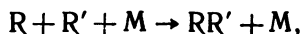
$$n = \frac{\omega_0}{g} (1 - e^{-gt}). \quad (4.5)$$

Скорость реакции определяется соотношением

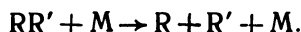
$$\omega = \frac{a\omega_0}{g} (1 - e^{-gt}), \quad (4.6)$$

где a — удельная скорость стадии, приводящей к образованию продуктов. Анализ уравнения (4.6) показывает, что скорость неразветвленной цепной реакции при сделанных предположениях ограничена величиной $a\omega_0/g$.

2. Обрыв цепей. Обрыв цепей может иметь место как в объеме, так и на поверхности. При достаточно больших давлениях обрыв цепей происходит в объеме и сводится к рекомбинации свободных атомов или радикалов. (в присутствии третьего тела):

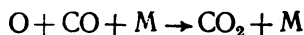


т. е. происходит обращение процесса термического зарождения активных центров:

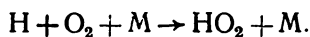


Скорость процесса тройной рекомбинации пропорциональна квадрату концентрации активных частиц (квадратичный обрыв цепей) и общему давлению.

В присутствии тормозящих реакцию примесей, с которыми атомы или радикалы образуют насыщенные соединения или малоактивные радикалы, скорость обрыва цепей будет пропорциональна первой степени концентрации активных частиц (линейный обрыв цепей). Как и процесс рекомбинации, линейный обрыв цепей представляет собой процесс тройного соударения, например:



или



Скорость этих процессов пропорциональна общему давлению (M) и парциальному давлению взаимодействующих с атомами молекул (CO или O_2).

При низких давлениях доминирующим становится обрыв цепей на стенках. Механизм обрыва цепей этого типа сводится к адсорбции активной частицы с последующей рекомбинацией двух активных частиц: адсорбированной и вновь поступающей из газовой фазы.

Скорость обрыва цепей на стенках можно представить как скорость гетерогенной реакции

$$\omega = kn', \quad (4.7)$$

где n' — концентрация активных частиц вблизи поверхности (стенки). Приравнивая (для стационарного процесса) скорость реакции активных частиц на поверхности скорости их подачи диффузионным потоком

$$q = k_D(n - n'),$$

где k_D — константа скорости диффузии, найдем

$$\omega = kn' = k_D(n - n'),$$

откуда

$$n' = \frac{k_D}{k + k_D} n.$$

Подставляя затем значение n' в уравнение (4.7), получим выражение для скорости обрыва цепей на стенках:

$$\omega = kn' = \frac{kk_D}{k + k_D} n = k^*n, \quad (4.8)$$

где k^* — эффективная константа скорости.

Рассмотрим два предельных случая, вытекающих из формулы (4.8). Первый случай связан с малой скоростью диффузии:

$$k \gg k_D, \quad k^* = k_D \quad \text{и} \quad \omega = k_D n, \quad (4.8a)$$

когда скорость обрыва цепей на стенке определяется скоростью диффузии активных частиц к стенке.

Второй случай связан с малой скоростью самой реакции:

$$k \ll k_D, \quad k^* = k \quad \text{и} \quad \omega = kn, \quad (4.8b)$$

когда скорость обрыва цепей на стенке определяется скоростью химической реакции между активными частицами на стенке.

Первая область условий (давление, состояние поверхности и т. п.) называется диффузионной, вторая — кинетической.

§ 4. Разветвленные цепные реакции

1. **Предельные явления.** Характерная особенность разветвленных цепных реакций состоит в существовании предельных явлений, когда при определенных условиях незначительное из-

менение какого-либо параметра (давления, температуры или состава смеси) приводит к резкому изменению скорости реакции. Толчком к открытию разветвленных цепных реакций послужило изучение одного из таких предельных явлений — предела воспламенения фосфора.

Сущность этого явления заключается в том, что при определенном давлении паров фосфора существуют два предела давления кислорода (верхний и нижний — p_2 и p_1), между которыми лежит область воспламенения фосфора и вне которой пары фосфора не воспламеняются (рис. 4.1).

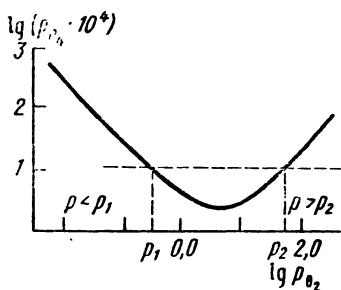


Рис. 4.1. Область воспламенения паров фосфора (по данным А. А. Ковальского)

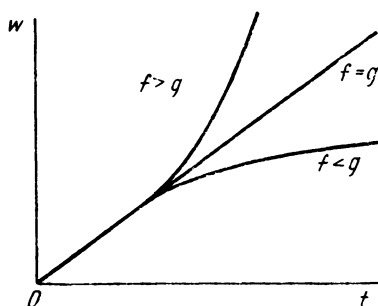


Рис. 4.2. Зависимость скорости цепных реакций разного типа от времени

В результате детального количественного исследования верхнего и нижнего пределов воспламенения паров фосфора Н. Н. Семеновым были сформулированы основные положения теории разветвленных цепных реакций, в свете которых явление пределов воспламенения впервые получило теоретическое истолкование.

2. Кинетика разветвленных цепных реакций. Кинетическое уравнение для активных частиц цепной реакции в случае линейного обрыва цепей может быть записано в виде

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + fn - gn, \quad (4.9)$$

где f и g — удельные скорости разветвления и обрыва цепей соответственно. Это уравнение можно переписать иначе:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + \varphi n, \quad (4.9a)$$

где $\varphi = f - g$. Интегрирование уравнения (4.9a) при начальных условиях $n|_{t=0} = 0$ дает выражение

$$n = \frac{\omega_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1). \quad (4.10)$$

Скорость реакции, пропорциональная концентрации активных частиц, будет равна

$$\omega = an = \frac{\alpha\omega_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1), \quad (4.11)$$

где a — удельная скорость продолжения цепи.

Если $f < g$, т. е. $\varphi < 0$, то уравнение (4.11) можно представить в следующем виде:

$$\omega = \frac{\alpha\omega_0}{g - f} [1 - e^{-(g-f)t}]. \quad (4.12)$$

Согласно этому уравнению, в системе через некоторое время устанавливается квазистационарное состояние, когда

$$\omega = \frac{\alpha\omega_0}{g - f}. \quad (4.13)$$

Следовательно, в системе протекает квазистационарная цепная реакция, принципиально не отличающаяся по кинетическим характеристикам от неразветвленных цепных реакций (рис. 4.2).

Если $f > g$, то при достаточно больших t $e^{\varphi t} \gg 1$ и

$$\omega = \frac{\alpha\omega_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \quad (4.14)$$

В этом случае происходит прогрессирующее нарастание концентрации активных частиц и скорости цепной реакции со временем и практически полное отсутствие реакции сменяется взрывным протеканием процесса. Иными словами, после некоторого периода индукции происходит воспламенение смеси. Условие перехода от стационарного режима к нестационарному заключается в равенстве удельных скоростей разветвления и обрыва цепей $g = f$. Уравнение (4.11) приобретает вид

$$\omega = \alpha\omega_0 t. \quad (4.15)$$

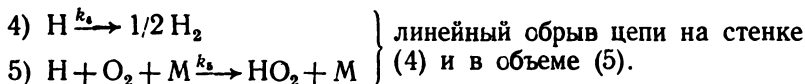
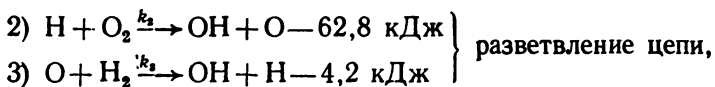
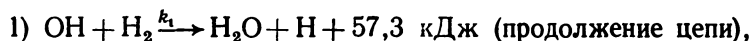
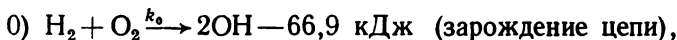
3. Механизм разветвленной цепной реакции. Метод частичного-стационарных концентраций Н. Н. Семенова. Разветвленные цепные реакции протекают по сложному механизму. Учет элементарных стадий, в которых происходит зарождение цепей, их продолжение, разветвление и обрыв и в которых участвует несколько активных частиц, приводит к сложной системе нелинейных дифференциальных уравнений. Получение приближенного решения, позволяющего на основе достаточно простых формул проанализировать основные особенности кинетики разветвленных цепных реакций, является задачей первостепенного значения. Для ее решения Н. Н. Семенов предложил принцип частично-стационарных концентраций, согласно которому квазистационарными считаются концентрации всех активных частиц, кроме той, концентрация которой в ходе реакции

резко возрастает. Вследствие этого в случае реакции окисления водорода для смесей, богатых водородом, можно считать:

$$\frac{d[O]}{dt} = 0, \quad \frac{d[OH]}{dt} = 0, \quad \text{но } \frac{d[H]}{dt} \neq 0. \quad (4.16)$$

Полученные методом частично-стационарных концентраций кинетические уравнения тождественны уравнению разветвленной цепной реакции, которая инициируется одной активной частицей.

Рассмотрим следующий механизм окисления водорода:



Удельная скорость обрыва равна

$$g = k_4 + k_5 [O_2] [M]. \quad (4.17)$$

Скорость разветвления

$$w_{\text{разв}} = k_2 [H] [O_2] + k_3 [O] [H_2].$$

В соответствии с принципом частично-стационарных концентраций

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_2 [H] [O_2] - k_3 [O] [H_2].$$

Скорость разветвления определяется соотношением

$$w_{\text{разв}} = 2k_2 [O_2] [H],$$

откуда удельная скорость разветвления будет иметь вид

$$f = 2k_2 [O_2]. \quad (4.18)$$

Подставляя полученные выражения для g и f в формулу (4.9), получим

$$\frac{d[H]}{dt} = w_0 + (2k_2 [O_2] - k_4 - k_5 [O_2] [M]) [H]. \quad (4.19)$$

В уравнении (4.9) приняли $n=H$ ввиду того, что концентрации атомов O и гидроксидов OH малы по сравнению с концентрацией атомов водорода. Уравнение (4.19) можно получить и непосредственно из механизма с применением принципа частично-стационарных концентраций, согласно уравнениям (4.16).

4. **Верхний и нижний пределы воспламенения. Их зависимость от температуры.** Критическое условие перехода от стационарного режима реакции к нестационарному можно представить в виде уравнения

$$k_4 + k_5 [O_2] [M] - 2k_2 [O_2] = 0$$

или

$$k_5 [O_2] [M] - 2k_2 [O_2] + k_4 = 0. \quad (4.20)$$

Полагая $[M] = p$ и $[O_2] = \alpha p$, перепишем уравнение (4.20):

$$k_5 \alpha p^2 - 2k_2 \alpha p + k_4 = 0. \quad (4.21)$$

Скорость процессов обрыва цепей на стенке определяется в зависимости от того, протекает ли гетерогенный процесс обрыва в кинетической или диффузионной области.

Если величина $\epsilon d/\lambda \ll 1$ (ϵ — вероятность взаимодействия атомов или радикалов со стенкой; d — диаметр реакционного сосуда; λ — длина свободного пробега данной активной частицы), то обрыв протекает в *кинетической области*. В этом случае

$$k_4 = B \frac{\epsilon \langle v \rangle}{d}, \quad (4.22)$$

где $B=1$ для цилиндрического сосуда ($B_{\text{цил}}$) и $B=3/2$ для сферического сосуда ($B_{\text{сф}}$); $\langle v \rangle$ — средняя тепловая скорость активной частицы.

При $\epsilon d/\lambda \gg 1$ процесс протекает в *диффузионной области* и тогда

$$k_4^0 = A \frac{D}{d^2}, \quad (4.23)$$

где D — коэффициент диффузии, $A_{\text{цил}}=23,2$ и $A_{\text{сф}}=39,3$. Величина ϵ меняется от 1 (для платины, графита и т. п.) до 10^{-5} (для стекла, промытого раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Рассмотрим сначала кинетическую область. Перепишем уравнение (4.21) в виде

$$p^2 - 2ap + b^2 = 0, \quad (4.24)$$

где

$$a = k_2/k_5 \text{ и } b^2 = k_4/dk_5.$$

Решив это уравнение, найдем давление на нижнем (p_1) и верхнем (p_2) пределах воспламенения:

$$p_1 = a - \sqrt{a^2 - b^2} \text{ и } p_2 = a + \sqrt{a^2 - b^2}. \quad (4.25)$$

Просуммируем оба эти равенства: $p_1 + p_2 = 2a$. При достаточной удаленности от мыса полуострова воспламенения (рис. 4.3),

когда $p_1 < p_2$, и при низких давлениях слагаемым p^2 в уравнении (4.24) можно пренебречь. Тогда легко вычислить значение p_1 :

$$p_1 \approx b^2/2a,$$

а затем и значение p_2 :

$$p_2 = 2a - b^2/2a \approx 2a.$$

Подставляя значения b^2 и a в выражение для p_1 и p_2 , находим для кинетической области обрыва цепей:

$$p_1 = \frac{k_4}{2\alpha k_2} = \frac{Be \langle v \rangle}{2\alpha dk_2} = \text{const } e^{E_2/RT}, \quad (4.26)$$

$$p_2 = \frac{2k_2}{k_5} = \text{const } e^{-(E_2 - E_5)/RT}. \quad (4.27)$$

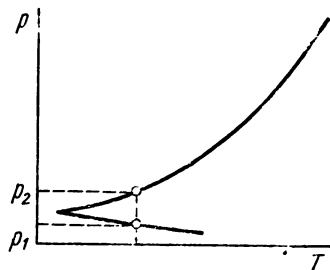


Рис. 4.3. Полуостров воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом: p_1 — давление на нижнем, p_2 — на верхнем пределе

В результате исследования верхнего (второго) предела было найдено, что $k_2 = 4,25 \cdot 10^{-12} T^{1/2} \exp(-75300/RT)$ см³·молекул⁻¹·с⁻¹, а $k_5 = 2,4 \cdot 10^{-33}$ см⁶·молекул⁻²·с⁻¹, т. е. k_5 практически не зависит от температуры.

Из формул (4.26), (4.27) следует, что p_1 уменьшается, а p_2 увеличивается с ростом температуры, что и обуславливает своеобразную форму полуострова воспламенения (см. рис. 4.3).

В диффузионной области обрыва цепей

$$k_4 = k_4^0/p,$$

и для давлений на пределах воспламенения по аналогии с уравнением (4.24) получим

$$p^3 - 2ap^2 + b_0^2 = 0, \quad (4.28)$$

где

$$b_0^2 = k_4^0/\alpha k_5.$$

Кубическое уравнение дает также два предела воспламенения, поскольку третий корень уравнения (4.28) оказывается отрицательным и не имеет физического смысла.

При малых давлениях можно пренебречь величиной p^3 , тогда

$$p_1 = \frac{b_0}{\sqrt{2a}} = \frac{1}{d} \left(\frac{AD}{2\alpha k_2} \right)^{1/2} = \text{const } e^{E_2/2RT}. \quad (4.29)$$

При больших давлениях пренебрегаем слагаемым b_0^2 и получаем выражение для верхнего предела воспламенения:

$$p_2 = 2a = \text{const } e^{-(E_2 - E_5)/RT}. \quad (4.30)$$

Соотношения (4.29) и (4.30) показывают, что в диффузионной

области обрыва цепей наблюдаемая зависимость p_1 и p_2 от T аналогична их зависимости в кинетической области.

Из уравнения (4.21) можно аналитически получить выражение для точки мыса полуострова воспламенения при значении $T=T_{\text{мыс}}$. Действительно, поскольку в квадратном уравнении $ax^2+bx+c=0$ при $b^2=4ac$, $x_1=x_2$, находим условие мыса в виде соотношения

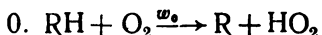
$$4k_2^2 a^2 = 4k_4 k_5 a$$

или

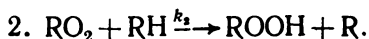
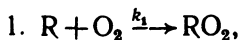
$$k_4 k_5 / k_2^2 a = 1. \quad (4.31)$$

5. Реакции с вырожденным разветвлением цепей. Вырожденным разветвлением цепей называется образование свободных радикалов, идущее при участии относительно стабильных продуктов цепной реакции. По механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением происходит окисление кислородом сероводорода, ряда углеводородов и их производных.

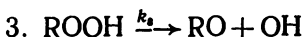
При низкотемпературном окислении углеводородов вслед за реакцией зарождения цепей (образованием радикалов R):



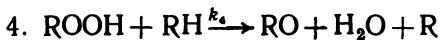
следуют элементарные стадии продолжения цепей:



Образующаяся гидроперекись может распадаться по реакции



или вступать в реакцию с углеводородом:



с образованием двух свободных радикалов, инициирующих новые цепи.

В приведенной схеме реакции стадии (3) и (4) являются стадиями вырожденного разветвления. В отличие от обычных разветвленных реакций возникновение новых цепей происходит при участии стабильных продуктов реакции, а не активных частиц.

В соответствии с кинетическим уравнением разветвленных цепных реакций (4.9) скорость изменения концентрации радикалов равна

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + fp - gn, \quad (4.32)$$

где p — концентрация гидроперекиси ROOH. Применяя метод частично-стационарных концентраций к радикалам, находим

$$n_{\text{ст}} = \frac{w_0 + fp}{g}. \quad (4.33)$$

В рассматриваемом случае скорость изменения концентрации гидроперекиси подчиняется уравнениям реакций первого порядка, т. е.

$$\frac{dp}{dt} = an - cp, \quad (4.34)$$

где a — удельная скорость продолжения цепи; c — удельная скорость расхода гидроперекиси.

Подставляя значение $n_{ст}$ из уравнения (4.33) в (4.34), получим уравнение

$$\frac{dp}{dt} = \frac{aw_0}{g} + \left(\frac{af}{g} - c \right) p, \quad (4.35)$$

аналогичное уравнению (4.9а). Запишем его в несколько ином виде:

$$\frac{dp}{dt} = v\omega_0 - (c - fv) p = (c - fv) \left(\frac{\omega_0 v}{c - fv} - p \right). \quad (4.35a)$$

Здесь v — длина цепи, которая по определению равна

$$v = \frac{an}{gn} = \frac{a}{g}. \quad (4.36)$$

После интегрирования уравнения (4.35а) получаем выражение

$$p = \frac{\omega_0 v}{c - fv} [1 - e^{-(c-fv)t}], \quad (4.37)$$

которое при $fv > c$ приводит к автоускорению, а при $fv < c$ — к стационарному (медленному) процессу. Переход стационарного режима воспламенения в нестационарный происходит при условии $fv = c$.

При высокотемпературном окислении углеводов вырожденное разветвление цепей обусловлено превращением альдегидов.

§ 5. Самовоспламенение

1. **Цепной взрыв.** В § 4 было показано, что скорость разветвленной цепной реакции

$$\omega = \frac{aw_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1],$$

неограниченно растет со временем, если удельная скорость процессов разветвления превосходит соответствующую скорость процессов обрыва: $f > g$. Если учесть, что в различных системах из-за расходования исходных веществ скорость реакции должна постепенно замедляться, то следует говорить не о неограниченном возрастании, а о быстром росте скорости реакции, который, как показывает опыт, приводит к самовоспламе-

нению системы. Воспламенение такого рода называется цепным самовоспламенением или цепным взрывом и объясняется быстрым возрастанием концентрации активных частиц. Теория показывает, что для цепного взрыва не обязательно возрастание температуры в зоне реакции, т. е. взрыв можно назвать изотермическим.

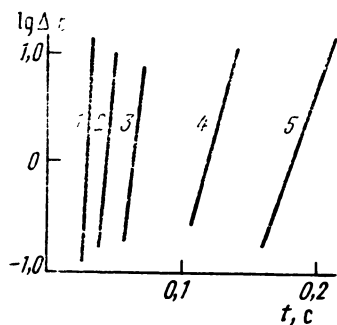


Рис. 4.4. Зависимость $\lg \Delta p$ от времени: 1 — 833 К, $p_0 = 5,7$ мм рт. ст.; 2 — 793 К, $p_0 = 5,8$ мм рт. ст.; 3 — 758 К, $p_0 = 8,2$ мм рт. ст.; 4 — 758 К, $p_0 = 6,8$ мм рт. ст.; 5 — 758 К, $p_0 = 6,1$ мм рт. ст.

Экспериментально существование изотермического цепного воспламенения было установлено А. А. Ковальским на примере горения водорода.

Одним из наиболее убедительных доказательств изотермичности реакции является наличие линейной зависимости $\lg \Delta p$ от времени реакции (для начальных стадий реакции), из полученного Н. Н. Семёновым выражения для скорости изотермической разветвленной цепной реакции (4.14). Для иллюстрации этой зависимости на рис. 4.4 показаны прямые, полученные из кинетических кривых в соответствии с уравнением

$$\lg \Delta p = \varphi t + \text{const.} \quad (4.38)$$

Однако чистый изотермический взрыв представляет довольно редкое явление. Лишь в некоторых случаях (как и в гремучей смеси) область воспламенения простирается до очень низких давлений и температур. В большинстве случаев воспламенение наступает при давлении в сотни мм рт. ст. и достаточно высоких температурах, когда выделяющееся в реакции тепло может быть очень большим. При большой скорости тепловыделения скорость отвода тепла может оказаться недостаточной, в результате чего температура реакционной зоны и скорость реакции будут прогрессивно увеличиваться и реакция закончится взрывом. В таких случаях взрыв имеет тепловую природу.

2. Тепловой взрыв. Для теплового взрыва совсем не обязательно, чтобы реакция проходила по механизму разветвленных цепей. Он может произойти в любой экзотермической реакции в результате саморазогрева системы при недостаточном теплоотводе.

Если предположить, что тепло выделяется равномерно по всему объему и в пределах всего объема поддерживается одна и та же температура, то скорость изменения температуры в системе определится уравнением

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dQ}{dt}. \quad (4.39)$$

В свою очередь, теплоемкость системы C равна

$$C = c\rho V, \quad (4.40)$$

где c — удельная теплоемкость; ρ — плотность вещества; V — объем системы.

Если q_i — тепловой эффект i -й реакции, приводящей к повышению температуры системы, w_i — скорость реакции, возрастающая с температурой по закону Аррениуса,

$$w_i = k_i^0 \rho_i^{n_i} e^{-E_i/RT(t)}, \quad (4.41)$$

то количество тепла, выделяющегося в системе в единицу времени, будет равно

$$Q'_+ = V \sum_i q_i w_i. \quad (4.42)$$

Количество тепла, отводимого в единицу времени, может быть вычислено по формуле

$$Q'_- = \alpha (T - T_0) S, \quad (4.43)$$

где α — коэффициент теплопередачи; T_0 — температура стенок сосуда; S — площадь поверхности, через которую осуществляется теплопередача.

В единице объема в единицу времени выделяется тепла

$$Q_{\pm} = \sum_i q_i k_i^0 \rho_i^{n_i} e^{-E_i/RT},$$

а отводится

$$Q_- = \alpha (T - T_0) \frac{S}{V}. \quad (4.43a)$$

На рис. 4.5 представлены кривые тепловыделения (1—3) и прямая теплоотвода (4), пересекающаяся ось температур при $T = T_0$. Если условия таковы, что скорость тепловыделения Q_+ отвечает кривой 1, то в начальный момент времени $Q_+ > Q_-$ температура реакционной зоны будет расти от T_0 до T_1 . При температуре T_1 скорость тепловыделения равна скорости теплоотвода. Так как при $T > T_1$ $Q_+ < Q_-$, то дальнейший рост температуры прекратится и реакция будет происходить в стационарном режиме при постоянной температуре.

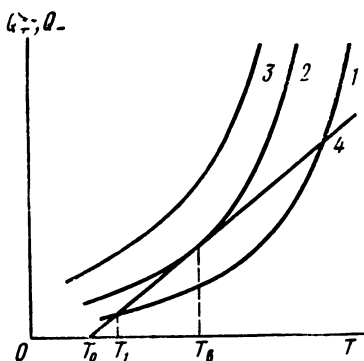


Рис. 4.5. Зависимость количества тепла, выделяемого в реакции (Q_+) и отводимого от системы (Q_-), от температуры реакционной зоны

Если условия реакции отвечают кривой тепловыделения 3, пересечения кривых Q_+ и Q_- не происходит, следовательно, скорость тепловыделения всегда больше скорости теплоотвода, поэтому в результате прогрессивного роста температуры реакция непрерывно ускоряется и возникает тепловой взрыв.

Граница между двумя рассмотренными крайними случаями определяется условием касания кривых тепловыделения (кривая 2) и теплоотвода (прямая 4). Это условие, которое одновременно является критическим, условием теплового взрыва, определяется следующими двумя равенствами. Во-первых, должны быть равны функции

$$Q_+(T_v) = Q_-(T_v)$$

или

$$\sum_i q_i k_i^0 p_i^{n_i} e^{-E_i/RT_v} = \alpha (T_v - T_0) \frac{S}{V}. \quad (4.44)$$

Во-вторых, необходимо равенство производных этих функций по температуре при $T_2 = T_v$ (температура взрыва):

$$\frac{dQ_+}{dT} = \frac{dQ_-}{dT}$$

или

$$\sum_i q_i k_i^0 p_i^{n_i} \frac{E_i}{RT_v^2} e^{-E_i/RT_v} = \alpha \frac{S}{V}. \quad (4.45)$$

Для одной реакции условия теплового взрыва принимают вид

$$qk^0 p^n e^{-E/RT_v} = \alpha (T_v - T_0) \frac{S}{V} \quad (4.44a)$$

и

$$qk^0 p^n \frac{E}{RT_v^2} e^{-E/RT_v} = \alpha \frac{S}{V}. \quad (4.45a)$$

Определим из уравнения (4.45a) экспоненту

$$e^{-E/RT_v} = \frac{\alpha S}{V} \frac{RT_v^2}{qk^0 p^n E}$$

и подставим ее значение в уравнение (4.44a). Получим квадратное уравнение относительно температуры взрыва T_v :

$$\frac{\alpha S}{V} \frac{RT_v^2}{E} = \frac{\alpha S}{V} (T_v - T_0)$$

или

$$\frac{R}{E} T_v^2 - T_v + T_0 = 0. \quad (4.46)$$

Физический смысл имеет меньший корень этого квадратного уравнения:

$$T_{\text{в}} = (1 - \sqrt{1 - 4RT_0/E}) / \frac{2R}{E}. \quad (4.47)$$

Поскольку часто $E > 84$ кДж и $T_0 < 1000$ К, то $4RT_0/E < 0,4$. Не внося существенной ошибки, можно разложить подкоренное выражение в ряд и ограничиться первыми тремя членами разложения:

$$\sqrt{1 - 4RT_0/E} = 1 - 2RT_0/E - \frac{1}{2}(2RT_0/E)^2.$$

Подставив значение корня в уравнение (4.47), получим

$$T_{\text{в}} = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}. \quad (4.48)$$

Величина $\Delta T = T_{\text{в}} - T_0 = RT_0^2/E$ представляет собой условие предвзрывного разогрева газовой смеси. При указанных значениях E и T_0 $\Delta T < 100$ К, т. е. $T_{\text{в}} \approx T_0$.

Из условий взрыва (4.44а) и (4.45а) можно вычислить минимальное давление теплового взрыва $p_{\text{в}}$. В случае бимолекулярной реакции ($n=2$) после некоторого преобразования уравнения (4.45а) при $T_{\text{в}} = T_0$ получается соотношение

$$\lg \frac{p_{\text{в}}}{T_{\text{в}}} = \frac{A}{T_{\text{в}}} + B. \quad (4.49)$$

Такая зависимость между минимальным давлением взрыва и температурой реакционного сосуда наблюдалась при разложении Cl_2O (рис. 4.6), при взаимодействии хлора с водородом и в других реакциях.

Существенным недостатком рассмотренной теории является принятие постоянства температуры во всех точках реакционного сосуда, что наблюдается, если в предвзрывной период в газе происходит интенсивная конвекция, приводящая к выравниванию температуры. Однако в реальных экспериментах этого не наблюдается, поэтому необходимо учитывать распределение температуры в газе, как и изменение температуры вследствие выгорания исходного горючего.

3. Третий предел воспламенения. Третий предел воспламенения имеет обычно тепловую природу. При переходе через

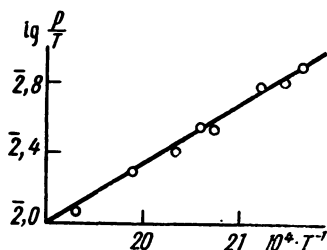


Рис. 4.6. Тепловое воспламенение при разложении Cl_2O

второй предел воспламенения в сторону более высоких давлений (рис. 4.7) скорость реакции резко уменьшается. Это обусловлено преобладанием скорости обрыва цепей над скоростью их разветвления. Однако по мере увеличения давления скорость реакции проходит через минимум и вновь начинает увеличиваться.

При некотором значении давления смеси скорость реакции может оказаться настолько большой, что выделяющееся тепло не успевает отводиться от реакционного сосуда и температура смеси начинает повышаться. Повышение температуры влечет за собой еще большее увеличение скорости реакции. В результате такого самоускорения реакции наступает тепловой взрыв. Таково происхождение третьего предела воспламенения водорода, показанного на рис. 4.7 верхней пунктирной линией.

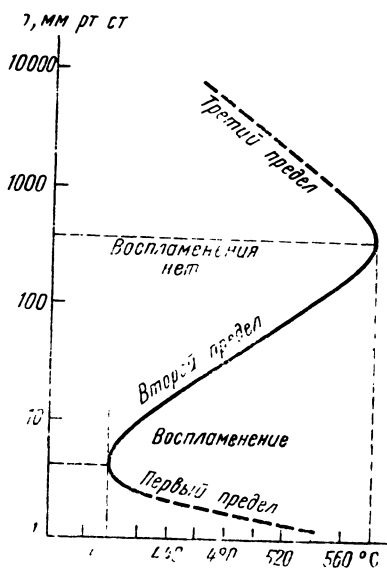
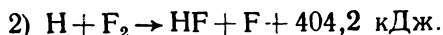
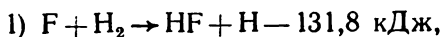
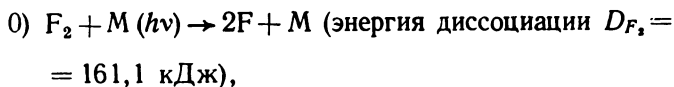


Рис. 4.7. Пределы воспламенения гремучей смеси

§ 6. Энергетические цепи

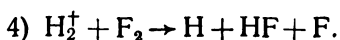
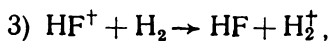
В течение длительного времени в теории цепных реакций дискутировалось представление о двух типах цепей: радикальных (химических) цепях, в которых активными центрами являются атомы и радикалы, и энергетических цепях, роль активных центров приписывалась возбужденным молекулам.

В последние десятилетия роль энергетического фактора в продолжении и разветвлении цепей была продемонстрирована на примерах реакций фторирования, в частности на реакции взаимодействия фтора с водородом. Эта реакция происходит по типичному цепному механизму:



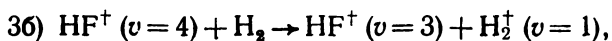
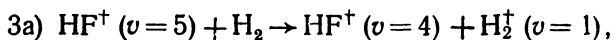
Тепловой эффект второй стадии примерно в 2,5 раза превышает энергию диссоциации молекулы F_2 . Это позволяет предпо-

жить возможность использования выделяющейся энергии для энергетического продолжения и разветвления цепей:

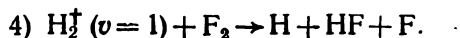
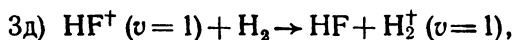


Детальное исследование кинетики этой реакции Е. А. Шиловым показало, что в разветвлениях цепей участвуют колебательно-возбужденные молекулы $\text{H}_2^\dagger (v=1)$, возникающие в почти резонансном процессе за счет энергии колебательно-возбужденных молекул $\text{HF}^\dagger (\omega_{\text{H}_2} = 4280 \text{ см}^{-1}; \omega_{\text{HF}} = 4048 \text{ см}^{-1})$.

Оказалось, что лишь 60% энергии ($\sim 243 \text{ кДж}$) идет на образование колебательно-возбужденных молекул $\text{HF}^\dagger (v=5)$, поэтому более точный механизм энергетического продолжения и разветвления цепей для модели гармонических осцилляторов может быть записан в виде



.....



Кроме реакции взаимодействия фтора с водородом по аналогичному механизму с энергетическими разветвлениями цепей протекают реакции фтора с галогенводородами и некоторыми галогенпроизводными органических соединений. К подобным реакциям, но с радикально-энергетическими цепями, относятся распад многих неустойчивых эндотермических веществ (HN_3 , O_3 , NCl_3 и т. п.).

Глава 5

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ПОТОКЕ

§ 1. Режимы идеального вытеснения и перемешивания

Большинство промышленных химических процессов (крекинг, гидрирование, галогенирование, нитрование углеводов, синтез аммиака и др.) осуществляется обычно в потоке.

Реакции в потоке различаются по режимам их проведения. Так, если в потоке отсутствуют продольное и поперечное перемешивания, то имеет место режим *идеального вытеснения*. Если же в результате перемешивания концентрации всех реагирующих веществ в любом сечении реактора равны их концентрациям на выходе, то наблюдается предельный режим *идеального перемешивания*.

Ясно, что в реальных условиях осуществление предельных режимов затруднено и процессы идут по каким-то смешанным режимам. Однако независимо от режима протекания реакции в потоке сопровождаются изменением объема реагирующих веществ, поэтому кинетические уравнения таких реакций отличаются от уравнений реакций в замкнутых системах, рассмотренных выше.

Существенный вклад в развитие теории кинетики химических реакций в потоке, основы которой излагаются ниже, внес Г. М. Панченков. В связи с этим кинетические уравнения в потоке, приводимые здесь, логично называть *уравнениями Панченкова*.

§ 2. Общие уравнения динамики и кинетики реакций в режиме идеального вытеснения

При описании химических реакций в режиме идеального вытеснения наряду со скоростью самой реакции надо учитывать перемещение вещества вдоль реактора. В связи с этим уравнения, описывающие процессы в потоке, содержат по меньшей мере два параметра: время и координату для одномерного потока. Такие уравнения называются уравнениями химической динамики, или динамики химических реакций.

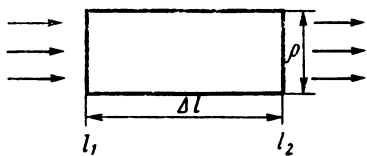
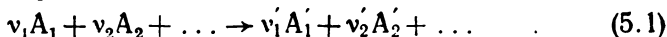


Рис. 5.1. Поток веществ в режиме идеального вытеснения

Рассмотрим поток реагирующих веществ, проходящих через сечения l_1 и l_2 , находящиеся на расстоянии Δl (рис. 5.1). В потоке происходит реакция



со скоростью

$$\omega = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt} \quad (5.2)$$

Зададим постоянными температуру реактора и площадь его сечения ρ . Для упрощения расчетов можно пренебречь переносом веществ за счет диффузии. Пусть линейная скорость потока в некотором сечении будет равна u см/с, а концентрация вещества A_i в этом сечении — c_{A_i} моль/см³.

Общим уравнением динамики химической реакции (5.1) в этом случае будет уравнение материального баланса вида

$$\begin{aligned} u\rho c_{A_i} \Delta t|_{t_1} - u\rho c_{A_i} \Delta t|_{t_2} &= \frac{n_{A_i}}{V} \rho \Delta l|_{t_2} - \\ - \frac{n_{A_i}}{V} \rho \Delta l|_{t_1} + c_{A_i} \rho \Delta l|_{t_2} - c_{A_i} \rho \Delta l|_{t_1}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

В этом уравнении выражение слева обозначает количество вещества A_i , проходящего сечения l_1 и l_2 за время Δt . Первые два слагаемых справа показывают количество вещества A_i , прореагировавшего ко времени t_1 и t_2 в объеме $\rho \Delta l$, другие два слагаемых соответствуют количеству вещества A_i , непрореагировавшего в объеме $\rho \Delta l$ ко времени t_1 и t_2 .

Разделив обе части уравнения (5.3) на $\rho \Delta l \Delta t$, получим

$$\frac{uc_{A_i}|_{l_1} - uc_{A_i}|_{l_2}}{\Delta l} = \frac{n_{A_i}|_{t_2} - n_{A_i}|_{t_1}}{V \Delta t} + \frac{c_{A_i}|_{t_2} - c_{A_i}|_{t_1}}{\Delta t}. \quad (5.4)$$

Перейдем к пределам при $\Delta l \rightarrow 0$ и $\Delta t \rightarrow 0$, найдем

$$-\frac{\partial (uc_{A_i})}{\partial l} = \frac{\partial n_{A_i}}{V \partial t} + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} \quad (5.5)$$

или

$$-\frac{\partial (uc_{A_i})}{\partial l} = \omega + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t}. \quad (5.6)$$

Это и есть *общее уравнение динамики химической реакции в режиме идеального вытеснения*. В более общем случае нелинейной задачи получаем так называемое *уравнение непрерывности*:

$$-\operatorname{div} (c_{A_i} \mathbf{u}) = \omega + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t}. \quad (5.7)$$

Если в реактор в единицу времени подается одно и то же количество реакционной смеси, то к моменту времени, когда реагирующие вещества достигнут конца реактора, в системе установится стационарное состояние. В этом случае концентрация любого из реагирующих веществ со временем не меняется, т. е.

$$\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = 0. \quad (5.8)$$

В связи с этим уравнение (5.6) можно переписать для стационарного состояния в виде

$$-\frac{d(uc_{A_i})}{dl} = \omega. \quad (5.9)$$

Концентрация вещества и скорость потока определяются только расстоянием некоторого сечения от начала реакционной зоны:

$$c_{A_i} = f(l); \quad u = \varphi(l). \quad (5.10)$$

Представим теперь концентрацию i -го компонента в виде

$$c_{A_i} = n_{A_i}/v, \quad (5.11)$$

а линейную скорость как

$$u = v/\rho. \quad (5.12)$$

В этих формулах n_{A_i} — число молей вещества A_i , проходящего через заданное сечение l в единицу времени (а не прореагировавшего к какому-то времени, как было указано выше в уравнении (5.3)); v — объем вещества A_i , проходящего через сечение в единицу времени.

Подставив выражения (5.11) и (5.12) в уравнение (5.9), получим

$$-\frac{1}{\rho} \frac{dn_{A_i}}{dt} = \omega. \quad (5.13)$$

Если в начало реактора в единицу времени поступает n_{0A_i} молей вещества A_i , то на расстоянии l от начала реактора прореагирует доля

$$x = \frac{n_{0A_i} - n_{A_i}}{n_{0A_i}}, \quad (5.14)$$

называемая степенью превращения вещества A_i .

Поскольку

$$n_{A_i} = n_{0A_i}(1 - x), \quad (5.15)$$

то из уравнения (5.13) находим, что

$$n_{0A_i} \frac{\partial x}{\rho \partial l} = \omega. \quad (5.16)$$

Это выражение является *общим уравнением кинетики реакции в режиме идеального вытеснения*.

В соответствии с основным постулатом химической кинетики для необратимой реакции

$$n_{0A_i} \frac{dx}{\rho dl} = kc_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \dots \quad (5.17)$$

и обратимой реакции

$$n_{0A_i} \frac{dx}{\rho dl} = kc_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \dots - k'c_{A_1}^{\nu_1'} c_{A_2}^{\nu_2'} \dots \quad (5.18)$$

Для интегрирования этих уравнений надо выразить концентрации как функции расстояния l . Задача упростится, если реагирующую газовую смесь считать идеальной. Тогда общий объем смеси будет равен

$$v = \frac{\Sigma nRT}{p}, \quad (5.19)$$

а концентрация вещества c_{A_i} , в соответствии с уравнениями (5.11), (5.15) и (5.19)

$$c_{A_i} = \frac{n_{0A_i} (1-x) p}{\Sigma n RT} \quad (5.20)$$

В двух последних уравнениях Σn — общее число молей всех реагирующих веществ, проходящих в единицу времени через заданное сечение. При $t=0$ концентрации всех продуктов реакции равны нулю и Σn определяется соотношением

$$\Sigma n = n_{0A_i} (\alpha + \beta x). \quad (5.21)$$

Здесь α — величина, обратная мольной доли вещества A_i в исходной смеси:

$$\alpha = \frac{n_{0A_1}}{n_{0A_i}} + \frac{n_{0A_2}}{n_{0A_i}} + \dots + \frac{n_{0A_k}}{n_{0A_i}} = \frac{\Sigma n_{0A_j}}{n_{0A_i}}; \quad (5.22)$$

β — изменение числа молей газообразных компонентов исходной и конечной смеси в ходе реакции в расчете на один моль вещества A_i :

$$\beta = \frac{v'_1}{v_i} + \frac{v'_2}{v_i} + \dots - \frac{v_1}{v_i} - \frac{v_2}{v_i} - \dots = \frac{\Sigma v'_j - \Sigma v_j}{v_i} \quad (5.23)$$

Давление в общем случае зависит от расстояния l до начала реакционной зоны:

$$p = f(l). \quad (5.24)$$

Часто перепад давления невелик, так что принимают

$$p = \text{const}. \quad (5.25)$$

§ 3. Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка в режиме идеального вытеснения

Рассмотрим простейший тип реакций — крекинг углеводородов и их производных:



В этом случае уравнение (5.17) с учетом равенства (5.20) запишется в виде

$$n_{0A} \frac{dx}{\rho dl} = k_1 c_A = k_1 \frac{n_{0A} (1-x) p}{\Sigma n RT} \quad (5.27)$$

Поскольку $\alpha=1$, из выражения (5.21) следует

$$\Sigma n = n_{0A} (1 + \beta x), \quad (5.28)$$

и

$$n_{0A} \frac{dx}{\rho dl} = k_1 \frac{(1-x) p}{(1 + \beta x) RT}$$

Разделяя переменные, находим

$$\frac{1 + \beta x}{1 - x} dx = \frac{k_1 \rho p}{n_{0A} RT} dl$$

или

$$\frac{dx}{1 - x} + \beta \frac{x}{1 - x} dx = \frac{k_1 \rho p}{n_{0A} RT} dl. \quad (5.29)$$

Прибавляя и вычитая β в числителе второго слагаемого в левой части уравнения, находим

$$\frac{dx}{1 - x} - \frac{\beta(-x + 1 - 1)}{1 - x} dx = \frac{k_1 \rho p}{n_{0A} RT} dl$$

или

$$\frac{dx}{1 - x} - \beta dx + \beta \frac{dx}{1 - x} = \frac{k_1 \rho p}{n_{0A} RT} dl,$$

откуда

$$(1 + \beta) \frac{dx}{1 - x} - \beta dx = \frac{k_1 \rho p}{n_{0A} RT} dl. \quad (5.30)$$

Проинтегрируем это выражение в пределах от 0 до x и от 0 до l , получим уравнение

$$-(1 + \beta) \ln(1 - x) - \beta x = \frac{k_1 \rho p}{n_{0A} RT} l, \quad (5.31)$$

из которого

$$k_1 = n_{0A} \frac{RT}{\rho V} [-(1 + \beta) \ln(1 - x) - \beta x], \quad (5.32)$$

где $V = \rho l$ — объем реакционной зоны.

Для определения константы скорости реакции k_1 перепишем уравнение (5.31) в несколько ином виде:

$$n_{0A} x = -n_{0A} \frac{1 + \beta}{\beta} \ln(1 - x) - k_1 \frac{\rho V}{RT}. \quad (5.33)$$

Если ввести переменные

$$Y = n_{0A} x \text{ и } X = -n_{0A} \ln(1 - x),$$

то уравнению (5.33) будет соответствовать прямая линия (рис. 5.2), тангенс угла наклона которой

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1 + \beta}{\beta}. \quad (5.34)$$

Отсюда легко определяется величина β . Отрезок OA , отсекаемый прямой на оси ординат, равен

$$OA = -k_1 \rho V / \beta RT. \quad (5.35)$$

Зная объем реактора, давление, температуру и величину β , можно определить значение константы скорости реакции k_1 .

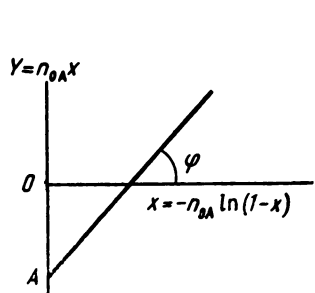


Рис. 5.2. Зависимость $n_{O_A} x$ от $-n_{O_A} \ln(1-x)$ для необратимой реакции первого порядка в режиме идеального вытеснения

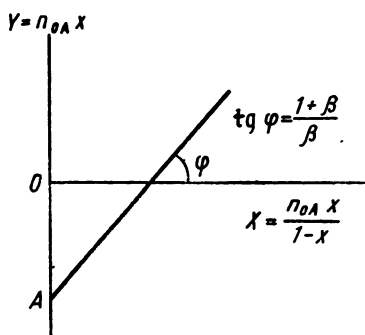


Рис. 5.3. Зависимость $n_{O_A} x$ от $n_{O_A} \frac{x}{1-x}$ для необратимой реакции первого порядка в режиме идеального перемешивания

Если в реакции образуется лишь один продукт



то $\alpha=1$, $\beta=0$ и уравнение (5.32) значительно упрощается:

$$k_1 = n_{O_A} \frac{RT}{pV} [-\ln(1-x)], \quad (5.37)$$

где $n_{O_A} \frac{RT}{p} = v$ — объем газа, проходящего в единицу времени через сечение реактора; V — объем реактора.

Так как

$$V/v = t, \quad (5.38)$$

приходим к простому виду уравнения для константы скорости реакции в потоке (в режиме идеального вытеснения):

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}, \quad (5.39)$$

совпадающему с уравнением необратимой реакции первого порядка в замкнутой системе. Это и понятно, поскольку реакция (5.36) в потоке происходит при сохранении реагирующей системы постоянного объема, что наблюдается при сохранении числа молей в газовой фазе.

§ 4. Кинетика реакций в режиме идеального перемешивания

Если в реактор, объем которого V изменяется, вводят смесь веществ с объемной скоростью v_1 и отбирают ее с объемной скоростью v_2 , то в соответствии с уравнением материального балан-

са изменение числа молей вещества A_i в единицу времени в реакторе равно

$$\frac{d(c_{A_i} V)}{dt} = c_{0A_i} v_1 - c_{A_i} v_2 - \omega V. \quad (5.40)$$

В этом уравнении ω — истинная скорость химической реакции; c_{0A_i} — концентрация вещества A_i на входе в реактор:

$$c_{0A_i} = n_{0A_i} / v_1; \quad (5.41)$$

c_{A_i} — концентрация этого вещества на выходе из реактора:

$$c_{A_i} = n_{A_i} / v_2. \quad (5.42)$$

В режиме идеального перемешивания она равна концентрации A в любой точке внутри реактора. Значения n_{0A_i} и n_{A_i} соответствуют числам молей вещества A_i , поступающего в реактор и выходящего из него в единицу времени.

Если реакция происходит в газовой фазе, то газ будет занимать весь объем реактора V и выражение (5.40) можно записать в виде

$$V \frac{dc_{A_i}}{dt} = c_{0A_i} v_1 - c_{A_i} v_2 - \omega V, \quad (5.43)$$

откуда

$$\omega = \frac{c_{0A_i} v_1 - c_{A_i} v_2}{V} - \frac{dc_{A_i}}{dt}. \quad (5.44)$$

В стационарном состоянии в реакторе идеального перемешивания концентрация c_{A_i} любого вещества A_i перестает зависеть от времени, в связи с чем уравнение (5.44) упрощается:

$$\omega = \frac{c_{0A_i} v_1 - c_{A_i} v_2}{V} = \frac{n_{0A_i} - n_{A_i}}{V}. \quad (5.45)$$

Запишем для n_{A_i} , как и ранее (5.15), соотношение

$$n_{A_i} = n_{0A_i} (1 - x)$$

и с его учетом перепишем уравнение (5.45):

$$\omega = \frac{n_{0A_i} x}{V}. \quad (5.46)$$

В общем случае в соответствии с основным постулатом химической кинетики для необратимых и обратимых реакций разных порядков имеем

$$\frac{n_{0A_i} x}{V} = k c_{A_i}^{v_1} c_{A_2}^{v_2} \dots \quad (5.47)$$

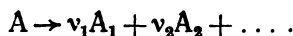
и соответственно

$$\frac{n_{0A_1}x}{V} = kc_{A_1}^{v_1}c_{A_2}^{v_2} \dots - k'c_{A_1}^{v_1'}c_{A_2}^{v_2'} \dots \quad (5.48)$$

Сопоставляя полученные выражения с соотношениями (5.17) и (5.18), находим, что для режима идеального перемешивания скорость реакции записывается в виде алгебраических уравнений, тогда как для режима идеального вытеснения она представляется в виде дифференциальных уравнений.

§ 5. Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка в режиме идеального перемешивания

Рассмотрим простейшую реакцию типа



Скорость такой реакции в режиме идеального перемешивания может быть записана в виде

$$\frac{n_{0A}x}{V} = k_1c_A = k_1 \frac{n_A}{v_2}, \quad (5.49)$$

где

$$v_2 = \Sigma n \frac{RT}{p}, \quad (5.50)$$

$$\Sigma n = n_{0A}(1 + \beta x) \text{ и } n_A = n_{0A}(1 - x).$$

Подставим значения n_A , v_2 , Σn из последних трех соотношений в уравнение (5.49) и получим выражение

$$\frac{n_{0A}x}{V} = k_1 \frac{1-x}{1+\beta x} \frac{p}{RT}, \quad (5.51)$$

откуда

$$k_1 = \frac{n_{0A}x(1+\beta x)}{(1-x)V} \frac{RT}{p}. \quad (5.52)$$

Для определения константы скорости k_1 преобразуем уравнение (5.52) в другую форму и добавим в скобки числителя справа β и $-\beta$:

$$\frac{k_1 p V}{RT} = \frac{n_{0A}x}{1-x} (1 + \beta) - n_{0A}\beta x. \quad (5.53)$$

Разделив это уравнение на β , запишем его в следующей форме:

$$n_{0A}x = \frac{1+\beta}{\beta} \frac{n_{0A}x}{1-x} - \frac{k_1 p V}{\beta RT}. \quad (5.54)$$

Теперь, если в качестве переменных взять

$$Y = n_{0A}x \text{ и } X = \frac{n_{0A}x}{1-x},$$

то получим уравнение прямой линии

$$Y = AX + B,$$

изображенной на рис. 5.3. Тангенс угла наклона прямой позволяет определить β :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1 + \beta}{\beta}, \quad (5.55)$$

а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, — значение k_1' :

$$OA = \frac{-k_1 pV}{\beta RT}. \quad (5.56)$$

Если протекает реакция типа



то $\beta=0$ и уравнение (5.52) упрощается:

$$k_1 = \frac{n_{0A} x}{V(1-x)} \frac{RT}{p}. \quad (5.57)$$

Выразим объем выходящего из реактора газа с помощью соотношения

$$v_2 = \frac{\Sigma n RT}{p} = n_{0A} \frac{RT}{p} \quad (5.58)$$

и, учитывая, что $V/v_2 = t$, получим из уравнения (5.57) выражение

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{x}{1-x}. \quad (5.59)$$

Из этого выражения видно, что доля реагирующего вещества в реакторе идеального перемешивания в случае простейшей реакции описывается зависимостью

$$x = \frac{k_1 t}{1 + k_1 t}, \quad (5.60)$$

представляющую собой кривую с насыщением (рис. 5.4).

При последовательном соединении небольшого числа (~ 10) реакторов идеального перемешивания система начинает вести себя как один реактор идеального вытеснения. Изобразим на рис. 5.5 зависимость n_{A_i} от длины реактора при идеальном вытеснении (кривая 1) и идеальном перемешивании в реакторе, разделенном на секции одинаковой длины l_i (ломаная линия 2). Тогда, при одинаковых скоростях подачи реагирующих веществ и температуре в реакторах, получим наряду с кривой 1 для реакторов идеального вытеснения ломаную линию 2 для реакторов идеального перемешивания. Очевидно,

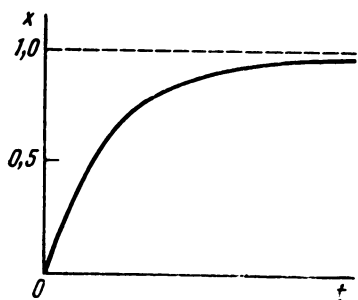


Рис. 5.4. Зависимость доли x прореагировавшего вещества А от времени в реакции $A \rightarrow A'$ в режиме идеального перемешивания

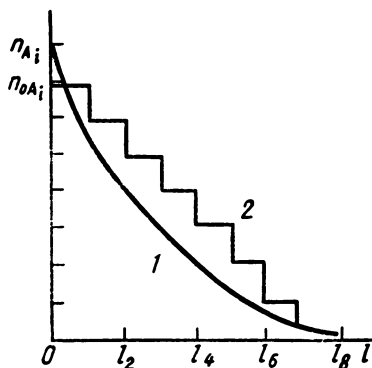


Рис. 5.5. Зависимость n_{A_i} от длины реактора в режиме идеального вытеснения (1) и идеального перемешивания (2)

что по мере увеличения числа секций идеального перемешивания ломаная линия будет все более тесно приближаться к кривой реактора идеального вытеснения.

Раздел II

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Глава 6

ДИНАМИКА ДВОЙНОГО СТОЛКНОВЕНИЯ

§ 1. Классификация реакций в химической кинетике

При исследовании кинетики химических реакций их классифицируют по ряду признаков. Одним из таких признаков является *степень отклонения системы от равновесия*. Ясно, что в равновесной системе химические реакции не идут (точнее идут, но с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях, так что в системе не наблюдается никакого изменения).

Вблизи от равновесия можно выделить несколько случаев.

1. Процессы переноса (обмен энергией, диффузия и другие процессы переноса) идут быстрее, чем химические превращения. В таких системах отсутствуют градиенты температур и концентраций. Для их математического описания используются уравнения феноменологической кинетики.

2. Химические превращения происходят быстрее, чем сопутствующие им процессы переноса. Общая скорость химического превращения в этом случае определяется скоростями процессов переноса.

3. Скорости химических реакций сопоставимы со скоростями процессов переноса. Для описания кинетики таких процессов необходимо совместное решение кинетических уравнений химических реакций и уравнений переноса.

Вторым признаком, по которому удобно классифицировать реакции, является *величина энергии активации*. Как известно, многие бимолекулярные реакции в газах и растворах идут медленно, так как обладают высокими значениями энергии активации: $E_a \gg RT$. Температурная зависимость скорости таких реакций хорошо передается уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A(T) e^{-E_a/RT}, \quad (6.1)$$

где $A(T) \sim T^n$.

Быстрые реакции наблюдаются при малых значениях энергии активации: $E_a \ll RT$. В этих случаях зависимость

$$k(T) \approx A(T) \sim T^n \quad (6.2)$$

аналогична зависимости коэффициентов переноса (λ , η и D) от температуры.

В промежуточной области, когда $E \geq RT$, конкурируют оба множителя в уравнении (6.1) и зависимость k от T имеет сложный характер. Так, если $E_a \sim 0$, скорость реакции может уменьшаться с ростом температуры, что наблюдается, например, в ряде тримолекулярных реакций ($2\text{NO} + \text{O}_2$, $2\text{NO} + \text{Cl}_2$, тройная рекомбинация атомов или радикалов и т. п.), когда в уравнении (6.2) $n < 0$.

В бимолекулярных реакциях взаимодействия ионов с молекулами константа скорости реакции часто не зависит от температуры:

$$k = \text{const} \neq f(T). \quad (6.3)$$

В основу третьего типа классификации химических реакций положен такой признак, как *степень отклонения системы от однородности*. Здесь возможны случаи, когда система пространственно однородна, но изменяется во времени. Такая система совпадает со случаем 1 первой классификации. Если же система пространственно неоднородна, но стационарна, то кинетика протекающих в ней реакций описывается уравнениями химических реакций в потоке. Случай, когда система пространственно неоднородна и изменяется во времени, аналогичен случаю 3 первой классификации.

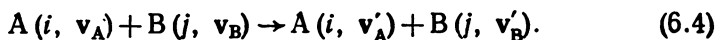
Быстрые реакции, происходящие в условиях кинетической неравновесности системы по отношению ко многим физическим свойствам, включая и энергетические распределения частиц по разным степеням свободы, требуют учета изменения функций распределения в ходе реакций.

Для вычисления применяемых в химической кинетике статистических (макроскопических) констант скорости реакций в общем случае (для кинетически равновесных и неравновесных систем) необходимо установить связь между этими константами и молекулярными параметрами отдельных столкновений.

§ 2. Типы двойных столкновений

Химические реакции происходят при столкновениях реагирующих веществ. Однако не все возможные столкновения приводят к химическим реакциям. Рассмотрим три типа столкновений (элементарных актов) между частицами А и В с заданными начальными скоростями движения v_A и v_B и наборами внутренних квантовых чисел i и j соответственно.

1. *Упругие столкновения* происходят с изменением скоростей движения частиц А и В до значений v'_A и v'_B и рассеянием их на некоторые углы θ :



2. *Неупругие столкновения* происходят с изменением скоростей и внутренних квантовых чисел частиц А и В:

$$A(i, v_A) + B(j, v_B) \rightarrow A(l, v'_A) + B(m, v'_B). \quad (6.5)$$

Такие столкновения приводят к обмену энергией между различными степенями свободы.

3. *Химические столкновения* (реакции) происходят с перераспределением атомов между молекулами и образованием новых частиц С и D:

$$A(i, v_A) + B(j, v_B) \rightarrow C(l, v_C) + D(m, v_D). \quad (6.6)$$

К химическим реакциям, естественно, относятся и реакции изомеризации, которые происходят также в результате двойных столкновений и которые могут быть описаны схемой (6.6).

В последующих параграфах данной главы и в следующих двух главах авторы намерены описать различные типы столкновений с учетом молекулярных моделей и функций распределения, необходимых для определения таких кинематических характеристик, как сечение столкновения и средняя длина свободного пробега. Эти величины являются обычно предметом исследования молекулярной физики, однако нам казалось полезным использовать их непосредственно в химической кинетике для расчета основных характеристик, таких как константа скорости реакции и коэффициенты переноса.

§ 3. Упругое центральное столкновение

Рассмотрим столкновение жестких шаров по линии, соединяющей их центры. Если точечная частица с массой m_1 и начальной скоростью v_{1a} столкнется с неподвижной частицей с массой m_2 , то в результате столкновения скорость первой частицы уменьшится до величины v_{1p} , а вторая частица приобретет скорость v_2 .

Из законов сохранения энергии и импульса получим

$$\frac{m_1 v_{1a}^2}{2} = \frac{m_1 v_{1p}^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad (6.7)$$

и

$$m_1 v_{1a} = m_1 v_{1p} + m_2 v_2. \quad (6.8)$$

Подставив значение v_2 из уравнения (6.8) в уравнение (6.7), находим

$$v_2 = \frac{m_1 v_{1a} - m_1 v_{1p}}{m_2} \quad (6.8a)$$

и

$$m_1 (v_{1a}^2 - v_{1p}^2) = \frac{m_1^2}{m_2} (v_{1a} - v_{1p})^2.$$

Сокращая левую и правую части последнего уравнения на m_1 и $(v_{1a} - v_{1p})$, получим

$$v_{1a} + v_{1p} = \frac{m_1}{m_2} (v_{1a} - v_{1p}),$$

откуда

$$v_{1p} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} v_{1a} \quad (6.9)$$

и

$$v_2 = \frac{m_1}{m_2} (v_{1a} - v_{1p}) = \frac{m_1}{m_2} v_{1a} \left(1 - \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right) = \frac{2m_1}{m_1 + m_2} v_{1a}. \quad (6.10)$$

В случае упругого столкновения налетающего электрона с атомом имеем, в соответствии с уравнениями (6.10) и (6.9),

$$m_1 \ll m_2, \quad v_2 = \frac{2m_1}{m_2} v_{1a} \quad (6.10a)$$

и

$$v_{1p} = -v_{1a} \left(1 - \frac{2m_1}{m_2} \right) \approx -v_{1a}.$$

Следовательно, электрон практически сохраняет свою скорость, но меняет направление движения.

Если же сталкиваются частицы примерно равных масс, то скорость налетающей частицы практически уменьшается до нуля:

$$v_{1p} \sim 0,$$

а мишень приобретает скорость и направление движения, одинаковые с начальной скоростью ударяющей частицы:

$$v_2 \sim v_{1a}. \quad (6.10b)$$

Кинетическая энергия электрона, передаваемая тяжелой частице с массой m_2 , составляет при упругом ударе

$$\epsilon_2 = \frac{m_2 v_2^2}{2}$$

или с учетом соотношения (6.10a)

$$\epsilon_2 = m_2 \left(\frac{4m_1^2}{m_2^2} \right) \frac{v_{1a}^2}{2} = 4 \frac{m_1^2}{m_2} \frac{v_{1a}^2}{2}.$$

Переданная энергия составляет малую долю от начальной кинетической энергии электрона ϵ_0 , а именно

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} = 4 \frac{m_1^2}{m_2} \frac{v_{1a}^2}{2} : \frac{m_1 v_{1a}^2}{2} = 4 \frac{m_1}{m_2}.$$

Таким образом, кинетическая энергия, передаваемая электроном тяжелой частице при упругом соударении, составляет

$$\varepsilon_2 = 4 \frac{m_1}{m_2} \varepsilon_0. \quad (6.11)$$

Это означает, что даже при столкновении с легкими атомами, такими как атом гелия, электрон может передать им только 0,05% своей начальной энергии. При столкновении с тяжелыми атомами, такими как атомы ртути, доля передаваемой электроном энергии равна всего 0,001%.

Аналогично можно показать, что энергия, приобретаемая электронами (m_2) при соударении с тяжелыми налетающими частицами (m_1), составляет

$$\varepsilon_{эл} = 4 \frac{m_2}{m_1} \varepsilon_0, \quad (6.12)$$

где ε_0 — начальная кинетическая энергия налетающей частицы с массой m_1 . Из уравнения (6.12) следует, что даже протон (элементарная частица) может передать электрону при упругом соударении лишь 0,22% своей начальной энергии.

§ 4. Неупругое центральное столкновение

Допустим для простоты рассмотрения, что частицы не подвержены действию никаких внешних полей, кроме полей самих частиц. В этом случае, если часть энергии налетающей частицы m_1 превращается во внутреннюю энергию δ мишени m_2 , можно записать по аналогии с уравнением (6.7)

$$\frac{m_1 v_{1a}^2}{2} = \frac{m_1 v_{1p}^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + \delta. \quad (6.13)$$

Определим, при каких условиях получится $\delta_{\text{макс}}$. Для этого подставим из уравнения (6.8) в уравнение (6.13) значение v_2 :

$$m_1 v_{1a}^2 = m_1 v_{1p}^2 + \frac{m_1^2}{m_2} (v_{1a} - v_{1p})^2 + 2\delta \quad (6.14)$$

и продифференцируем это соотношение по v_{1p} , считая v_{1a} постоянной величиной. Найдем, что

$$0 = m_1 v_{1p} - \frac{m_1^2}{m_2} (v_{1a} - v_{1p}) + \frac{d\delta}{dv_{1p}},$$

откуда

$$\frac{d\delta}{dv_{1p}} = \frac{m_1^2}{m_2} (v_{1a} - v_{1p}) - m_1 v_{1p}.$$

Приравняв нулю эту производную, найдем значение v_{1p} , отвечающее максимальной величине δ :

$$m_1 v_{1a} - m_1 v_{1p} = m_2 v_{1p}, \quad (6.15)$$

откуда

$$v_{1p} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_{1a}.$$

Подставив это значение v_{1p} и разность $(v_{1a} - v_{1p})$, равную

$$v_{1a} - v_{1p} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_{1a}, \quad (6.15a)$$

в уравнение (6.14), получим

$$m_1 v_{1a}^2 = \frac{m_1 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} v_{1a}^2 + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} v_{1a}^2 + 2\delta_{\text{макс}}.$$

Отсюда

$$\frac{(m_1 + m_2)^2}{m_1} 2\delta_{\text{макс}} = \{(m_1 + m_2)^2 - m_1^2 - m_1 m_2\} v_{1a}^2$$

или

$$\frac{(m_1 + m_2)^2}{m_1} 2\delta_{\text{макс}} = m_2 (m_1 + m_2) v_{1a}^2.$$

Следовательно,

$$\delta_{\text{макс}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 v_{1a}^2}{2}, \quad (6.16)$$

откуда

$$\delta_{\text{макс}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \epsilon_0, \quad (6.17)$$

где ϵ_0 — начальная кинетическая энергия налетающей частицы.

Если налетающая частица — электрон с массой $m_1 \ll m_2$, то

$$\delta_{\text{макс}} \sim \epsilon_0, \quad (6.18)$$

т. е. вся энергия электрона превращается во внутреннюю энергию тяжелой частицы-мишени. Если же обе частицы (тяжелые или легкие) имеют примерно одинаковые массы, то

$$\delta_{\text{макс}} = \frac{1}{2} \epsilon_0. \quad (6.19)$$

В этом случае для того, чтобы возбудить (или ионизовать) частицу (m_2) с энергией возбуждения (или ионизации) ϵ_i , необходимо, во-первых, чтобы

$$\delta \geq \epsilon_i \quad (6.20)$$

и, соответственно, во-вторых,

$$e_0 \geq 2e_i. \quad (6.21)$$

Следовательно, ионизирующая способность ионов меньше ионизирующей способности электронов при одинаковых значениях их начальной энергии.

Соотношение (6.16) можно преобразовать в другую форму. Для этого вместо скорости налетающей частицы введем относительную скорость движения частиц, которая при центральном соударении равна

$$v = v_{1a} - v_{2a}. \quad (6.22)$$

В рассмотренном случае, когда $v_{2a} = 0$, $v = v_{1a}$. Учитывая также, что в уравнении (6.16) отношение

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \quad (6.23)$$

есть приведенная масса системы, получим вместо уравнения (6.16) соотношение

$$\delta_{\text{макс}} = \frac{1}{2} \mu v^2. \quad (6.24)$$

Согласно этому соотношению, во внутреннюю энергию мишени может быть превращено не более кинетической энергии приведенной массы системы.

§ 5. Упругое столкновение в лабораторной системе координат и в системе центра масс

При описании движения частиц обычно пользуются двумя системами координат: лабораторной системой и системой центра масс. Рассмотрим сначала лабораторную систему координат.

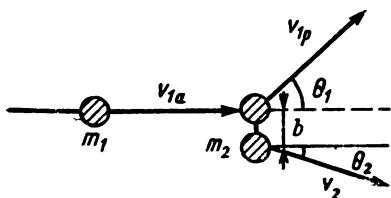


Рис. 6.1. Упругое столкновение в лабораторной системе координат

Пусть точечная частица с массой m_1 и начальной скоростью v_{1a} , в общем случае, движется не по линии центров, а на некотором расстоянии от первоначально покоящейся частицы с массой m_2 (рис. 6.1). Это расстояние называется *прицельным параметром* или параметром столкновения.

В результате взаимодействия (под влиянием энергии межмолекулярного взаимодействия) частица (m_1) будет рассеяна на некоторый угол θ_1 с конечной скоростью v_{1p} , а частица, (m_2) — на угол θ_2 с конечной скоростью v_2 .

Из законов сохранения энергии и импульса получим для нецентрального удара

$$v_{1p}^2 = v_{1a}^2 \left(1 - 4 \frac{\mu}{m_1 + m_2} \cos^2 \theta_2 \right) \quad (6.25)$$

и

$$v_2 = \frac{2\mu}{m_2} v_{1a} \cos \theta_2. \quad (6.26)$$

При центральном соударении $\theta_2=0$ и выражения (6.25—6.26) сведутся к уравнениям (6.9—6.10).

Лабораторную систему координат нельзя считать простейшей, поскольку в ней используется большое число переменных. Более простые соотношения получаются в системе центра масс, в которой центр массы системы движется с постоянной скоростью v_c относительно лабораторной системы координат в направлении, определяемом движением ударяющей частицы (рис. 6.2). При этом закон сохранения импульса имеет вид

$$(m_1 + m_2) v_c = m_1 v_{1a}, \quad (6.27)$$

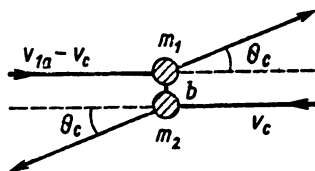


Рис. 6.2. Упругое столкновение в системе центра масс

откуда

$$v_c = \frac{\mu}{m_2} v_{1a}. \quad (6.28)$$

В системе центра масс обе частицы рассеиваются на один и тот же угол θ_c . В случае столкновения электрона с атомом имеем

$$m_1 \ll m_2, \quad \theta_1 \sim \theta_c, \quad (6.29)$$

а при столкновениях одинаковых атомов соответственно

$$m_1 = m_2, \quad \theta_1 = \frac{\theta_c}{2}. \quad (6.30)$$

Результат столкновения в системе центра масс сводится к повороту скоростей обеих частиц, остающихся взаимно противоположными и неизменными по величине. Если обозначить буквой k единичный вектор в направлении скорости частицы (m_1) после столкновения, то его направление будет зависеть от закона взаимодействия частиц и их взаимного расположения во время столкновения.

§ 6. Энергия межмолекулярного взаимодействия

При сближении частиц между ними начинают действовать два вида сил: силы притяжения и силы отталкивания. Энергия

взаимодействия между частицами (потенциальная энергия), возникающая под действием силы F на расстоянии x , будет

$$V = - \int F dx. \quad (6.31)$$

1. Взаимодействие двух ионов. Согласно закону Кулона два иона с зарядами $z_A e$ и $z_B e$, находящиеся в вакууме на расстоянии r друг от друга, взаимодействуют с силой

$$F(r) = \frac{z_A z_B e^2}{r^2}, \quad (6.32)$$

где e — заряд электрона. В среде с диэлектрической проницаемостью сила взаимодействия ослабевает в ϵ раз:

$$F(r) = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r^2}. \quad (6.33)$$

Энергия взаимодействия, согласно уравнению (6.31), будет равна

$$V(r) = - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r}, \quad (6.34)$$

поскольку $V(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$.

2. Ион-дипольное взаимодействие. При взаимодействии иона A с зарядом $z_A e$ с диполем, момент которого равен

$$\mu_B = el, \quad (6.35)$$

в общем случае (при нецентральной встрече) энергия взаимодействия будет равна (при $l \ll r$)

$$V(r) = - \frac{z_A e \mu_B}{r^2} \cos \theta. \quad (6.36)$$

Здесь θ — угол, образованный полярной осью OR и линией центров ML (рис. 6.3), r — расстояние между ионом и центром тяжести диполя ML .

Если обозначить символом F_A силу поля, вызванного наличием иона A на расстоянии r от диполя:

$$F_A = \frac{z_A e}{r^2}, \quad (6.37)$$

то выражение (6.36) можно переписать в виде

$$V(r) = - F_A \mu_B \cos \theta. \quad (6.38)$$

Как и в случае взаимодействия ионов, взаимодействие иона с диполем может быть как притяжением ($-$), так и отталкиванием ($+$).

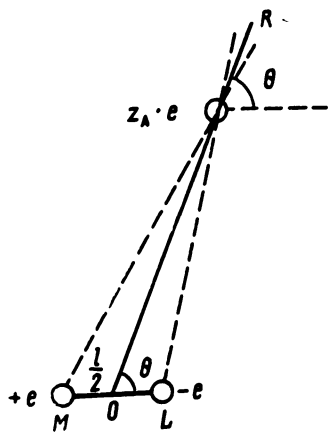


Рис. 6.3. Схема взаимодействия иона с диполем

3. Взаимодействие двух диполей. Энергию взаимодействия двух постоянных диполей можно определить, если применить закон Кулона к четырем зарядам, сложив все силы взаимодействия. В общем случае, когда диполи расположены на расстоянии $r \gg l$, формула для квадрата результирующей силы взаимодействия диполя с единицей заряда равна

$$\bar{F}^2 = \frac{2\mu^2}{r^6}, \quad (6.39)$$

а энергия взаимодействия двух диполей равна соответственно

$$V(r) = -\frac{\mu_A \mu_B}{r^3} [2\cos\theta_A \cos\theta_B - \sin\theta_A \sin\theta_B \cos(\psi_A - \psi_B)], \quad (6.40)$$

где θ_A и θ_B — углы наклона диполей к линии центров; ψ_A и ψ_B — углы между полярными осями и перпендикулярами, проведенными через их центры (рис. 6.4). Минимальная энергия $V(r)$

$$V(r) = -\frac{2\mu_A \mu_B}{r^3} \quad (6.40a)$$

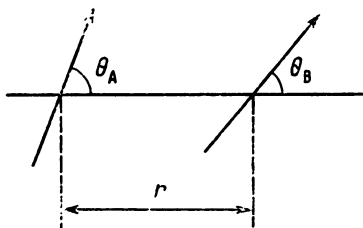


Рис. 6.4. Схема взаимодействия двух постоянных диполей

достигается, когда диполи расположены на одной прямой и их разноименные заряды обращены друг к другу.

4. Ион-квадрупольное и диполь-квадрупольное взаимодействия. Частица, обладающая более чем двумя заряженными центрами, может иметь квадрупольный момент, который формально аналогичен моменту инерции в механике. Квадрупольный момент определяется уравнением

$$q = \sum z_i e l_i^2, \quad (6.41)$$

где $z_i e$ — элемент заряда, а l_i — расстояние от некоторой точки отсчета внутри молекулы, например от центра тяжести или от центра заряда.

Для линейной частицы с точечными зарядами (рис. 6.5) квадрупольный момент равен

$$q = 2el^2, \quad (6.41a)$$

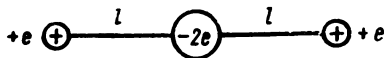


Рис. 6.5. Линейный квадруполь

для угловой симметричной молекулы с точечными зарядами

$$q = 2el^2 \sin^2 \theta, \quad (6.42)$$

где θ — угол между осью цилиндра и линией центров (рис. 6.6).

Энергия взаимодействия иона с зарядом $z_A e$ и квадруполя с моментом q_B выражается формулой

$$V(r) = -\frac{z_A e q_B}{2r^3} (3\cos^2 \theta - 1). \quad (6.43)$$

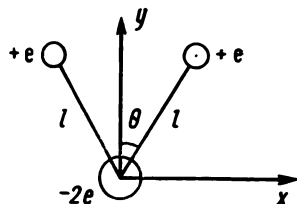


Рис. 6.6. Цилиндричносимметричный квадруполь

Энергия взаимодействия линейного диполя с моментом μ_A с квадруполем с моментом q_B равна

$$V(r) = -\frac{3}{2} \frac{\mu_A q_B}{r^4} f(\theta_1, \theta_2, \psi_1, \psi_2), \quad (6.44)$$

где f — сложная функция четырех углов.

5. Взаимодействие неполярных молекул с ионами, диполями и квадрупольями. В неполярных молекулах под действием электрического поля происходит смещение электронов, благодаря чему они приобретают наведенный электрический момент. В не очень сильных полях этот момент равен

$$\mu_i = \alpha F, \quad (6.45)$$

где коэффициент пропорциональности α называется поляризуемостью молекулы.

Работа, затрачиваемая на наведение момента μ_i , равна произведению силы F , действующей на заряд e , на расстояние между зарядами:

$$W = \int_0^l Fe \, dl = \int_0^l \frac{\mu_i}{\alpha} e \, dl = \int_0^l \frac{ele}{\alpha} \, dl = \frac{e^2 l^2}{2\alpha} = \frac{\mu_i^2}{2\alpha} = \frac{\alpha F^2}{2}. \quad (6.45a)$$

Эта работа равна увеличению потенциальной энергии. Возникший диполь μ_A взаимодействует с полем иона В:

$$V'(r) = -\mu_A F_B = -\alpha_A F_B^2. \quad (6.45b)$$

Сложив уравнения (6.45a) и (6.45b), получим полную потенциальную энергию частицы с поляризуемостью α_A в поле иона В:

$$V(r) = V'(r) + W = -\frac{1}{2} \alpha_A F_B^2 \quad (6.46)$$

или

$$V(r) = -\frac{1}{2} \alpha_A \left(\frac{z_B e}{r^2} \right)^2 = -\frac{1}{2} \alpha_A \frac{z_B^2 e^2}{r^4}. \quad (6.46a)$$

Энергия взаимодействия наведенного диполя с постоянным диполем равна

$$V(r) = -\alpha_A \frac{\mu_B^2}{r^6} \quad (6.47)$$

и с квадруполем соответственно

$$V(r) = -\frac{3}{2} \alpha_A \frac{q_B^2}{r^8}, \quad (6.48)$$

поскольку среднее значение квадрата полной силы квадруполя равно

$$\overline{F^2} = \frac{3q_B^2}{r^8}. \quad (6.48a)$$

Для средней индукционной энергии пары разнородных полярных молекул из уравнения (6.47) следует, что

$$\overline{V}(r) = -\frac{(\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2)}{r^6},$$

а для пары одинаковых молекул

$$\overline{V}(r) = -2 \frac{\alpha \mu^2}{r^6}.$$

Все рассмотренные виды энергий притяжения можно представить общим уравнением

$$V(r) = -\frac{B}{r^m}, \quad (6.49)$$

где B — некоторая постоянная, $m=1, 2, 3, 4, 6$ или 8 . В тех случаях, когда B не зависит от углов, говорят, что силы сферически симметричны.

Значения $V(r)$ для разных сил взаимодействия [уравнения (6.34)—(6.48)] различаются на порядки. Так, взаимодействие однозарядных ионов в вакууме на расстоянии 1 \AA характеризуется значением $V(r)=1380 \text{ кДж/моль}$, взаимодействие иона с диполем с моментом 10^{-8} эл. ст. ед. равно 289 кДж/моль , а взаимодействие двух диполей в этих условиях составляет всего 121 кДж/моль .

§ 7. Потенциальная энергия изолированной пары частиц

1. Молекулярные модели. В некоторых случаях для описания отдельных свойств молекул ограничиваются рассмотрением относительно простых моделей взаимодействия.

Простейшей из них является модель идеального газа, в которой молекула является точечной (безразмерной) частицей с массой m , равной массе молекулы. Такая частица не оказывает никакого дальнего действующего воздействия на другие молекулы и способна лишь к упругим столкновениям с другими молекулами и со стенками сосуда, в котором находится газ. Эта модель позволяет найти функцию распределения молекул по скоростям поступательного движения (функцию распределения Максвелла). Она дает возможность установить связь между давлением и температурой (уравнение состояния газа), которая справедлива, когда температура далека от точки конденсации, а среднее расстояние между молекулами велико по сравнению с их размерами.

Следующая модель упругих шаров представляет молекулу в виде жесткой сферы диаметром σ и массой m , способной только к упругим столкновениям с другими молекулами и со стенками сосуда. Модель характеризуется только одним параметром σ , поэтому широко используется при исследовании столкновений молекул и описании кинетики простых реакций (уравнение Траутца — Льюиса). Межмолекулярный потенциал взаимодействия в этой модели записывается следующим образом:

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases} \quad (6.50)$$

Модель жестких сфер с центром отталкивания имеет потенциал взаимодействия в виде

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ \frac{A}{r^n}, & r > \sigma, n \leq 12. \end{cases} \quad (6.51)$$

Эта модель позволяет описать сжимаемость реальных газов.

Модель жестких сфер с центром притяжения (модель Серленда) описывается межмолекулярным потенциалом

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -\frac{B}{r^m}, & r > \sigma, m \leq 6. \end{cases} \quad (6.52)$$

Эта модель объясняет конденсацию газов и свойства конденсированных состояний. Последние две модели характеризуются двумя параметрами (n и σ или m и σ).

Рассмотрим модель прямоугольной потенциальной ямы ($\sigma_r < r < \sigma_a$), внутри которой сила взаимодействия между частицами равна нулю (минимум потенциальной энергии). На более коротких ($r \leq \sigma_{repulsion}$) расстояниях бесконечно велика сила отталкивания, на внешней границе ямы ($r \geq \sigma_{attraction}$) бесконечно велика сила притяжения. Для такой модели энергия взаимодействия запишется в виде

$$V(r) \begin{cases} \infty, & r < \sigma_r, \\ -V_0, & \sigma_r < r < \sigma_a, \\ 0, & r > \sigma_a. \end{cases} \quad (6.53)$$

Эта модель характеризуется тремя параметрами: глубиной потенциальной ямы, $-V_0$, радиусом жесткой сферы σ_r и радиусом сил притяжения σ_a . Модель позволяет описать многие равновесные свойства и явления переноса реальных молекул.

На рис. 6.7 представлены графические зависимости $V(r)$ от r для рассмотренных молекулярных моделей.

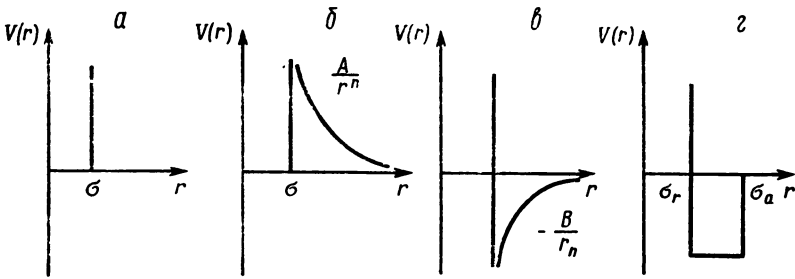


Рис. 6.7. Зависимость $V(r)$ от r для рассмотренных моделей: a — модель упругих шаров; b — модель жестких шаров с центром отталкивания; β — модель жестких сфер с центром притяжения; z — модель прямоугольной потенциальной ямы

2. Уравнение Ми. Потенциал Леннард-Джонса. Более совершенной является модель, учитывающая изменение сил притяжения и отталкивания с расстоянием. Если предположить, что силы отталкивания и силы притяжения аддитивны, то можно записать

$$V_{\text{общ}} = V_{\text{отталкивание}} + V_{\text{притяжение}}$$

или

$$V(r) = Ar^{-n} - Br^{-m}, \quad (6.54)$$

где A и B — некоторые положительные величины и $n > m$. Это соотношение, впервые полученное в 1903 г., называется *уравнением Ми*.

При равновесии ($r = r_e$) потенциальная энергия минимальна, поэтому

$$\left\{ \frac{dV(r)}{dr} \right\}_{r=r_e} = 0 \quad (6.55)$$

или

$$-nAr_e^{-n-1} + mBr_e^{-m-1} = 0, \quad (6.56)$$

откуда

$$r_e^{n-m} = \frac{nA}{mB}.$$

Подставляя значение A :

$$A = \frac{m}{n} Br_e^{n-m}$$

в уравнение (6.54), получим

$$V_e = Br_e^{-m} \left(\frac{m}{n} - 1 \right). \quad (6.57)$$

Аналогично можно показать, что

$$V_e = Ar_e^{-n} \left(1 - \frac{n}{m}\right). \quad (6.58)$$

Определив затем из последних соотношений значения B и A , запишем уравнение Ми в виде

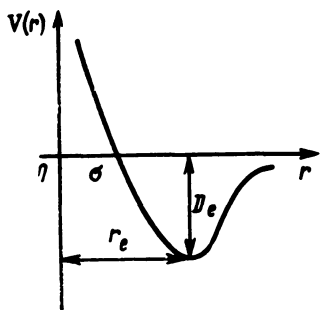
$$V(r) = V_e \frac{1}{m-n} \left[m \left(\frac{r_e}{r}\right)^n - n \left(\frac{r_e}{r}\right)^m \right]. \quad (6.59)$$

Учитывая, что энергия диссоциации стабильной пары частиц равна

$$D_e = V_{r=\infty} - V_{r=r_e} = -V_e, \quad (6.60)$$

получим обычно употребляемую форму записи уравнения Ми:

$$V(r) = \frac{D_e}{n-m} \left[m \left(\frac{r_e}{r}\right)^n - n \left(\frac{r_e}{r}\right)^m \right]. \quad (6.61)$$



На рис. 6.8 приведена соответствующая графическая зависимость $V(r)$ от r . Из рисунка видно, что $V=0$ при $r=\sigma$, в связи с чем из уравнения (6.61)

$$m \left(\frac{r_e}{\sigma}\right)^n = n \left(\frac{r_e}{\sigma}\right)^m, \quad \left(\frac{r_e}{\sigma}\right)^{n-m} = \frac{n}{m} \quad (6.62)$$

и

$$r_e = \sigma \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m}}.$$

Рис. 6.8. Графическая зависимость $V(r)$ от r согласно уравнению Ми

Исключая затем r_e из уравнения (6.61), найдем

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{D_e}{n-m} \left[m \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n}{n-m}} - n \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \right] = \\ &= \frac{D_e}{n-m} \left[\frac{m^{\frac{n-m}{n-m}} n^{\frac{n}{n-m}}}{m^{\frac{n}{n-m}}} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \frac{n^{\frac{n-m}{n-m}} m^{\frac{m}{n-m}}}{m^{\frac{m}{n-m}}} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \end{aligned}$$

или

$$V(r) = \frac{D_e}{n-m} \left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right]. \quad (6.63)$$

Леннард-Джонс принял для валентно-насыщенных сферодальных молекул $n=12$ и $m=6$. В этом случае уравнение (6.63) приобретает простой вид:

$$V(r) = 4D_e \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (6.64)$$

Это выражение получило название потенциала Леннарда-Джонса. Молекулярная модель Ми—Леннарда-Джонса характеризуется четырьмя независимыми параметрами (D_e , σ , m и n).

Если дополнительно учесть другой вид сил притяжения, обусловленных взаимодействием диполей (ур. 6.40), получим более общее уравнение для потенциальной энергии взаимодействия двух частиц:

$$V(r) = 4D_e \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - K \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 f \right], \quad (6.65)$$

в котором

$$K = \frac{1}{4D_e} \frac{\mu^2}{\sigma^3} \quad (6.66)$$

и

$$f = 2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B \cos (\psi_A - \psi_B). \quad (6.67)$$

Предложенная модель Штокмайера характеризуется большим числом независимых параметров.

Глава 7

ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

§ 1. Распределение молекул по энергетическим состояниям. Закон Больцмана

Пусть рассматриваемая система состоит из N молекул, обладает полной энергией U и имеет постоянный объем V . Тогда с термодинамической точки зрения система изолирована ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$). Энергия N молекул распределена по группам молекул таким образом, что

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots = \sum_i N_i \varepsilon_i = \text{const}, \quad (7.1)$$

где N_i — число молекул с энергией ε_i .

Полное число молекул также постоянно:

$$N = N_1 + N_2 + \dots = \sum_i N_i = \text{const}. \quad (7.2)$$

Вероятность того, что система будет находиться в некотором заданном состоянии, пропорциональна числу различных путей, которыми можно реализовать это состояние, т. е.

$$\mathcal{W} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}, \quad (7.3)$$

где $N_i!$ — число перестановок внутри группы молекул с энергией ε_i .

Равновесному состоянию изолированной системы отвечает максимум энтропии S , а со статистической точки зрения — максимум термодинамической вероятности W . Связь между S и W дает формула Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (7.4)$$

которая с учетом соотношения (7.3) преобразуется в форму

$$S/k = \ln N! - \sum_i \ln N_i!. \quad (7.5)$$

Поскольку число молекул всегда очень велико ($\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ при нормальных условиях), для вычисления $N!$ и $N_i!$ можно применить известную формулу Стирлинга:

$$N! = (2\pi N)^{1/2} (N/e)^N, \quad (7.6)$$

откуда

$$\ln N! = \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + N \ln N - N.$$

Для больших чисел $\ln N \ll N$, поэтому можно записать

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (7.7)$$

Выражение для S/k теперь можно переписать в виде

$$S/k = N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i$$

или

$$S/k = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i. \quad (7.8)$$

Условие максимума энтропии в изолированной системе

$$dS = \sum_i dS_i = 0$$

сохраняется для всех допустимых изменений переменных.

Найдем частные изменения энтропии:

$$dS_1 = \frac{\partial S}{\partial N_1} dN_1 = -k (\ln N_1 + 1) dN_1,$$

$$dS_2 = \frac{\partial S}{\partial N_2} dN_2 = -k (\ln N_2 + 1) dN_2 \text{ и т. д.}$$

Суммируя все частные изменения энтропии, получим ее полное изменение:

$$dS = -k \sum_i (\ln N_i + 1) dN_i = 0,$$

откуда, очевидно,

$$\sum_i (\ln N_i + 1) dN_i = 0. \quad (7.9)$$

Переменные N_i не все независимы, они связаны между собой условиями (7.1—7.2), из которых следует, что

$$\delta N = \sum_i dN_i = 0 \quad \text{и} \quad \delta U = \sum_i \epsilon_i dN_i = 0. \quad (7.10)$$

С помощью последних уравнений можно выразить два значения dN_i как функции всех остальных. Используем для этой цели метод неопределенных множителей Лагранжа. Для этого умножим соотношения (7.10) на λ и μ соответственно и сложим их с уравнениями (7.9). Тогда получим

$$\sum_i (\ln N_i + 1 + \lambda + \mu \epsilon_i) dN_i = 0. \quad (7.11)$$

Это уравнение справедливо для произвольных значений dN_i , т. е. когда каждая из скобок в сумме равна нулю. Следовательно,

$$\ln N_i + 1 + \lambda + \mu \epsilon_i = 0,$$

откуда

$$N_i = A e^{-\mu \epsilon_i}, \quad (7.12)$$

где

$$A = e^{-(1+\lambda)}.$$

Чтобы определить A , сложим все числа молекул N_i , определяемые соотношением (7.12):

$$N = \sum_i N_i = A \sum_i e^{-\mu \epsilon_i},$$

тогда

$$A = N / \sum_i e^{-\mu \epsilon_i}. \quad (7.13)$$

Подставив значение A в уравнение (7.12), получим

$$N_i = \frac{N e^{-\mu \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\mu \epsilon_i}}. \quad (7.14)$$

Прологарифмируем выражение (7.14), а затем умножим его на N_i :

$$N_i \ln N_i = N_i \ln N - \mu N_i \epsilon_i - N_i \ln \left(\sum_i e^{-\mu \epsilon_i} \right).$$

Просуммировав все уравнения последнего типа, получим

$$\sum_i N_i \ln N_i = N \ln N - \mu U - N \ln \left(\sum_i e^{-\mu \epsilon_i} \right).$$

Чтобы найти μ , подставим в это уравнение из выражения (7.8) значение S/k , тогда

$$S/k = \mu U + N \ln \left(\sum_i e^{-\mu \epsilon_i} \right), \quad (7.15)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{k\mu}. \quad (7.16)$$

Из термодинамики известно, что

$$dU = T dS - p dV,$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T.$$

Подставляя температуру в выражение (7.16), найдем, что

$$\mu = \frac{1}{kT}. \quad (7.17)$$

Теперь уравнение (7.12) можно переписать в виде

$$N_i = A e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (7.18)$$

Это уравнение дает *первую формулировку закона Больцмана*: для молекулярной системы, находящейся в равновесии, число молекул, обладающих энергией ϵ_i , пропорционально множителю Больцмана $e^{-\epsilon_i/kT}$. Из уравнений (7.18) и (7.13) можно получить *другую форму закона Больцмана*:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}, \quad (7.19)$$

где сумма

$$\sum_i e^{-\epsilon_i/kT} = Q \quad (7.20)$$

называется молекулярной суммой по состояниям.

Если некоторые уровни обладают одинаковой энергией ϵ_i , выражение (7.19) приобретает вид

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}}, \quad (7.21)$$

где g_i — статистический вес или вырождение i -го энергетического уровня.

§ 2. Распределение молекул идеального газа по скоростям поступательного движения. Закон Максвелла—Больцмана

Рассмотрим систему из n частиц как совокупность независимых канонических систем, каждая из которых содержит одну частицу. В применении к одной частице формула (7.21) означает вероятность P ее нахождения в одном из состояний с энергией ϵ .

Как было показано в статистической термодинамике, одна частица в фазовом пространстве занимает объем h^3 . Тогда в элементарном фазовом объеме $dp_x dp_y dp_z dx dy dz$ будет содержаться число состояний одной частицы, равное

$$d\Gamma = dp_x dp_y dp_z dx dy dz / h^3. \quad (7.22)$$

Вероятность нахождения частицы идеального газа в элементарном объеме с $d\Gamma$ состояниями будет равна

$$dP = Ae^{-\epsilon/kT} d\Gamma. \quad (7.23)$$

Чтобы определить вероятность частицы иметь энергию ϵ при всевозможных значениях координат и импульсов, необходимо проинтегрировать уравнение (7.23) по всем импульсам $p_x p_y p_z$ при условии

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \text{const}$$

и по всем координатам.

Интегрирование по $dx dy dz$ дает объем V , в котором находится частица. Для интегрирования по $dp_x dp_y dp_z$ выразим сначала энергию частицы в виде

$$\epsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (7.24)$$

где $p_x = mv_x$ и т. д.

Поверхностью состояний с постоянной энергией в пространстве импульсов будет сфера $p^2 = \text{const}$ (рис. 7.1).

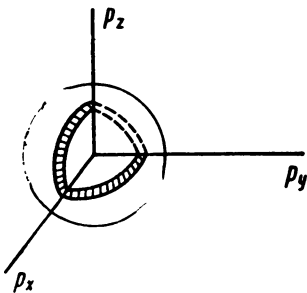


Рис. 7.1. Поверхность состояний с энергией ϵ в пространстве импульсов

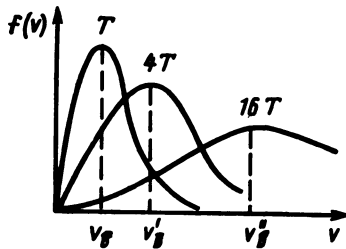


Рис. 7.2. Кривые распределения молекул по скоростям поступательного движения для трех температур

Интегрирование по шаровому слою толщиной dp у поверхности, соответствующей энергии $\epsilon = p^2/2m$, эквивалентно замене:

$$dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp.$$

Поэтому вместо уравнения (7.22) можно записать

$$d\Gamma = \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{V 4\pi m^3 v^2 dv}{h^3}, \quad (7.25)$$

где $v = p/m$ — переменная скорость. Выражая и энергию ϵ через скорость v , перепишем уравнение (7.23) в виде

$$dP(v) = AV \frac{4\pi m^3}{h^3} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv. \quad (7.26)$$

Здесь $dP(v)$ — вероятность того, что скорость частицы заключена между величинами v и $v + dv$.

Постоянная A находится из условия нормировки:

$$\int_{v=0}^{v=\infty} dP(v) = 1. \quad (7.27)$$

Задача сводится к вычислению интеграла:

$$\int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv.$$

Подобный табличный интеграл вычисляется по формуле

$$\int_0^{\infty} x^{2\alpha} e^{-\rho x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2\alpha - 1)}{2^{\alpha+1} \rho^\alpha} \sqrt{\pi/\rho}. \quad (7.28)$$

Поэтому

$$\int_0^{\infty} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2}. \quad (7.29)$$

Из условия (7.27) с учетом уравнений (7.26) и (7.29) получим

$$\frac{AV 4\pi m^3}{h^3} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} = 1,$$

откуда

$$A = \frac{h^3}{4V\pi m^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}. \quad (7.30)$$

Подставляя это значение A в уравнение (7.26), найдем, что

$$dP(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv. \quad (7.31)$$

Для применения уравнения (7.31) к системе из n частиц необходимо использовать формулу сложения вероятностей, считая каждую из частиц движущейся независимо и случайно, что соответствует характеру движения частиц идеального газа. Число частиц, скорости которых заключены между v и $v+dv$, равно

$$dn(v) = n dP(v),$$

а относительное число частиц со скоростями между v и $v+dv$ равно

$$\frac{dn(v)}{n} = dP(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv. \quad (7.32)$$

Эта формула называется *законом распределения Максвелла — Больцмана*, а величина

$$\frac{dP(v)}{dv} = f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2. \quad (7.33)$$

по определению есть *функция распределения частиц по скоростям поступательного движения*. На рис. 7.2 представлена зависимость функции распределения $f(v)$ от v , т. е. зависимость от v доли молекул, скорости которых заключены между v и $v+dv$.

Как видно из рисунка, с увеличением температуры максимум распределения смещается в сторону больших скоростей, а высота кривой в максимуме несколько понижается. Наличие максимума объясняется двумя противодействующими причинами: вероятность состояний с ростом скорости падает, а плотность состояний, наоборот, увеличивается.

Среднее значение функций $\varphi(v)$ вычисляется по формуле для среднего:

$$\langle \varphi \rangle = \int_0^{\infty} \varphi(v) f(v) dv. \quad (7.34)$$

Поэтому

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{и} \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (7.35)$$

Скорость v_b , отвечающая максимуму кривой, называется наиболее вероятной. Она находится из условия экстремума:

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

и равна

$$v_b = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (7.36)$$

Сравнивая формулы (7.35) и (7.36), находим, что

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\pi}{8} \langle v \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_0, \quad (7.37)$$

а сами эти скорости относятся одна к другой как

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} : \langle v \rangle : v_0 = 1,224 : 1,128 : 1,000. \quad (7.38)$$

§ 3. Кинематические характеристики молекулярного движения

1. Эффективное сечение столкновений. Средняя длина свободного пробега. При столкновении частицы с молекулой последняя может либо упруго рассеяться, либо передать часть энергии во внутренние виды движения. В любом случае результат столкновения может быть оценен некоторой вероятностью, которая пропорциональна сечению столкновения.

Пусть налетающая частица считается точечной, а мишень имеет геометрические размеры, соответствующие площади сечения σ . Эта площадь определяется потенциалом межмолекулярного взаимодействия и подбирается таким образом, чтобы вероятность какого-то результата столкновения была равна вероятности того, что налетающая частица, двигаясь прямо без взаимодействия, попадает в площадку σ .

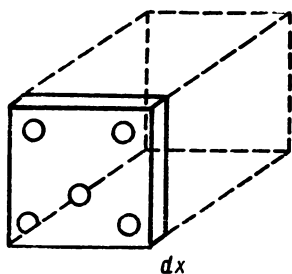


Рис. 7.3. К определению площади поперечного сечения

Пусть налетающая частица попадает на площадь S объема, в котором расположены частицы-мишени с концентрацией n_0 см⁻³ (рис. 7.3). В слое толщиной dx находится $n_0 S dx$ мишеней, сумма поперечных сечений которых равна

$$dS = S \sigma n_0 dx.$$

Вероятность попадания налетающей частицы в одну из мишеней равна

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx.$$

Вероятность события растет пропорционально пути, проходимому налетающей частицей, и будет равна единице на пути $\langle l \rangle$, называемом *средней длиной свободного пробега*:

$$\langle l \rangle = 1/\sigma n_0. \quad (7.39)$$

Поперечное сечение столкновений определяют экспериментально по уменьшению интенсивности (плотности) потока падающих частиц $I(x)$ по мере прохождения x в некотором газе

или другой среде. Ослабление потока налетающих частиц будет равно

$$dI(x) = -I(x) dP = -I(x) \sigma n_0 dx. \quad (7.40)$$

Знак минус указывает на убыль плотности потока с ростом x . Интегрируя выражение (7.40) от 0 до x , получим

$$I(x) = I(0) e^{-\sigma n_0 x}, \quad (7.41)$$

откуда можно получить выражение для поперечного сечения столкновений:

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x} \ln \left[\frac{I(0)}{I(x)} \right]. \quad (7.42)$$

Если падающая частица движется со средней скоростью $\langle v \rangle$, то она пройдет длину свободного пробега за время

$$\tau = \langle l \rangle / \langle v \rangle. \quad (7.43)$$

Средняя частота столкновений налетающей частицы (число столкновений в 1 сек) будет равна

$$\nu' = 1/\tau = \langle v \rangle / \langle l \rangle = \sigma n_0 \langle v \rangle. \quad (7.44)$$

2. Частота столкновений в системе упругих шаров. Пусть налетающая частица имеет некоторую массу m и радиус r_0 , равные массе и радиусу неподвижных мишеней, и движется со скоростью $\langle v \rangle$. Тогда на любом пройденном расстоянии x налетающая частица столкнется со всеми мишенями в цилиндре радиусом $2r_0$ (рис. 7.4).

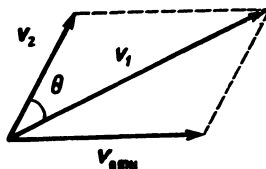
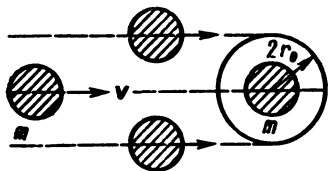


Рис. 7.4. Площадь поперечного сечения упругих шаров

Рис. 7.5. К вычислению относительной скорости

Средняя длина свободного пробега будет равна

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sigma n_0} = \frac{1}{4\pi r_0^2 n_0}, \quad (7.45)$$

а частота соударений между молекулами соответственно

$$\nu' = \sigma n_0 \langle v \rangle = 4\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle. \quad (7.46)$$

В действительности в газе движутся не только налетающие частицы, но и мишени, причем их скорости задаются распре-

делением Максвелла—Больцмана. В таком случае под скоростью $\langle v \rangle$ в уравнении (7.46) понимают уже относительную скорость, равную

$$v_{\text{отн}} = v_1 - v_2.$$

Абсолютное значение $v_{\text{отн}}$ вычисляется по формуле

$$v_{\text{отн}} = \sqrt{(v_1 - v_2)^2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos \theta}, \quad (7.47)$$

где θ — угол между векторами скоростей v_1 и v_2 (рис. 7.5).

Среднее значение относительной скорости надо вычислять с учетом распределения Максвелла—Больцмана [уравнение (7.32)]. С этой целью направим ось z сферической системы координат по вектору v_1 , тогда получим

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dv_1 dv_2 v_{\text{отн}} f(v_1) f(v_2),$$

откуда

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle = 4 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}. \quad (7.48)$$

С учетом распределения Максвелла—Больцмана выражения для v' и $\langle l \rangle$ принимают вид

$$v' = 4 \sqrt{2} \pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle = 16 r_0^2 n_0 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \quad (7.49)$$

и

$$\langle l \rangle = \frac{1}{4 \sqrt{2} \pi r_0^2 n_0}, \quad (7.50)$$

где

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Для нормальных условий в воздухе имеем $n_0 \sim 10^{19}$ см⁻³, $r_0 \sim 10^{-8}$ см, $\langle v \rangle \sim 5 \cdot 10^4$ см/с, поэтому $\langle l \rangle \sim 10^{-6}$ см и $v' \sim 10^{11}$ с⁻¹.

При $p=1$ мм рт. ст. $\langle l \rangle \sim 10^{-3}$ см, а при $p=10^{-3}$ мм рт. ст. $\langle l \rangle \sim 1$ см.

Для частиц двух сортов с молекулярными массами M_1 и M_2 частота столкновений частицы (M_1) с частицами (M_2) в 1 см³ будет равна

$$v'_{12} = 4\pi \left(\frac{r_{01} + r_{02}}{2} \right)^2 n_{02} \langle v_{12} \rangle = (r_{01} + r_{02})^2 n_{02} \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}.$$

поскольку

$$r_{эф} = \frac{r_{01} + r_{02}}{2} \text{ и } \langle v_{12} \rangle = \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}.$$

Общее число столкновений молекул в единице объема в единицу времени будет равно

$$\langle v'_{12, \text{полн}} \rangle = (r_{01} + r_{02})^2 n_{01} n_{02} \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}. \quad (7.51)$$

3. Средняя длина пробега молекул в данном направлении после последнего столкновения. Пусть имеем площадку dS , которую пересекают молекулы, пришедшие со всех направлений отрицательных значений оси z (рис. 7.6). Надо определить, на каком среднем расстоянии испытали последнее столкновение молекулы, пересекающие площадку dS в начале координат.

Выберем для этой цели на расстоянии r от площадки dS элементарный объем dV , в котором имеется $n_0 dV$ молекул. В течение времени dt из этого объема в результате столкновений по всевозможным направлениям разлетятся $n_0 dV dt v'$ молекул, в том числе в направлении площадки dS , расположенной под углом θ к объему dV ($dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$):

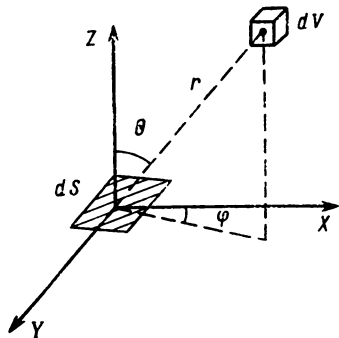


Рис. 7.6. К вычислению средней длины свободного пробега молекул в данном направлении после последнего столкновения

$$dN = \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} n_0 dV dt v' \exp(-r/\langle l \rangle). \quad (7.52)$$

Здесь множитель $\exp(-r/\langle l \rangle)$, в соответствии с формулами (7.41) и (7.39), учитывает выбывание молекул из пучка из-за столкновений с другими молекулами.

Поток числа молекул, пересекающих единицу поверхности площадки dS в единицу времени, равен

$$I = \frac{dN}{dS dt} = \frac{v' n_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{\infty} \exp(-r/\langle l \rangle) dr,$$

или

$$I = \frac{dN}{dS dt} = \frac{v' n_0 \langle l \rangle}{4} = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4}, \quad (7.53)$$

поскольку из уравнения (7.44) $v' \langle l \rangle = \langle v \rangle$.

Вычислим теперь среднее расстояние вдоль оси z , которое проходят молекулы, пересекающие площадку dS после последнего столкновения. По определению среднего это расстояние равно

$$\langle z \rangle = \int z dN / \int dN. \quad (7.54)$$

Поскольку из уравнений (7.52) и (7.53)

$$dN = \frac{n_0 v' \langle l \rangle}{4} dS dt \quad \text{и} \quad z dN = r \cos \theta dN,$$

после интегрирования получим

$$\begin{aligned} \int z dN &= \int z l dS dt = \frac{v' n_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^3 \theta d\theta \times \\ &\times \int_0^{\infty} r \exp(-r/\langle l \rangle) dr \int_0^S dS \int_0^t dt = \frac{v' n_0}{6} \langle l \rangle^2 St \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \int dN &= \int l dS dt = \frac{v' n_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{\infty} \exp(-r/\langle l \rangle) dr \times \\ &\times \int_0^S dS \int_0^t dt = \frac{v' n_0}{4} \langle l \rangle St, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta dt &= \frac{\sin^2 \theta}{2} \Big|_0^{\pi/2} = \frac{1}{2}, \\ \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^3 \theta d\theta &= \frac{\cos^3 \theta}{3} \Big|_0^{\pi/2} = \frac{1}{3} \end{aligned}$$

и

$$\int_0^{\infty} r \exp(-r/\langle l \rangle) dr = \frac{\Gamma(2)}{(1/\langle l \rangle)^2} = \langle l \rangle^2.$$

После подстановки значений соответствующих интегралов в уравнение (7.54) получим

$$\langle z \rangle = \frac{\frac{1}{6} v' n_0 \langle l \rangle^2 St}{\frac{1}{4} v' n_0 \langle l \rangle St} = \frac{2}{3} \langle l \rangle, \quad (7.55)$$

т. е. средний пролет молекул вдоль оси z после последнего столкновения перед пересечением площадки dS равен $2/3$ средней длины свободного пробега.

§ 4. Процессы переноса в газах

1. **Общее уравнение переноса.** При наличии некоторого градиента величины G (энергии, импульса, концентрации и т. п.), определяемой свойствами молекул, в объеме имеет место поток I в направлении уменьшения градиента. Так, линейный поток числа молекул в направлении оси X , согласно уравнению (7.53), равен

$$I = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4}.$$

Если среднее расстояние, пробегаемое молекулами, пересекающими площадку dS после последнего столкновения, равно

$$\langle x \rangle = \frac{2}{3} \langle l \rangle, \quad (7.55a)$$

то G на расстоянии $\frac{2}{3} \langle l \rangle$ от площадки dS можно представить в виде

$$G \left(x \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle \right). \quad (7.56)$$

Поскольку величина $\frac{2}{3} \langle l \rangle$ обычно мала: $\frac{2}{3} \langle l \rangle \ll x$, выражение (7.56) можно разложить в ряд Тэйлора, ограничиваясь первым членом разложения, т. е.

$$G \left(x \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle \right) = G(x) \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x}. \quad (7.57)$$

Поток свойства G в направлении оси X в точке x (рис. 7.7) равен

$$I_G^{(+)} = IG \left(x - \frac{2}{3} \langle l \rangle \right) = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4} \left\{ G(x) - \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}. \quad (7.58)$$

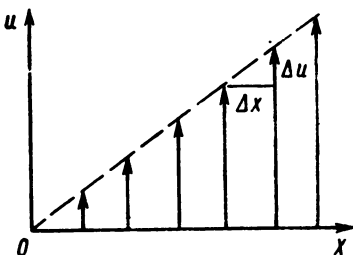
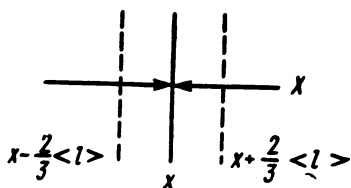


Рис. 7.7. К выводу общего уравнения переноса

Рис. 7.8. Механизм возникновения вязкости

Поток G в направлении отрицательных значений оси X будет

$$I_G^{(-)} = -IG \left(x + \frac{2}{3} \langle l \rangle \right) = -\frac{n_0 \langle v \rangle}{4} \left\{ G(x) + \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}. \quad (7.58a)$$

а полный поток в положительном направлении оси X в точке x

$$I_G = I_G^{(+)} + I_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial x}. \quad (7.59)$$

Это уравнение является основным уравнением процессов переноса количества G .

2. Теплопроводность. В этом случае G есть средняя величина энергии теплового движения, приходящейся на одну молекулу. Она переменна, если от точки к точке меняется температура.

Из теории равнораспределения энергии по i степеням свободы имеем

$$G = \frac{ikT}{2} = i \frac{kN_A}{2N_A} T = i \frac{R}{2N_A} T = \frac{C_V}{N_A} T. \quad (7.60)$$

Для теплопроводности уравнение переноса (7.59) принимает вид

$$I_q = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_V}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (7.61)$$

где λ — теплопроводность:

$$\lambda = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle c_V; \quad (7.62)$$

$\rho = n_0 m$ — плотность; $c_V = C_V / N_A m$ — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме¹.

Уравнение (7.61) называется уравнением теплопроводности Фурье в честь французского физика Фурье, опубликовавшего в 1822 г. монографию «Аналитическая теория теплоты».

Поскольку $n_0 \langle l \rangle = 1/\sigma$ не зависит от давления, а $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ и тоже не зависит от давления, то теплопроводность также не зависит от давления и меняется примерно пропорционально квадратному корню из температуры, если не учитывать слабой зависимости σ от температуры. При нормальных условиях теплопроводность водорода составляет $\lambda_{H_2} = 1,76 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К, а теплопроводность кислорода $\lambda_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ Вт/см·К.

3. Вязкость. Вязкость или внутреннее трение газа обусловлено переносом импульса молекул поперек направления движения слоев газа, имеющих различные скорости (рис. 7.8).

¹ При вычислении колебательного вклада в теплоемкость следует помнить, что на каждую классическую колебательную степень свободы приходится энергия kT .

Всякий слой движется медленнее, чем слой справа, и быстрее, чем слой слева от него. В результате теплового движения молекулы переходят из одного слоя в другой, перенося при этом свой импульс упорядоченного движения. В результате обмена молекулами между слоями быстро движущийся слой тормозится, а медленно движущийся слой ускоряется. В этом заключается механизм возникновения силы внутреннего трения между слоями газа, движущимися с разными скоростями.

В данном случае $G = \tau u$ и уравнение (7.59) принимает вид

$$I_{\tau u} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m \frac{\partial u}{\partial x} = -\eta \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (7.63)$$

где

$$\eta = n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{m}{3} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle \quad (7.64)$$

динамическая вязкость. Впервые выражение для динамической вязкости было получено Максвеллом в 1860 г.

Поскольку динамическая вязкость зависит практически от тех же параметров, что и теплопроводность, она не зависит от давления и растет пропорционально квадратному корню из температуры, если опять не учитывать небольшого роста, связанного с уменьшением поперечного сечения с ростом температуры ($n_0 \langle l \rangle = 1/\sigma$). При $T = 293$ К и $p = 1$ атм вязкость водорода, гелия и кислорода равны соответственно 88, 196 и 202 мкП (1 мкП = 1 дин·с/см²).

Наряду с динамической вязкостью в литературе используется кинематическая вязкость ν , равная

$$\nu = \eta / \rho \text{ м}^2/\text{с}. \quad (7.65)$$

4. Диффузия газов. Пусть молекулы одинаковы по своим механическим и динамическим параметрам, но различаются по концентрациям. Если общая концентрация газа равна n_0 см⁻³, то концентрация i -го сорта молекул будет равна $n_i(x)$, где x — расстояние по направлению оси X .

Учитывая, что G в уравнении (7.59) есть характеристика переносимого свойства, отнесенная к одной молекуле, запишем в данном случае

$$G = n_i / n_0 \quad (7.66)$$

и

$$I_{n_i} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_i}{n_0} \right) = -D \frac{\partial n_i}{\partial x}, \quad (7.67)$$

где

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \text{—} \quad (7.68)$$

коэффициент диффузии.

Уравнение (7.67) называется уравнением Фика или первым законом Фика. Второй закон Фика описывает процесс диффузии, зависящий от времени:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}.$$

Для изменения температуры в процессе теплопроводности, зависящем от времени, получается аналогичное уравнение:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_v \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

При определенной температуре $\langle v \rangle$ постоянна, а $l \sim 1/\rho$, следовательно, при $T = \text{const}$

$$D\rho = \text{const}, \quad (7.69)$$

что наблюдается в относительно широком интервале изменения давления для многих газов.

С другой стороны, при $\rho = \text{const}$ $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, следовательно, $D \sim T$, если не учитывать слабой зависимости σ от температуры.

Если имеются два (или более) сорта молекул, отличающихся динамическими свойствами и характером взаимодействия, процесс диффузии усложняется. Хотя для диффузионных потоков молекул каждого сорта можно записать подобно уравнению (7.67):

$$I_{n_1} = -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} \quad \text{и} \quad I_{n_2} = -D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x},$$

надо иметь в виду, что длина свободного пробега, входящая в выражение вида (7.68), должна учитывать столкновения с молекулами обоих сортов, так что

$$\langle l_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + m_1/m_2} \, 4\pi n_2 R^2}$$

и

$$\langle l_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + m_1/m_2} \, 4\pi n_1 R^2}. \quad (7.70)$$

В этом случае значения D_1 и D_2 выразятся в виде

$$D_1 = \frac{1}{3} \langle v_1 \rangle \langle l_1 \rangle \quad \text{и} \quad D_2 = \frac{1}{3} \langle v_2 \rangle \langle l_2 \rangle. \quad (7.71)$$

В общем случае $D_1 \neq D_2$, поэтому потоки I_{n_1} и I_{n_2} не компенсируют друг друга, вследствие чего возникает гидродинамический поток. Обозначая буквой v скорость гидродинамического потока газа как целого, запишем условие неизменности давления в виде

$$I_{n_1} + I_{n_2} + (n_1 + n_2)v = 0, \quad (7.72)$$

откуда

$$v = -\frac{1}{n_1 + n_2} (I_{n_1} + I_{n_2}) = \frac{1}{n_1 + n_2} \left(D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} \right). \quad (7.73)$$

Учитывая, что $n_1 + n_2 = \text{const}$, можно записать

$$\frac{\partial n_2}{\partial x} = -\frac{\partial n_1}{\partial x}$$

и

$$v = \frac{1}{n_1 + n_2} (D_1 - D_2) \frac{\partial n_1}{\partial x}. \quad (7.74)$$

Полный поток I_1 первого сорта газа, равный сумме диффузионного и гидродинамического потоков, равен

$$I_1 = I_{n_1} + n_1 v = -\frac{(n_2 D_1 + n_1 D_2)}{n_1 + n_2} \frac{\partial n_1}{\partial x} = -D_{12} \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad (7.75)$$

где

$$D_{12} = (n_2 D_1 + n_1 D_2) / (n_1 + n_2). \quad (7.76)$$

Аналогично для второго сорта молекул найдем

$$I_2 = I_{n_2} + n_2 v = -\frac{(n_1 D_2 + n_2 D_1)}{n_1 + n_2} \frac{\partial n_2}{\partial x} = -D_{21} \frac{\partial n_2}{\partial x},$$

где

$$D_{21} = (n_1 D_2 + n_2 D_1) / (n_1 + n_2) = D_{12}. \quad (7.76a)$$

При нормальных условиях коэффициенты диффузии водорода и кислорода равны соответственно (в $\text{см}^2/\text{с}$) 1,285 и 0,175.

5. Связь между коэффициентами переноса. Из уравнений (7.62), (7.64) и (7.68) можно получить следующие уравнения связи между коэффициентами теплопроводности, вязкости и диффузии:

$$\lambda = \eta c_V = D \rho c_V, \quad (7.77)$$

$$\eta = \lambda / c_V = D \rho, \quad (7.78)$$

$$D = \lambda / \rho c_V = \eta / \rho. \quad (7.79)$$

Наличие связи между коэффициентами переноса предопределено одинаковой природой процессов переноса.

Строгая теория явлений переноса формулируется в рамках кинетической теории газов на основе решения уравнения Больцмана. В этой теории, в частности, показывается, что градиенты температур, скоростей и концентраций приводят к нарушению максвелл-больцмановского распределения и именно отклонение функции распределения от равновесной определяет величины коэффициентов переноса. В элементарной теории явлений переноса на это обстоятельство не обращается внимания.

§ 1. Статистическая (макроскопическая) константа скорости

1. Статистическая, микроскопическая и уровневая константы скорости. Для простейшей бимолекулярной реакции типа

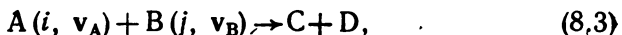


вычисляемая обычно по теории столкновений или по теории переходного состояния (см. ниже) константа скорости является *статистической (макроскопической) константой*, зависящей только от температуры и от вида взаимодействующих частиц. При равновесном распределении реагентов по внутренним степеням свободы и по скоростям поступательного движения в химии для расчета констант скорости реакций широко (и с успехом) используется для не очень высоких температур и не очень высоких скоростей известная формула Траутца — Льюиса:

$$k(T) = \pi d_{12}^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (8.2)$$

Однако в случае очень быстрых реакций и особенно в случае быстрых реакций с нетермическим характером активации, когда равновесное распределение по внутренним степеням свободы у реагентов не сохраняется в течение реакции, надо предварительно определить сечение реакции (или вероятность процесса) и действительные неравновесные функции распределения реагентов по различным видам движения.

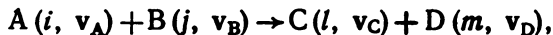
В этом случае сначала измеряют (или вычисляют) так называемые *микроскопические константы скорости* элементарных реакций типа



где v_A и v_B — начальные скорости частиц A и B, а i и j — наборы их квантовых (в основном колебательных и вращательных) чисел.

В последние годы благодаря развитию экспериментальных методов исследования стало возможным измерение скоростей отдельных элементарных реакций типа (8.3) с отождествлением внутренних квантовых состояний не только исходных молекул, но и образующихся продуктов реакции, что имеет существенное значение для создания, например, активных сред различных лазерных систем.

В связи с этим стало возможным измерять так называемые *уровневые (state-to-state) константы скорости* реакций типа



где v_C и v_D — конечные скорости частиц C и D, а l и m — наборы их квантовых чисел.

Статистические константы скорости получают усреднением микроскопических констант скорости по начальным состояниям или усреднением уровневых констант по начальным состояниям реагентов и по конечным состояниям продуктов реакции. Связь между микроскопическими и уровневыми константами скорости можно получить, суммируя уровневые константы по конечным состояниям продуктов реакции.

2. Опыты с рассеянием молекулярного пучка. Соотношения между статистическими константами скорости бимолекулярной реакции типа (8.1) k_σ и сечением реакции σ_r могут быть получены из экспериментальных данных по рассеянию молекулярного пучка (рис. 8.1).

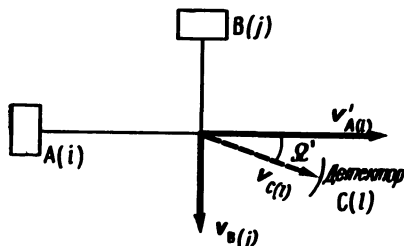


Рис. 8.1. Схема рассеяния молекулярного пучка

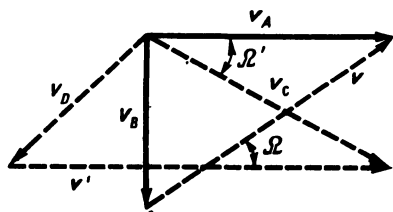


Рис. 8.2. Векторные диаграммы скоростей

Ограничимся рассмотрением индивидуальных парных столкновений, отделенных одно от другого во времени. Функции распределения молекул А и В в пучках по скоростям будут иметь вид

$$n_{A(i)} f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) d\mathbf{v}_A \quad (8.4)$$

и

$$n_{B(j)} f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_B.$$

Здесь $n_{A(i)}$ и $n_{B(j)}$ — плотности молекул А и В, находящихся в квантовых состояниях i и j ; $f_{A(i)}(\mathbf{v}_A)$ и $f_{B(j)}(\mathbf{v}_B)$ — нормированные плотности вероятности распределения $A(i)$ и $B(j)$ по скоростям. Абсолютная величина относительной скорости равна

$$v = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B|. \quad (8.5)$$

Число молекул $C(l)$, поступающих в единицу времени на детектор, расположенный под углом Ω' к пучку А, обозначим $N_{C(l)}(\Omega')$. Дифференциальное сечение реакции $\sigma_r(lm|ij, \Omega', v) d\Omega'$ вводится соотношением

$$dN_{C(l)}(\Omega') = v \sigma_r(lm|ij, \Omega', v) n_{A(i)} f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) n_{B(j)} f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) V d\Omega' d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.6)$$

Часто более удобно оперировать углом рассеяния Ω , который изображен на векторной диаграмме скоростей (рис. 8.2) как угол между относительными скоростями \mathbf{v} и \mathbf{v}' . Поскольку число частиц, попадающих в данный элементарный телесный угол, не зависит от системы координат, то

$$\int \sigma_r(lm|ij; \Omega', v) d\Omega' = \int \sigma_r(lm|ij; \Omega, v) d\Omega. \quad (8.7)$$

Результат интегрирования (8.7) по всем возможным углам рассеяния называют *полным дифференциальным сечением реакции* (6.6):

$$\sigma_r(lm|ij; v) = \int \sigma_r(lm|ij; \Omega, v) d\Omega. \quad (8.8)$$

Его можно представить через прицельный параметр в виде

$$\sigma_r(lm|ij; v) = 2\pi \int P(lm|ij; v, b) b db, \quad (8.9)$$

где $P(lm|ij; v, b)$ — вероятность реакции (6.6). Интегрируя (8.6) по всем возможным скоростям и углам рассеяния, получим выражение для уроневой скорости реакции типа (6.6):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{C(i)}}{dt} = - \frac{dn_{A(i)}}{dt} = n_{A(i)} n_{B(j)} \iint v \sigma_r(lm|ij; v) f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) \times \\ \times f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B, \end{aligned} \quad (8.10)$$

где $n_{A(i)}$ и $n_{B(j)}$ отнесены к единице объема.

Для элементарного бимолекулярного акта скорость равна

$$\omega_{ijlm} = \frac{dn_{C(i)}}{dt} = k_{ijlm} n_{A(i)} n_{B(j)}, \quad (8.11)$$

откуда для уроневой константы скорости элементарной реакции типа (6.6) получим выражение

$$k_{ijlm} = \iint v \sigma_r(lm|ij; v) f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.12)$$

3. Различные выражения для статистической константы скорости. Суммируя (8.10) по всем возможным квантовым состояниям веществ А, В, С и D, получим выражение для общей скорости реакции (8.1):

$$\frac{dn_C}{dt} = - \frac{dn_A}{dt} = \sum_{ijlm} \iint v \sigma_r(lm|ij; v) n_{A(i)} f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) n_{B(j)} f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.13)$$

Запишем теперь $n_{A(i)}$ и $n_{B(j)}$ в виде

$$n_{A(i)} = x_{A(i)} n_A, \quad n_{B(j)} = x_{B(j)} n_B, \quad (8.14)$$

где $x_{A(i)}$ и $x_{B(j)}$ — мольные доли компонентов А и В в кванто-

вых состояниях i и j . Кинетическое уравнение бимолекулярной реакции типа (8.1)

$$\omega = - \frac{dn_A}{dt} = k_\sigma n_A n_B \quad (8.15)$$

вместе с выражениями (8.13) и (8.14) дает уравнение для статистической константы скорости реакции:

$$k_\sigma = \sum_{ijlm} x_{A(i)} x_{B(j)} \iint v \sigma_r(lm|ij; v) f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.16)$$

Из уравнений (8.12) и (8.16) найдем соотношение между статистической и урневой константами скорости реакции:

$$k_\sigma = \sum_{ijlm} x_{A(i)} x_{B(j)} k_{ijlm}. \quad (8.17)$$

Если плотность вероятности распределения частиц не зависит от их квантовых состояний, например

$$f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) = f(\mathbf{v}_A), \quad (8.18)$$

то уравнение (8.16) упростится до вида

$$k_\sigma = \iint v \left[\sum_{ijlm} x_{A(i)} x_{B(j)} \sigma_r(lm|ij; v) \right] f(\mathbf{v}_A) f(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.19)$$

Здесь сумма в квадратных скобках представляет собой полное сечение химической реакции:

$$\sigma_r(v) = \sum_{ijlm} x_{A(i)} x_{B(j)} \sigma_r(lm|ij; v). \quad (8.20)$$

Тогда выражение для статистической константы скорости k_σ запишется как

$$k_\sigma = \iint v \sigma_r(v) f(\mathbf{v}_A) f(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.21)$$

Перейдем к системе центра масс, т. е. вместо скоростей молекул будем использовать их относительную скорость и скорость центра масс:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B, \quad \mathbf{v}_{ц.м} = \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B}. \quad (8.22)$$

Якобиан преобразования

$$I = \begin{vmatrix} \frac{\partial v}{\partial v_A} & \frac{\partial v}{\partial v_B} \\ \frac{\partial v_{ц.м}}{\partial v_A} & \frac{\partial v_{ц.м}}{\partial v_B} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ \frac{m_A}{m_A + m_B} & \frac{m_B}{m_A + m_B} \end{vmatrix} = 1,$$

следовательно,

$$dv d\mathbf{v}_{ц.м} = d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.23)$$

Тогда уравнение (8.21) можно переписать в виде

$$k_{\sigma} = \iint v \sigma_r(v) f(v) f(v_{ц.м.}) dv dv_{ц.м.} \quad (8.24)$$

Поскольку плотность вероятности распределения нормирована

$$\int f(v_{ц.м.}) dv_{ц.м.} = 1,$$

то

$$k_{\sigma} = \int v \sigma_r(v) f(v) dv. \quad (8.24a)$$

В силу закона сохранения импульсы обеих частиц остаются после упругого столкновения равными по величине и противоположными по направлению, а в силу закона сохранения энергии остаются неизменными и величины скоростей. Поэтому в системе центра масс результат столкновения сводится к повороту скоростей обеих частиц без изменения их величины. Вследствие этого можно записать

$$f(v) dv = f(v) dv \quad (8.25)$$

и соответственно из (8.24a)

$$k_{\sigma} = \int v \sigma_r(v) f(v) dv. \quad (8.26)$$

При равновесном распределении частиц по скоростям, согласно распределению Максвелла — Больцмана, имеем

$$f(v) dv = 4\pi (\mu/2\pi kT)^{3/2} \exp(-\mu v^2/2kT) v^3 dv \quad (8.27)$$

или

$$k_{\sigma}(T) = 4\pi (\mu/2\pi kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma_r(v) \exp(-\mu v^2/2kT) v^3 dv. \quad (8.28)$$

Переходя к переменной $\epsilon = \mu v^2/2$ и учитывая, что $v^2 = 2\epsilon/\mu$, $v dv = d\epsilon/\mu$, перепишем уравнение (8.28) в виде

$$k_{\sigma}(T) = (8kT/\pi\mu)^{1/2} \int_0^{\infty} (\epsilon/kT) \sigma_r(\epsilon) \exp(-\epsilon/kT) d(\epsilon/kT). \quad (8.29)$$

4. Модель упругих шаров (жестких сфер). Уравнение Траутца — Льюиса. Простейшая теория столкновений в химической кинетике основана на модели упругих шаров. Для нахождения сечения реакции $\sigma_r(\epsilon)$ в этой модели рассмотрим случай, когда все молекулы находятся в основном квантовом состоянии. Полное сечение упругого рассеяния для жестких сфер диаметром d равно

$$\sigma = \pi b_{\text{макс}}^2 = \pi d^2, \quad (8.30)$$

где $b_{\text{макс}}$ — максимальное значение прицельного параметра, равное расстоянию между центрами соприкасающихся сфер (рис. 8.3).

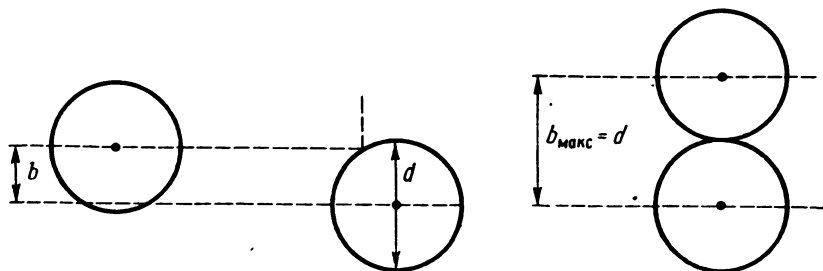


Рис. 8.3. Упругое рассеяние жестких сфер

Считают, что столкновение может приводить к реакции лишь в случае, если кинетическая энергия сталкивающихся частиц и прицельный параметр b таковы, что относительная энергия частиц вдоль линии центров ϵ_c превышает некоторое пороговое значение ϵ_a (энергию активации): $\epsilon_c \geq \epsilon_a$.

Если ϵ — кинетическая энергия относительного движения ($\epsilon = \mu v^2/2$), ϵ_c — кинетическая энергия вдоль линии центров при соударении ($\epsilon_c = \mu v_c^2/2$), то величины b , d , ϵ , ϵ_c могут быть (рис. 8.4) связаны следующим соотношением:

$$b^2/d^2 = v_c^2/v^2 = (v^2 - v_c^2)/v^2 = (\epsilon - \epsilon_c)/\epsilon.$$

Для данных d и ϵ максимальное значение b , при котором реакция может произойти, находится из условия $\epsilon_c = \epsilon_a$. В этом случае в принятой модели зависимость полного сечения реакции от энергии будет иметь вид

$$\sigma_r = \begin{cases} 0 & \text{при } \epsilon < \epsilon_a, \\ \pi d^2 (\epsilon - \epsilon_a)/\epsilon & \text{при } \epsilon \geq \epsilon_a. \end{cases} \quad (8.31)$$

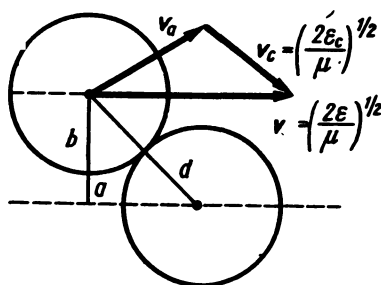


Рис. 8.4. Неупругое рассеяние жестких сфер

Подставляя значения σ_r из уравнения (8.31) в (8.29), получим

$$k_\sigma(T) = \pi d^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2} \int_{\epsilon_a/kT}^{\infty} \epsilon/kT [(\epsilon - \epsilon_a)/\epsilon] \exp(-\epsilon/kT) d(\epsilon/kT)$$

или

$$k_\sigma(T) = \pi d^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2} \exp(-\epsilon_a/kT) \times \int_0^{\infty} [(\epsilon - \epsilon_a)/kT] \exp[-(\epsilon - \epsilon_a)/kT] d[(\epsilon - \epsilon_a)/kT]. \quad (8.32)$$

Интеграл вида

$$\int_0^{\infty} \xi e^{-\xi} d\xi = \Gamma(2) = 1,$$

поэтому из уравнения (8.32) находим

$$k_{\sigma}(T) = d^2 (8\pi kT/\mu)^{1/2} e^{-e_a/kT}. \quad (8.33)$$

В результате получилось известное уравнение Траутца — Льюиса.

5. Энергия активации. Нормальные реакции. Для одинаковых молекул $\mu = m/2$ и выражение (8.33) примет вид

$$k_{\sigma}(T) = 1/2 d^2 (16\pi kT/m)^{1/2} e^{-e_a/kT}. \quad (8.34)$$

Множитель $1/2$ введен для того, чтобы не учитывать каждое столкновение дважды. Выражения (8.34) и (8.33) можно записать в виде

$$k_{\sigma}(T) = z_0 e^{-e_a/kT}, \quad (8.35)$$

где под величинами

$$z_0 = \pi d^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2} \quad \text{или} \quad z_0 = \pi d^2 (4kT/\pi m)^{1/2} \quad (8.36)$$

понимают частоты столкновений двух различных или одинаковых молекул в единицу времени.

Величина e_a в расчете на моль реагента или продукта реакции обозначается как $E_a = N_A e_a$ и отличается от вычисляемой по уравнению Аррениуса опытной энергии активации. Вообще связь аррениусовской энергии активации с энергией, рассчитанной из определенных теоретических предположений, определяется зависимостью предэкспоненты $A(T)$ от температуры. Если записать константу скорости так, как принято в различных справочниках:

$$k = AT^n e^{-E_a/RT}, \quad (8.37)$$

то, сравнивая производные $d \ln k/dT$, выраженные по уравнениям Аррениуса и (8.37), получим

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{n}{T} + \frac{E_a}{RT^2}, \quad (8.38)$$

откуда

$$E_a = E_A - nRT. \quad (8.39)$$

В частности, для уравнения Траутца — Льюиса $n=1/2$, поэтому

$$E_a = E_A - \frac{1}{2} RT. \quad (8.40)$$

Так, для реакции разложения йодистого водорода при 556 К $E_A = 186\,440$ Дж/моль и $E_a = 186\,440 - (1/2) \cdot 8,314 \cdot 556 =$

$=184\ 100$ Дж/моль. Предэкспоненциальный множитель в уравнении (8.35) имеет порядок $z_0 \sim 10^{-11} - 10^{-10}$ см³/с в расчете на одну молекулу при комнатной температуре. Реакции с такими значениями z_0 называются *нормальными*, с меньшими значениями z_0 — *медленными*.

Чтобы согласовать опытные данные z_0 с вычисленными по уравнениям (8.36), был введен так называемый *стерический* (вероятностный) *множитель* P , меньший единицы. Вследствие этого вместо выражения (8.35) в общем случае запишем

$$k = Pz_0 e^{-E_a/RT}. \quad (8.41)$$

Реакции со значениями z_0 , большими, чем в нормальных реакциях, стали называть быстрыми. Скорость таких реакций может быть также выражена уравнением типа (8.41), однако в этом случае $P > 1$. Для мономолекулярных реакций, например, увеличение предэкспоненциального множителя (Pz_0) в уравнении (8.41) может быть объяснено (как будет показано ниже) участием в процессе активации не только энергии двух степеней свободы поступательного движения сталкивающихся частиц вдоль линии центров, но и энергии внутренних степеней свободы, в особенности энергии колебательного движения сложных молекул.

6. Реакции, сечения которых слабо зависят от температуры. Если полное сечение реакции приблизительно постоянно в интервале энергий от нуля до нескольких kT , т. е. если $\epsilon_a \ll \ll kT$, то константа скорости будет слабо зависеть от температуры. Из уравнения (8.29) следует

$$k_\sigma(T) = (8kT/\pi\mu)^{1/2} \sigma_r \int_0^\infty (\epsilon/kT) \exp(-\epsilon/kT) d(\epsilon/kT) = (8kT/\pi\mu)^{1/2} \sigma_r. \quad (8.42)$$

Поскольку

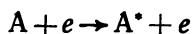
$$(8kT/\pi\mu)^{1/2} = \langle v \rangle, \quad (8.42a)$$

то уравнение (8.42) можно переписать в виде

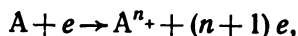
$$k_\sigma(T) = \langle v \rangle \sigma_r. \quad (8.43)$$

Это соотношение часто используется для приближенной оценки верхней границы $k(T)$.

7. Процессы с участием электронов. Рассмотрим процессы электронного возбуждения:



и ионизации:



для которых экспериментально установлено, что сечения их пропорциональны разности $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ в степени $1/2$ в первом случае и n — во втором:

$$\sigma_{A \rightarrow A^*} \sim (\varepsilon - \varepsilon_a)^{1/2}, \quad (8.44)$$

$$\sigma_{A \rightarrow A^{n+}} \sim (\varepsilon - \varepsilon_a)^n. \quad (8.45)$$

Для расчета констант скорости сечение зададим в виде

$$\sigma = \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon < \varepsilon_a, \\ \sigma_0 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{E} \right)^\gamma & \text{при } \varepsilon \geq \varepsilon_a. \end{cases} \quad (8.46)$$

Постоянные σ_0 и E определяются экспериментально или вычисляются. Расчет констант скорости приведен на с. 310.

§ 2. Кинетическое уравнение Больцмана

1. Неравновесная функция распределения. Из уравнения (8.21) видно, что статистическая константа скорости k_σ зависит от функции распределения реагентов по скоростям и внутренним степеням свободы. В опыте с молекулярными пучками была возможность контролировать функцию распределения. В случае макроскопической системы такой возможности нет, поэтому ее надо определять экспериментально или вычислять при решении кинетического уравнения Больцмана.

Функция распределения $f_{S(p)}(\mathbf{r}_S, \mathbf{v}_S, t)$ позволяет записать плотность частиц S , квантовое состояние которых определяется индексом p , как функцию пространственных координат \mathbf{r}_S , скоростей \mathbf{v}_S и времени:

$$n_{S(p)} f_{S(p)}(\mathbf{r}_S, \mathbf{v}_S, t),$$

где $n_{S(p)}$ — плотность частиц $S(p)$ при всех допустимых значениях \mathbf{r}_S и \mathbf{v}_S .

Другими словами, функцию распределения можно рассматривать как плотность частиц в фазовом пространстве, составленном из конфигурационного пространства и пространства скоростей. Учитывая зависимость плотности от \mathbf{r}_S , \mathbf{v}_S и t , запишем полный дифференциал этой функции:

$$d(nf) = \frac{\partial(nf)}{\partial t} dt + \frac{\partial(nf)}{\partial \mathbf{r}_S} d\mathbf{r}_S + \frac{\partial(nf)}{\partial \mathbf{v}_S} d\mathbf{v}_S \quad (8.47)$$

или, принимая во внимание зависимость \mathbf{r}_S и \mathbf{v}_S от t и помня, что $d\mathbf{r}_S/dt = \mathbf{v}_S$, $d\mathbf{v}_S/dt = \mathbf{F}/m_S$, запишем

$$d(nf) = \left[\frac{\partial(nf)}{\partial t} + \mathbf{v}_S \frac{\partial(nf)}{\partial \mathbf{r}_S} + \frac{\mathbf{F}}{m_S} \frac{\partial(nf)}{\partial \mathbf{v}_S} \right] dt. \quad (8.48)$$

Неравновесная функция распределения nf изменяется при столкновении:

$$d(nf) = (\Gamma^+ - \Gamma^-) dt, \quad (8.49)$$

где Γ^+ и Γ^- — столкновительные члены, описывающие приход и уход частиц со скоростями \mathbf{v} в точке \mathbf{r} в единицу времени. Уравнение

$$\frac{\partial (nf)}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial (nf)}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial (nf)}{\partial \mathbf{v}} = \Gamma^+ - \Gamma^- \quad (8.50)$$

было впервые получено Больцманом. Здесь слева находятся дрейфовые члены, описывающие изменение функции распределения во времени. Первое слагаемое определяет изменение (nf) как функции времени, второе — изменение (nf) за счет диффузии, третье — за счет внешних сил. В правой части уравнения находятся столкновительные члены.

2. Интеграл столкновений. Определение столкновительных членов является сложной задачей. Чтобы представить их структуру, рассмотрим газ, состоящий из частиц одного сорта, между которыми могут происходить только упругие столкновения. Между столкновениями частицы движутся прямолинейно и равномерно. Газ должен быть достаточно разреженным, что определяется условием $r_0 < r_{cp} < l$, где r_0 — эффективный радиус действия межмолекулярных сил; r_{cp} — среднее расстояние между частицами; l — длина свободного пробега. Выполнение этого условия означает, что в системе возможны только двойные столкновения. Предполагается выполнение законов сохранения энергии и импульса, а также гипотезы «молекулярного хаоса» (случайное распределение частиц по скоростям, независимость скоростей от пространственных координат).

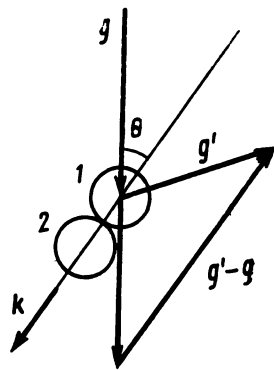


Рис. 8.5. Столкновение двух шаров

Рассмотрим схему столкновения (рис. 8.5). Обозначим через \mathbf{g} и \mathbf{g}' относительные скорости частиц до и после столкновения, вектор \mathbf{k} определяет линию центров. Вектор $\mathbf{g}' - \mathbf{g}$ определяется соотношением

$$\mathbf{g}' - \mathbf{g} = -2\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{g}), \quad (8.51)$$

где круглые скобки обозначают скалярное произведение векторов \mathbf{k} и \mathbf{g} . Заменяя относительные скорости разностями скоростей частиц $\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$ и $\mathbf{g}' = \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'$, получим

$$\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}' - \mathbf{v}_1 + \mathbf{v} = -2\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{g})$$

или

$$\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1 + \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{g}) = \mathbf{v}' - \mathbf{v} - \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{g}). \quad (8.52)$$

Соотношение (8.52) определяет преобразование

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= \mathbf{v}_1 - \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{g}), \\ \mathbf{v}' &= \mathbf{v} + \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{g}), \end{aligned} \quad (8.53)$$

выражающее связь скоростей частиц до и после столкновения. Якобиан преобразования

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial v'_1}{\partial v_1} & \frac{\partial v'_1}{\partial v} \\ \frac{\partial v'}{\partial v_1} & \frac{\partial v'}{\partial v} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1,$$

поэтому $dv_1 dv = dv'_1 dv'$, т. е. столкновение не меняет элемент объема.

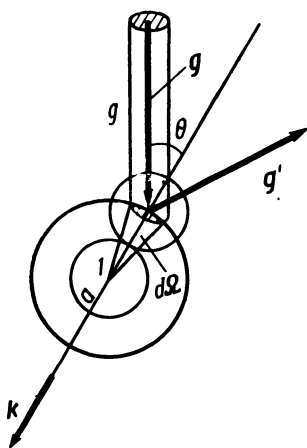


Рис. 8.6. Геометрия двухчастичного столкновения

Для рассмотрения изменения частиц в элементе объема $dv_1 dv$ рассмотрим схему столкновения (рис. 8.6). Одну из частиц примем неподвижной (1) с радиусом a , равным расстоянию между центрами сфер в момент касания; вторая частица рассматривается как точка, движущаяся к частице-мишени с относительной скоростью g . Линии центров сталкивающихся частиц лежат в телесном угле $d\Omega$, вырезающем на поверхности мишени область (заштрихована) площадью $a^2 d\Omega$. Построим на ней цилиндр с образующей, параллельной g и имеющей длину g . Его объем равен $ga^2 \cos \theta d\Omega$, где θ — угол между g и линией центров. Все частицы, находящиеся внутри цилиндра и движущиеся со скоростью g , за единицу времени достигнут мишени.

Число столкновений молекул с мишенью (1) при условии, что их скорость лежит в интервале $(v, v + dv)$, равно

$$nf(v) ga^2 \cos \theta dv d\Omega,$$

а общее число столкновений, соответствующее элементу объема $dv_1 dv$, равно числу частиц, покидающих элемент объема:

$$A = g\sigma(g, \theta) f_1 f n^2 d\Omega dv_1 dv, \quad (8.54)$$

где $f_1 = f_1(v_1)$; n — плотность частиц; $\sigma(g, \theta) = a^2 \cos \theta$.

Число частиц, приходящих в элемент объема $dv_1 dv$, ввиду механической обратимости столкновений определится соотношением

$$B = g'\sigma(g', \theta) f'_1 f' n^2 d\sigma dv'_1 dv'. \quad (8.55)$$

Но $dv'_1 dv' = dv_1 dv$ (см. выше), $\sigma(g', \theta) = \sigma(g, \theta)$ и $g = g'$ вследствие выполнения законов сохранения энергии и импульса.

Изменение функции распределения находим, интегрируя разность $B - A$:

$$\frac{d(nf)}{dt} dv = \iint (B - A) = \iint_{v, \Omega} g \sigma(g, \theta) n^2 (f_1' f' - f_1 f) d\Omega dv_1, \quad (8.56)$$

откуда получаем кинетическое уравнение Больцмана:

$$\frac{d(nf)}{dt} = \iint g \sigma(g, \theta) [(nf_1') (nf') - (nf_1) (nf)] d\Omega dv_1 \quad (8.57)$$

или, в более простой форме,

$$\frac{d(nf)}{dt} = n^2 \iint g \sigma(g, \theta) (f_1' f' - f_1 f) d\Omega dv_1. \quad (8.58)$$

Уравнение (8.58) представляет собой интегро-дифференциальное уравнение относительно функции распределения $f(v)$. Столкновительные члены Γ^+ и Γ^- имеют вид

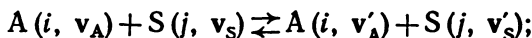
$$\begin{aligned} \Gamma^+ &= n^2 \iint g \sigma(g, \theta) f_1' f' d\Omega dv_1, \\ \Gamma^- &= n^2 \iint g \sigma(g, \theta) f_1 f d\Omega dv_1. \end{aligned} \quad (8.59)$$

3. Уравнение Больцмана с учетом химических превращений. Рассмотрим подробно бимолекулярную реакцию типа

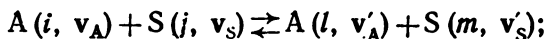


В отличие от уравнений (6.4—6.6) запишем три канала столкновений несколько иначе:

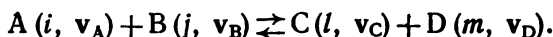
а) упругое столкновение



б) неупругое столкновение



в) химическое превращение



Применение уравнения Больцмана к химическим реакциям требует задания вида функций Γ^i в выражении (8.50). Рассмотрим в качестве примера однородный газ, функции распределения которого не зависят от g и t .

В этом случае уравнение Больцмана принимает вид уравнения для изменения концентраций dn_i/dt во времени, в правой части которого будет фигурировать интеграл столкновений. С учетом трех каналов столкновений и уравнения (8.59) для

интеграла столкновений запишем скорость изменения плотности молекул сорта А (i, \mathbf{v}_A) со временем:

$$\begin{aligned} \frac{d[n_{A(i)}f_{A(i)}(\mathbf{v}_A)]}{dt} = & \sum_{j,S} n_{A(i)}n_{S(j)} \int v_{AS}\sigma_{AS}(ij; v_{AS}) \times \\ & \times [f'_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f'_{S(j)}(\mathbf{v}_S) - f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{S(j)}(\mathbf{v}_S)] d\mathbf{v}_S + \\ & + \sum_{jlmS} \int v_{AS}\sigma'_{AS}(lm|ij; v_{AS}) [n_{A(i)}n_{S(m)}f'_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f'_{S(m)}(\mathbf{v}_S) - \\ & - n_{A(i)}n_{S(j)}f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{S(j)}(\mathbf{v}_S)] d\mathbf{v}_S + \sum_{jlm} \int v_{AB}\sigma_r(lm|ij; v_{AB}) \times \\ & \times [n_{C(l)}n_{D(m)}f_{C(l)}(\mathbf{v}_C) f_{D(m)}(\mathbf{v}_D) - n_{A(i)}n_{B(j)}f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{B(j)}(\mathbf{v}_B)] d\mathbf{v}_B. \quad (8.60) \end{aligned}$$

Здесь символом S обозначены все компоненты, включая реагенты и продукты реакции, а также вещества, не участвующие в реакции.

Для нахождения скорости реакции dn_A/dt надо проинтегрировать уравнение (8.60) по скоростям и просуммировать по внутренним состояниям молекулы А. Функция распределения, проинтегрированная по скоростям, дает плотность частиц в заданном состоянии:

$$n_{A(i)} = \int n_A(i, \mathbf{v}_A) f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) d\mathbf{v}_A. \quad (8.61)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (8.61) исчезает при интегрировании по всем \mathbf{v}_A , поскольку при упругих столкновениях не меняется число частиц в состоянии « i ». Таким образом, изменение плотности частиц в данном i -м состоянии равно

$$\begin{aligned} \frac{dn_{A(i)}}{dt} = & \sum_{jlmS} \int \int v_{AS}\sigma'_{AS}(lm|ij; v_{AS}) [n_{A(i)}n_{S(m)}f'_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f'_{S(m)}(\mathbf{v}_S) - \\ & - n_{A(i)}n_{S(j)}f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{S(j)}(\mathbf{v}_S)] d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_S + \sum_{jlm} \int \int v_{AB}\sigma_r(lm|ij; v_{AB}) \times \\ & \times [n_{C(l)}n_{D(m)}f'_{C(l)}(\mathbf{v}_C) f'_{D(m)}(\mathbf{v}_D) - n_{A(i)}n_{B(j)}f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{B(j)}(\mathbf{v}_B)] d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \quad (8.62) \end{aligned}$$

Общая плотность частиц А находится суммированием величин по всем внутренним состояниям « i », т. е. $n_A = \sum_i n_{A(i)}$.

Выполнив суммирование по « i » в уравнении (8.62), получим уравнение для dn_A/dt , причем интеграл неупругих столкновений исчезает вследствие сохранения плотности частиц сорта А

при неупругих столкновениях. Следовательно, уравнение для скорости реакции имеет вид

$$\frac{dn_A}{dt} = \sum_{ijlm} \iint v_{AB} \sigma_r(lm|ij; v_{AB}) [n_{C(l)} n_{D(m)} f_{C(l)}(v_C) f_{D(m)}(v_D) - n_{A(i)} n_{B(j)} f_{A(i)}(v_A) f_{B(j)}(v_B)] dv_A dv_B \quad (8.63)$$

Введем молярные доли $n_{S(p)} = x_{S(p)} n_S$, получим выражение

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} = n_C n_D \sum_{ijlm} x_{C(l)} x_{D(m)} \iint v_{AB} \sigma_r(lm|ij; v_{AB}) f'_{C(l)}(v_C) \times \\ \times f'_{D(m)}(v_D) dv_A dv_B - n_A n_B \sum_{ijlm} x_{A(i)} x_{B(j)} \iint v_{AB} \sigma_r(lm|ij; v_{AB}) \times \\ \times f_{A(i)}(v_A) f_{B(j)}(v_B) dv_A dv_B. \end{aligned} \quad (8.64)$$

Сравнивая кинетическое уравнение реакции

$$\frac{dn_A}{dt} = \vec{k}_\sigma n_C n_D - \overleftarrow{k}_\sigma n_A n_B \quad (8.65)$$

с уравнением (8.64), найдем, что

$$\vec{k}_\sigma = \sum_{ijlm} x_{A(i)} x_{B(j)} \iint v_{AB} \sigma_r(lm|ij; v_{AB}) f_{A(i)}(v_A) f_{B(j)}(v_B) dv_A dv_B \quad (8.66)$$

и

$$\overleftarrow{k}_\sigma = \sum_{ijlm} x_{C(l)} x_{D(m)} \iint v_{AB} \sigma_r(lm|ij; v_{AB}) f_{C(l)}(v_C) f_{D(m)}(v_D) dv_A dv_B. \quad (8.67)$$

Для статистических констант скорости k_σ получаются выражения, эквивалентные соотношению (8.16), выведенному ранее при рассмотрении молекулярных пучков. Предложенный вывод поэтому является обоснованием уравнения (8.16) с точки зрения кинетической теории газов.

Из уравнений (8.66) и (8.67) ясно, что статистические константы скорости \vec{k}_σ и \overleftarrow{k}_σ зависят, в общем, от функций распределения реагирующих частиц и продуктов реакции по скоростям и внутренним степеням свободы и, следовательно, являются неявными функциями времени и(или) концентраций.

Глава 9

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ

§ 1. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ)

1. Адиабатическое приближение. Основная задача химической кинетики — экспериментальное определение или расчет

константы скорости реакции. Расчет может быть выполнен, если известны сечение процесса и функция распределения. Сечение реакции $\sigma_r(v, \theta)$, характеризующее динамику процесса, является результатом приближенного решения сложных задач классической или квантовой механики.

Наиболее часто пользуются *адиабатическим приближением*, когда исключается вопрос о движении электронов. В этом случае считают, что в течение реакции система находится в одном и том же электронном состоянии. Первоначально адиабатическое приближение было сформулировано для разделения движения электронов и ядер в устойчивых молекулах, что обусловило введение понятия потенциальной энергии ядер в молекулах. Затем это приближение было распространено на задачи о молекулярных столкновениях, что позволило трактовать различные элементарные процессы в терминах изображающей точки на одной поверхности потенциальной энергии (ППЭ). При дальнейшем развитии теории это приближение было применено для разделения движения не только электронов и ядер, но и различных видов ядер. В связи с этим представляется целесообразным излагать адиабатическое приближение в общем виде без конкретного указания степеней свободы частиц, к которым это приближение относится. Адиабатическое приближение, используемое при описании динамики системы, основано на разделении переменных по характерным величинам скоростей движения для различных степеней свободы.

Существуют, однако, неадиабатические реакции, в которых перегруппировка атомов между реагирующими частицами сопровождается изменением электронного состояния. В этом случае будут происходить переходы между различными ППЭ на некоторых сравнительно небольших участках конфигурационного пространства (рис. 9.1), где ППЭ сильно сближаются или пересекаются. Расчеты вероятностей таких переходов в зависимости от структуры ППЭ и характера движения ядер — задача теории неадиабатических процессов.

Общей задачей в теоретических расчетах сечения или кон-

станты скорости адиабатической или неадиабатической реакции является исследование свойств и взаимного расположения ППЭ систем реагирующих частиц.

2. Характеристика методов расчета ППЭ. Потенциальная энергия взаимодействия атомов зависит от $3M-6$ координат

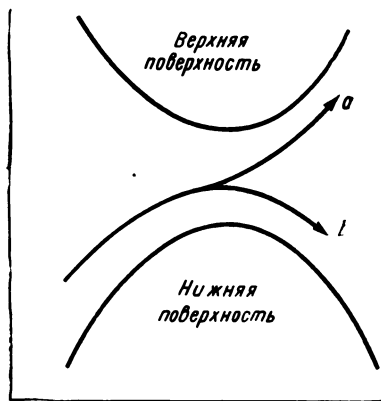


Рис. 9.1. Переходы с нижней ППЭ на верхнюю ППЭ при неадиабатических реакциях

ядер атомов (в случае линейной системы — от $3M-5$ координат), определяющих их относительное расположение, а также от электронного состояния системы в целом, которое характеризуется индексом n . С геометрической точки зрения уравнение

$$U = U_n(x_1, x_2, \dots, x_{3M-6}) \quad (9.1)$$

представляет собой уравнение некоторой многомерной поверхности, называемой обычно *поверхностью потенциальной энергии (ППЭ)*. Для трех коллинеарно расположенных атомов она представляет собой поверхность в трехмерном пространстве.

Если система состоит из атомов, способных взаимодействовать химически, то на поверхности потенциальной энергии могут существовать потенциальные ямы, отвечающие образованию химических связей и отделенные друг от друга более или менее высокими барьерами.

Методы определения ППЭ можно подразделить на три категории:

а) полуэмпирические методы, основанные на частичном использовании спектральных, кинетических и других экспериментальных данных;

б) неэмпирические методы, основанные на минимизации полной энергии системы при различных конфигурациях ядер;

в) эмпирические методы, основанные на подгонке рассчитанных величин к экспериментальным данным.

3. Полуэмпирические методы расчета ППЭ. Можно указать на два широко используемых полуэмпирических метода расчета ППЭ:

а) метод валентных связей Лондона — Эйринга — Поляни — Сато (метод ЛЭПС);

б) метод «порядок связи — энергия связи» Джонстона — Парра (метод ПСЭС).

Метод валентных связей (метод ЛЭПС). Среди полученных тем или иным способом ППЭ к настоящему времени наибольшее число было рассчитано на основе формулы Лондона, приведенной им без вывода в 1929 г. для молекулы водорода:

$$U = A + \alpha, \quad (9.2)$$

где A и α — кулоновская и обменная части (интегралы) полной энергии системы соответственно. В строгом решении метода валентных связей в качестве потенциальной энергии рассматривалось выражение Гайтлера — Лондона:

$$U_{\pm} = \frac{A \pm \alpha}{1 \pm \Delta^2}, \quad (9.3)$$

где Δ^2 — интеграл неортогональности (перекрывания).

Предположим, что три атома X , Y и Z , расположенные произвольно (рис. 9.2) и обладающие каждый одним s -электроном, участвуют в реакции

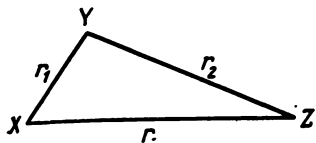
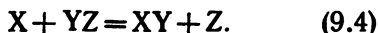


Рис. 9.2. Система трех атомов

Если r_2 и r_3 достаточно велики, т. е. атом Z удален на значительное расстояние, то потенциальная энергия системы становится равной потенциальной энергии молекулы XY , т. е.

$$U_{XY} = A + \alpha.$$

Аналогично, если X и Y находятся на значительном расстоянии, можно написать соответственно

$$U_{YZ} = B + \beta,$$

$$U_{XZ} = C + \gamma.$$

Если пренебречь интегралами перекрывания и двойного обмена, то при заданных расстояниях между атомами потенциальная энергия системы из трех атомов X , Y и Z (по отношению к энергии разделенных атомов) может быть записана по формуле Лондона:

$$U = U_{XYZ} = Q - \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \right\}^{1/2}, \quad (9.5)$$

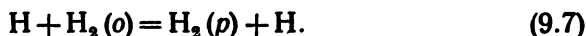
где $Q = A + B + C$ — сумма кулоновских энергий (двухатомных кулоновских интегралов).

Первую успешную попытку расчета потенциальной энергии молекулы H_2 методом валентных связей выполнил Сугиура (рис. 9.3). Его расчеты показали, что минимум кривой потенциальной энергии соответствует значениям $r_e = 0,80 \text{ \AA}$ и $U_{\text{мин}} = -309,6 \text{ кДж/моль}$. Эксперимент дает $r_e = 0,74 \text{ \AA}$ и $U_{\text{мин}} = -457,7 \text{ кДж/моль}$. Из рис. 9.3 видно, что кулоновская энергия при $r \approx r_e$ составляет лишь малую долю энергии связи молекулы водорода. Поэтому можно считать, что связь двух атомов водорода в значительной степени обусловлена так называемой обменной или резонансной энергией. Доля кулоновской энергии зависит от расстояния между ядрами. На рис. 9.4 изображена зависимость величины

$$\rho = \frac{A}{A + \alpha} \quad (9.6)$$

от межатомного расстояния; при $r \approx r_e$ $\rho \approx 0,10 - 0,15$.

Для трехатомной системы первую попытку построения ЛПЭ сделали Эйринг и Поляни, рассмотревшие относительно простую реакцию орто-пара-превращения водорода под действием атомного водорода:



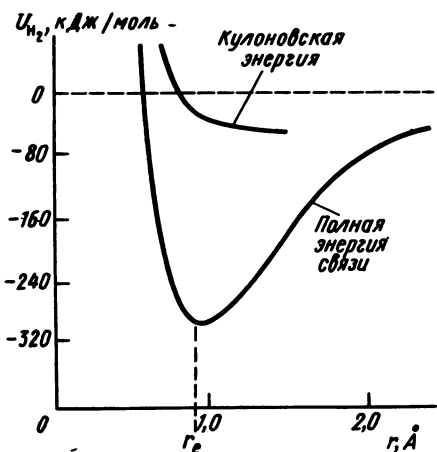


Рис. 9.3. Энергия H_2 в синглетном состоянии $^1\Sigma_g^+$

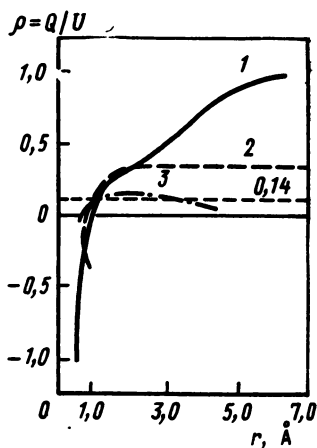


Рис. 9.4. Доля кулоновской энергии в молекуле H_2 : 1 — Кушни и Гершбах, 2 — Сато, 3 — Гиршфельдер и Линнет, использовавшие интегралы Гайтлера — Лондона — Сугиуры

Они не вычисляли полной энергии молекулы, как делал это Сугиура, а определили ее из спектроскопических данных. Для этой цели они воспользовались формулой Морзе, которая дает зависимость энергии связи двухатомной молекулы от расстояния между атомами, когда энергия разъединенных атомов принимается равной нулю:

$$U = D_e \{ \exp[-2\beta(r-r_e)] - 2 \exp[-\beta(r-r_e)] \}. \quad (9.8)$$

В этой формуле D_e — энергия диссоциации плюс нулевая энергия (см^{-1}), или глубина потенциальной ямы;

$$\beta = \omega_e \left(\frac{2\pi^2\mu c}{D_e h} \right)^{1/2}, \quad (9.9)$$

где ω_e — основная частота колебаний (см^{-1}); μ — приведенная масса молекулы.

Если имеются все необходимые данные для трех молекул XY, YZ и XZ, то величины $A + \alpha$, $B + \beta$ и $C + \gamma$ можно определить для всех частных значений r_1 , r_2 и r_3 при помощи уравнения (9.8). Предполагая, что кулоновская энергия составляет некоторую постоянную долю полной энергии, можно получить каждую из величин A , B , C , α , β , γ ; после этого при заданных значениях r_1 и r_2 вычислить потенциальную энергию системы и построить поверхность потенциальной энергии системы. На рис. 9.5 приведена типичная поверхность потенциальной энергии (точнее, ее сечение) для реакции между тремя атомами (водорода). На рисунке видны две долины, каждая из которых параллельна одной из осей, причем эти долины разделены сед-

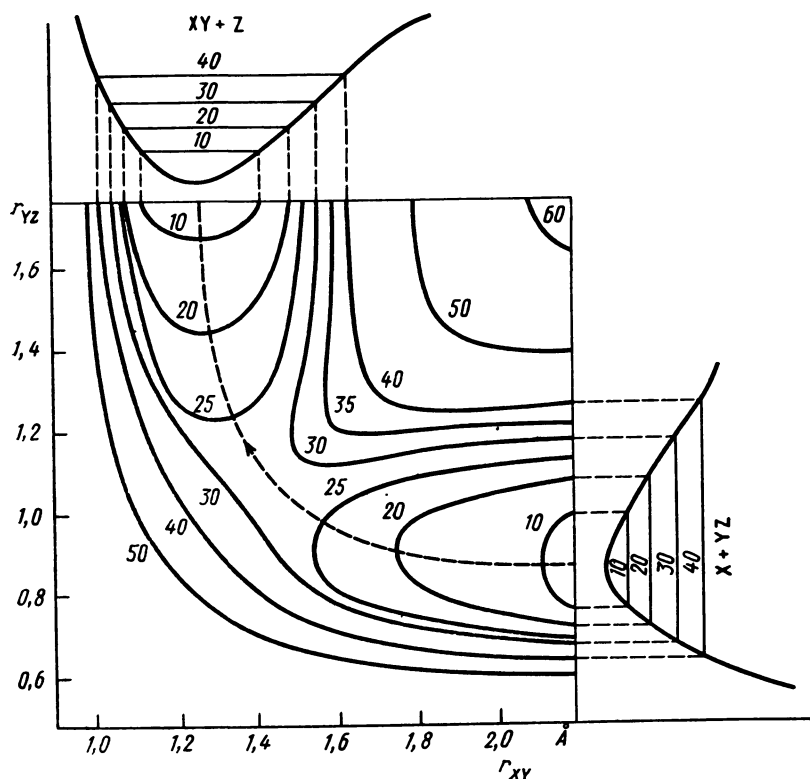


Рис. 9.5. Поверхность потенциальной энергии для реакции между атомом X и молекулой YZ (числа даны в кДж/моль)

ловидным перевалом. На вершине перевала имеется небольшое углубление (впадина), отделенное от каждой долины небольшим барьером (рис. 9.6).

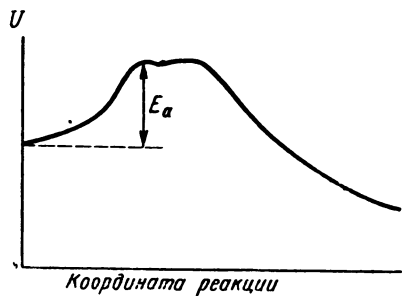


Рис. 9.6. Профиль пути реакции: E_a — классическая энергия активации

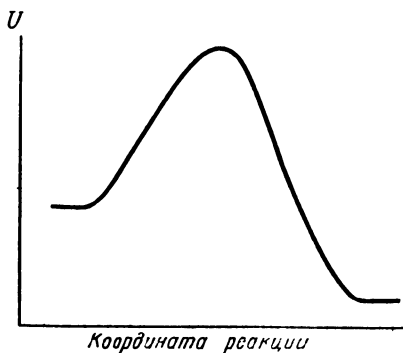


Рис. 9.7. Профиль потенциальной энергии реакции

Рассматривая путь реакции, можно определить относительное расположение атомов в течение реакции. С учетом нулевых энергий профиль потенциальной энергии по пути реакции будет иметь вид, аналогичный кривой на рис. 9.7.

Поскольку неэмпирические методы расчета ни в одном случае не приводили к углублению на вершине барьера, Сато усовершенствовал метод Лондона — Эйринга — Поляни, учтя кривую отталкивания триплетного состояния ${}^3\Sigma^+$ для молекулы водорода. Для ее описания он ввел «антиморзевскую» функцию

$$U_3 = \frac{1}{2} D_e \{ \exp[-2\beta(r-r_e)] + 2 \exp[-\beta(r-r_e)] \}, \quad (9.10)$$

которая впоследствии стала называться функцией Сато.

На рис. 9.8 изображены функции Морзе и Сато. Одновременно Сато предложил для системы, состоящей из трех одинаковых атомов (например, для H_3), учитывать интегралы перекрывания ($k = \Delta^2$) при определении кулоновского и обменного интегралов:

$$A + \alpha = (1 + k) U_1, \quad (9.11)$$

и

$$A - \alpha = (1 - k) U_3,$$

где U_1 вычислялась по формуле (9.8). Сато варьировал зна-

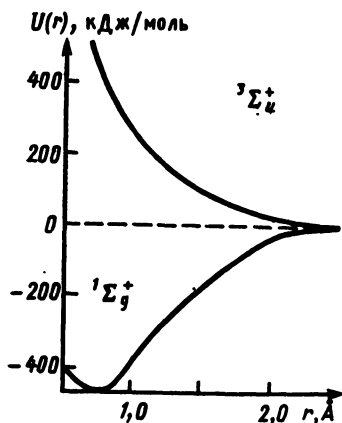


Рис. 9.8. Кривые морзевской (${}^1\Sigma_g^+$) и антиморзевской (сатовской) (${}^3\Sigma_u^+$) функций молекул водорода

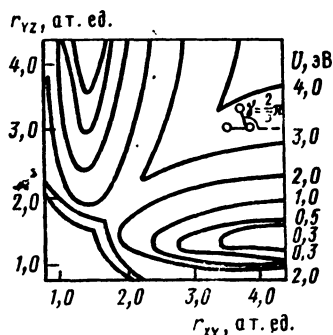


Рис. 9.9. Профиль ППЭ системы $\text{H} + \text{H}_2$ при угле $\gamma = 2/3 \pi$

чения k в пределах от 0,0 до 0,20 и ни в одном случае не получил углубления на вершине барьера. Значение k подбиралось таким образом, чтобы было совпадение теоретической и экспериментальной энергий активации.

Метод ЛЭПС приводит к узким барьерам, что завышает роль туннельных переходов в реакции $\text{H} + \text{H}_2$. Поэтому Портер и Карплус решили усовершенствовать этот метод. С этой целью они разложили кулоновский интеграл на три двухатомных интеграла, учитывая влияние двойного обменного интеграла. В простые и двойные обменные интегралы были введены поправки на трёхатомные взаимодействия. Наконец, для антиморзевской функции Сато получили выражение

$$U_3 = - \frac{C_2 - (C_2^2 - C_1 C_3)^{1/2}}{C_1}, \quad (9.12)$$

где C_1 , C_2 и C_3 — сложные функции от кулоновского, простых и двойных обменных интегралов.

Для системы $\text{H} + \text{H}_2$ были построены потенциальные поверхности при различных углах γ ($\text{H}-\text{H}-\text{H}$). Для значений γ , равных 0 , $\pi/4$ и $\pi/2$, получились контурные карты, подобные изображенной на рис. 9.5. В то же время для угла $\gamma = 2/3 \pi$ на линии $r_{\text{HX}} = r_{\text{YZ}}$ появляются изломы потенциала (каспы), отвечающие конфигурации равностороннего треугольника (рис. 9.9). При этом потенциальный барьер становится более узким, возрастает по величине и имеет излом в максимуме (рис. 9.10).

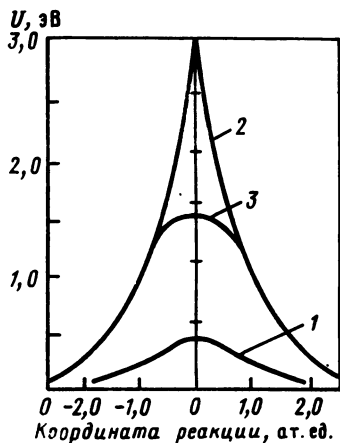


Рис. 9.10. Вид потенциального барьера при различных углах γ : 1 — $\gamma = 0$; 2 — $\gamma = 2/3 \pi$; 3 — $\gamma = 3/4 \pi$

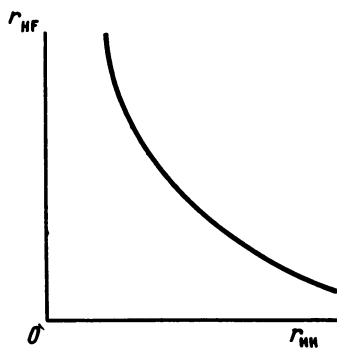


Рис. 9.11. Путь реакции $\text{F} + \text{H}_2 = \text{HF} + \text{H}$ (по Джонстону и Парру)

Несколько иной подход к расчету ППЭ системы H_3 выбрали Кэшн и Гершбах. Они использовали формулу ЛЭПС [уравнения (9.5) и (9.11)], однако для определения величин U_1 и U_3 применили наиболее точные потенциальные кривые молекулы H_2 . В результате полученное ими значение энергии активации

реакции $\text{H} + \text{H}_2$ ($E_a = 40,58$ кДж/моль) практически совпало с экспериментальной величиной.

Для линейного комплекса реакции $\text{H} + \text{H}_2$ они сравнили получающуюся зависимость ρ от r с найденной Сугиурой и Сато. Как видно из рис. 9.4, лишь при значении $r = 0,96 \text{ \AA}$, отвечающем длине связи активированного комплекса, значения ρ во всех трех случаях практически совпадают. Однако при больших расстояниях, когда $\rho(r)$ приближается к единице, ни кривая Сугиуры, ни кривая Сато не достигают правильного предела.

Метод «порядок связи — энергия связи» (метод ПСЭС). Для оценки параметров переходного состояния (активированного комплекса) Джонстоном и Парром был предложен метод, основанный на эмпирических соотношениях между молекулярными параметрами. В этом методе широко используется понятие порядка (кратности) связи между двумя атомами, изменяющегося в ходе реакции. Ранее Полингом было установлено эмпирическое соотношение, связывающее порядок связи n в стабильных молекулах с равновесным расстоянием:

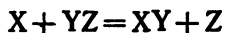
$$r_e = r_s - 0,26 \ln n, \quad (9.13)$$

где r_s — длина простой связи, для которой $n = 1$.

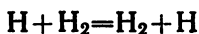
В методе ПСЭС предполагается, что соотношение (9.13) остается справедливым и при отсутствии равновесия, т. е.

$$r = r_s - 0,26 \ln n. \quad (9.13a)$$

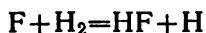
Для реакции



при $\text{Y} = \text{H}$ энергии связей $\text{X}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{Z}$, как правило, намного превышают экспериментальную энергию активации E_A . Так, энергии диссоциации H_2 и HF равны 457,7 и 587,8 кДж/моль соответственно, тогда как значения опытных энергий активации



и



равны соответственно 41,8 и 8,4 кДж/моль.

Поскольку $E_A \ll D_e$, то, по-видимому, в реакции



связь HZ разрывается за счет образования новой связи. Начальный порядок связи $\text{H}-\text{Z}$ в реагенте равен 1, конечный порядок связи $\text{X}-\text{H}$ в продукте также равен 1. Поскольку начальный и конечный порядки связи равны и в ходе реакции существует сильная корреляция между разрываемой и образующейся связями, Джонстон и Парр сделали предположение,

что путь реакции совпадает с линией постоянства порядка связи. Другими словами, в любой момент времени вдоль пути реакции выполняется равенство

$$n + m = 1, \quad (9.15)$$

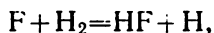
где m — порядок связи в молекуле ХН. Применяя уравнение (9.13а) для молекул исходных веществ и продуктов реакции, можно записать

$$r_{\text{HZ}} = r_{0,\text{HZ}} - 0,26 \ln n, \quad r_{\text{XH}} = r_{0,\text{XH}} - 0,26 \ln m. \quad (9.16)$$

Соотношения (9.15) и (9.16) позволяют вычислить путь рассмотренной реакции, т. е. зависимость r_{XH} от произвольно выбранных значений r_{HZ} при изменении n от 0 до 1:

$$r_{\text{XH}} = r_{0,\text{XH}} - 0,26 \ln [1 - \exp(r_{0,\text{HZ}} - r_{\text{HZ}})/0,26]. \quad (9.17)$$

На рис. 9.11 изображен путь реакции



построенный на основе формулы (9.17) и значений $r_{0,\text{HF}} = 0,92 \text{ \AA}$ и $r_{0,\text{H}_2} = 0,74 \text{ \AA}$. Путь реакции хорошо совпал с данными неэмпирических расчетов Бендера и Пирсона.

Для определения потенциальной энергии вдоль пути реакции используется эмпирическая закономерность, установленная Джонстоном и Парром, между энергиями кратной (D) и простой (D_s) связей

$$D = D_s n^p, \quad (9.18)$$

где p — так называемый индекс порядка связи.

На рис. 9.12 приведена зависимость $\ln D$ от n для различных двойных связей. Выражение (9.18) можно объединить с соотношением (9.13а) и представить в виде

$$\ln(D/D_s) = p(r_s - r)/0,26. \quad (9.18a)$$

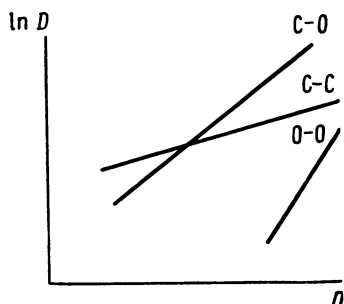


Рис. 9.12. Зависимость $\ln D$ от n для различных двойных связей

Заменяя D на U , можно использовать эту формулу для расчета потенциальной энергии системы ХНЗ. С этой целью необходимо сначала определить значение p в молекулах ХН и НЗ. Поскольку порядок связи атома водорода в молекулах равен единице, то это дает только одну точку в уравнении (9.18) и не позволяет определить параметр p . Для его определения в качестве второй точки используют параметры двухатомных комплексов АВ

(А, В = He, Ne, ..., Xe), описываемые потенциалами типа Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4D_s \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (9.19)$$

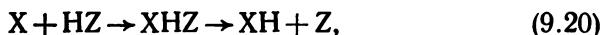
Если атомы принадлежат одному периоду таблицы Менделеева, то связи имеют один и тот же индекс p (H_2 и $He-He$, HBr и $He-Kr$ и т. д.). В этом случае индекс p можно определить по формуле

$$p = 0,26 \ln (D_s/D_e)/(r_e - r_s),$$

где D_e и r_e — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние комплекса АВ, вычисленное по параметрам потенциала Леннард-Джонса. Соотношение между r_e и σ устанавливается формулой $r_e = 2^{1/6} \sigma$.

Теперь формула (9.18) с известными значениями D_s (457,7 кДж/моль), r_s (0,74 А) и p ($p_{H_2} = 1,041$) позволяет проследить за изменением энергии связи $U(D)$ вдоль пути реакции по изменению порядка связи n . Эта корреляция порядка и энергии связи и дала название методу «порядок связи — энергия связи».

Потенциальная энергия системы из трех атомов вдоль пути реакции



отсчитанная от уровня стабильной молекулы HZ , представляется формулой

$$U_{XHZ} = D_{HZ} - U_{HZ} - U_{XH} + U_3, \quad (9.21)$$

где U_{HZ} и U_{XH} — энергии разрываемой и образующейся связей; U_3 — энергия триплетного отталкивания между крайними атомами X и Z .

С учетом соотношения (9.18) формулу (9.21) можно записать в следующем виде:

$$U_{XHZ} = D_{HZ} (1 - n^p) - D_{XH} m^q + U_3, \quad (9.22)$$

где D_{HZ} и D_{XH} — энергии связей HZ и XH в стабильном состоянии; p и q — индексы порядков связей в этих молекулах.

Для описания триплетного состояния используется антиморзевская функция Сато (9.11), которую можно переписать в виде

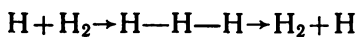
$$U_3 = D_{XZ} e^{-\beta(r-r_e)} \left[1 + \frac{1}{2} e^{-\beta(r-r_e)} \right]. \quad (9.23)$$

Поскольку обычно $\exp[-\beta(r-r_e)] \ll 1$, уравнение (9.23) упрощается:

$$U_3 = D_{XZ} e^{-\beta(r-r_e)} = D_{XZ} B (mn)^\gamma, \quad (9.23a)$$

где $\gamma = 0,26\beta$; $B = \exp(-\beta\Delta r_e)$; $\Delta r_e = r_{e,HX} + r_{e,HZ} - r_{e,XZ}$.

Учитывая уравнение (9.23), соотношение (9.15) и условие $p=q$, запишем для реакции



формулу (9.22) в виде

$$U_{\text{HNN}} = D_{\text{H}} [1 - n^p - (1 - n)^p + Bn^\nu (1 - n)^\nu]. \quad (9.24)$$

Энергия активации, соответствующая максимальному значению вдоль пути реакции, может быть определена из условия

$$\frac{\partial U_{\text{HNN}}}{\partial n} = 0. \quad (9.24a)$$

Для реакции $\text{H} + \text{H}_2$ это выполняется при $n=0,5$.

Подставляя в уравнение (9.24) соответствующие данные для указанной реакции: $D_{\text{H}}=457,7$ кДж/моль; $n=0,5$; $p=1,041$; $\beta=1,94 \text{ \AA}^{-1}$; $\Delta r_e=0,74 \text{ \AA}$ и $\gamma=0,26 \cdot 1,94 \text{ \AA}^{-1}$, получим значение энергии активации реакции, равное $U_{\text{HNN}}=E_0=39,87$ кДж/моль. При 1000 К эта величина соответствует аррениусовской энергии активации: $E_A=E_0-1/2 RT=39,87-4,14=35,73$ кДж/моль. Вычисленное значение E_A довольно хорошо совпало с величиной, определенной в эксперименте (35,61 кДж/моль).

Заметим в заключение, что если полуэмпирический метод ЛЭПС позволяет получить в известном приближении полную поверхность потенциальной энергии, то метод ЦЭС дает только узкий канал вдоль пути реакций определенного класса.

4. Общие принципы неэмпирических методов расчета ППЭ.

При неэмпирических методах расчета ППЭ приходится сталкиваться с целым рядом трудностей. Так, большое число атомов, участвующих в реакции, приводит к необходимости вычисления сложных многоцентровых интегралов и к многомерности ППЭ, что обуславливает резкий рост объема вычислений. В то же время предъявляются высокие требования к точности расчетов, поскольку при большой полной электронной энергии системы (порядка 10^4-10^5 кДж/моль) небольшая относительная ошибка при определении высоты барьера (порядка 1 кДж/моль) может резко изменить вычисленную константу скорости реакции при комнатной температуре на несколько порядков.

Задача неэмпирического расчета ставится следующим образом. Необходимо получить решение уравнения Шредингера

$$H\Psi_n = U_n\Psi_n \quad (9.25)$$

с электронным гамильтонианом вида (в атомных единицах)

$$H_{\text{эл}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i\alpha}^{NM} \frac{z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^M \frac{z_\alpha z_\beta}{R_{\alpha\beta}}. \quad (9.26)$$

Здесь первая сумма — кинетическая энергия N электронов; вторая — энергия взаимодействия N электронов с M ядрами

с зарядами z_α ; третья — энергия электрон-электронного взаимодействия; четвертая — энергия взаимодействия ядер между собой; ∇_i^2 — оператор Лапласа, равный

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}.$$

Решение уравнения (9.25) дает энергию системы как функцию координат ядер

$$U \equiv U(\mathbf{R}) \equiv U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (9.27)$$

и полную электронную функцию

$$\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (9.28)$$

Для решения уравнения (9.25) используется вариационный метод, состоящий в отыскании минимума выражения

$$U = \int \Psi^* H_{э\lambda} \Psi d\tau, \quad (9.29)$$

дающего верхнюю границу для точной ППЭ. Здесь $d\tau$ — элемент объема конфигурационного пространства; Ψ — варьируемая функция, которая ищется обычно в виде ряда

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \lambda), \quad (9.30)$$

в котором c_n — коэффициенты разложения (весовые коэффициенты), Ψ_n — варьируемые функции и λ — набор варьируемых параметров.

Чем больше членов включает разложение (9.30), тем большую гибкость имеет функция Ψ и тем ближе можно подойти к точному решению. В свою очередь Ψ_n можно выбирать в виде антисимметризованных произведений атомных волновых функций (метод валентных связей) либо в виде так называемых слэтеровских детерминантов из делокализованных молекулярных орбиталей (метод молекулярных орбиталей). Большинство неэмпирических расчетов выполнено методом молекулярных орбиталей.

Делокализованные молекулярные орбитали задаются обычно в виде линейной комбинации атомных орбиталей (метод МО ЛКАО), т. е.

$$\Phi_k = \sum c_{ki} \phi_i, \quad (9.31)$$

где Φ_k — молекулярная и ϕ_i — атомная орбитали. Минимальное число атомных орбиталей (АО) базисного набора дает минимальный базис, однако для большей гибкости варьируемой функции и понижения энергии U_n используют более сложные базисы. Базисными функциями часто могут служить экспоненциальные функции или слэтеровские орбитали

$$\varphi \simeq \exp(-\lambda r_\alpha), \quad (9.32)$$

локализованные на ядре α . Эти функции приводят к труднос-

тям при расчете многоцентровых интегралов. Использование в качестве базисных функций гауссовых орбиталей

$$\varphi \sim \exp(-\lambda r_{\alpha}^2) \quad (9.33)$$

позволяет преобразовывать многоцентровые двухэлектронные интегралы в двухцентровые. Часто употребляют сгруппированные гауссовы функции.

Процедура неэмпирических расчетов усовершенствована в рамках многоконфигурационного метода самосогласованного поля (метод МК ССП) и при соответствующих затратах времени дает возможность рассчитать ППЭ, приближающуюся к точной. В этом случае неэмпирическая ППЭ служит своеобразным эталоном для проверки и уточнения результатов полупирических расчетов. Однако существует немного систем, для которых ошибка неэмпирического расчета не превышает нескольких кДж/моль при энергиях активации в несколько десятков кДж/моль. Одной из таких ранее изученных систем разными авторами является трехэлектронная система H_3 .

Задача неэмпирического расчета ППЭ системы H_3 обычно осуществляется в два этапа. Сначала рассчитывают электронную энергию атомов в некотором дискретном наборе точек конфигурационного пространства. Затем этот дискретный набор интерполируется некоторой гладкой функцией с подгоночными параметрами.

Наиболее точно такой расчет проведен в работах Сигбана, Лиу, Трулара и Горовица (ППЭ *SLTH*). В качестве базиса авторами были выбраны 8 волновых функций конфигурационного взаимодействия (симметрия ${}^2\Sigma^+$) в виде

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= 1\sigma^2 2\sigma, & \Phi_5 &= 1\sigma^2 3\sigma, \\ \Phi_2 &= 1\sigma 2\sigma^2, & \Phi_6 &= 2\sigma^2 3\sigma, \\ \Phi_3 &= 1\sigma 3\sigma^2, & \Phi_7 &= (1\sigma 2\sigma, {}^3\Sigma^+) 3\sigma, \\ \Phi_4 &= 2\sigma 3\sigma^2, & \Phi_8 &= (1\sigma 2\sigma, {}^1\Sigma^+) 3\sigma. \end{aligned} \quad (9.34)$$

Для минимизации полной энергии системы была предложена следующая функция:

$$\Psi(1\sigma, 2\sigma, 3\sigma) = \sum_{i=1}^8 c_i \Phi_i(1\sigma, 2\sigma, 3\sigma), \quad (9.35)$$

в которой коэффициенты c_i подлежат определению вариационным методом.

Авторы приводят аналитический вид функции (U), описывающей ППЭ:

$$\begin{aligned} U(r_{XY}, r_{YZ}) &= -1,5 + [U_{H_1}(r_{XY}) + 1] + [U_{H_1}(r_{YZ}) + 1] + \\ &+ \exp[-\gamma(r_{XY} + r_{YZ})] \sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^{k/2} c_{k-j,j} (r_{XY}^k r_{YZ}^j + r_{XY}^j r_{YZ}^k). \end{aligned} \quad (9.36)$$

Эта функция обладает симметрией по отношению к r_{XY} и r_{YZ}

$$U(r_{XY}, r_{YZ}) = U(r_{YZ}, r_{XY}) \quad (9.37)$$

и удовлетворяет условию

$$U(r_{XY}, \infty) = -0,5 + U_{H_2}(r_{XY}) \quad (\text{эВ}), \quad (9.38)$$

где $U_{H_2}(r_{XY})$ задается в виде

$$U_{H_2}(r_{XY}) = -1 + \exp(-\alpha r_{XY}) \sum_{i=0}^n a_i r_{XY}^i \quad (n=8). \quad (9.39)$$

С помощью функции (9.36) авторы определили геометрию точки перевала, классическую энергию активации, силовые постоянные (A_s , A_b и A_a), путь реакции и энергетический профиль реакции по этому пути.

Для нахождения координаты точки перевала ($r^\ddagger = r_{XY} = r_{YZ}$) учитывалась точка экстремума:

$$\frac{\partial}{\partial r} \{U(r_{XY}, r_{YZ})_{r=r^\ddagger}\} = 0. \quad (9.40)$$

Расчеты выполнены как для коллинеарного ($\gamma=0$), так и для неколлинеарного путей реакции $H+H_2$.

ППЭ *SLTH* имеет довольно сложное аналитическое выражение, поэтому в динамических расчетах реакции $H+H_2$ чаще используют ППЭ, построенную на основе работ Шавитта, Стивенса, Минна, Карплуса, Трулара и Куппермана (ППЭ *SSMK-TK*).

В работах этих авторов был использован вариационный метод для минимизации энергии трехатомной системы H_3 . С этой целью волновая функция системы представлялась в виде ряда:

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n.$$

В свою очередь, волновые функции конфигурационного взаимодействия Ψ_n записаны в виде слэтеровских детерминантов. Последние построены из одноэлектронных экспоненциальных функций, центрированных на ядрах системы. Расчеты проводились с оптимизированными базисными наборами этих функций, включавшими либо 6 орбиталей ($1s$, $1s'$) на каждом из ядер, либо 15 орбиталей ($1s$, $1s'$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$).

Базисные орбитали, используемые для построения Ψ_n , представляли собой определенным образом симметризованные линейные комбинации атомных орбиталей вида

$$\begin{aligned} \varphi_{1s}(H) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} a^{3/2} e^{-ar}; \\ \varphi_{2p_z}(H) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a^{5/2} e^{-ar/2} \cos \theta; \\ \varphi_{2p_x}(H) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a^{5/2} e^{-ar/2} \sin \theta \cos \varphi; \\ \varphi_{2p_y}(H) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a^{5/2} e^{-ar/2} \sin \theta \sin \varphi. \end{aligned} \quad (9.41)$$

Для того чтобы определить высоту барьера ППЭ системы H_3 , потребовалось провести аналогичные расчеты для молекулы H_2 (с 4 орбитальными и 10 орбитальными наборами). Эти расчеты выполнены для согласования потенциальных энергий H_2 и H_3 .

В литературе обычно для сравнения точности различных расчетов ППЭ используют поведение ППЭ вблизи точки перевала, отвечающей коллинеарной симметричной конфигурации ($r^\ddagger = r_{XY} = r_{YZ}$, $\theta = \pi$). Небольшие отклонения от точки перевала удобно задавать в нормальных координатах активированного комплекса (переходного состояния):

$$q_s = \frac{1}{2} (r_{XY} + r_{YZ} - 2r^\ddagger) \quad (\text{симметричное колебание}),$$

$$q_b = \frac{1}{2} (\pi - \theta) r^\ddagger \quad (\text{деформационное колебание})$$

и

$$q_a = \frac{1}{2} (r_{XY} - r_{YZ}) \quad (\text{движение вдоль координаты реакции}).$$

Тогда ППЭ системы H_3 вблизи перевала приобретает вид

$$U = E^\ddagger + \frac{1}{2} (A_s q_s^2 + A_b q_b^2 + A_a q_a^2). \quad (9.42)$$

Здесь A_s и A_b — силовые постоянные, которые характеризуют ширину долины перевала, соединяющей области реагентов и продуктов: чем меньше A_s и A_b , тем шире долина. Постоянная A_a ($A_a < 0$) является характеристикой ширины барьера вдоль пути реакции: чем больше A_a , тем уже барьер.

Таблица 9.1

| Параметры | Методы | | | |
|-------------------------|----------------|-----------|-------------------|-----------------|
| | неэмпирические | | полуэмпирические | |
| | SLTH | SSMK — TK | ЛЭПС ¹ | ПК ² |
| E^\ddagger , кДж/моль | 41,00 | 40,92 | 40,58 | 38,20 |
| r^\ddagger , Å | 0,93 | 0,93 | 0,94 | 0,90 |
| A_s , ат. ед. | 0,32 | 0,31 | 0,33 | 0,36 |
| A_b , ат. ед. | 0,021 | 0,024 | 0,028 | 0,024 |
| A_a , ат. ед. | -0,058 | -0,061 | -0,137 | -0,124 |

¹ Расчеты Кэшна и Гершбаха.

² Метод Портера — Карплуса.

В табл. 9.1 приведены параметры барьера, вычисленные различными неэмпирическими и полуэмпирическими методами.

Как видно из таблицы, полуэмпирические методы ЛЭПС и ПК дают более низкий (ПК ~ на 3 кДж/моль) и более узкий потенциальный барьер. Поэтому динамические расчеты, основанные на полуэмпирических ППЭ, будут приводить к завышенным константам скорости реакций.

В последнее десятилетие неэмпирические (*ab initio*) расчеты ППЭ выполнены и для многоэлектронных систем, таких как $O+H_2$, $C+H_2$, $H+NaI_2$ и т. п. В расчетах используются достаточно сложные наборы базисов АО и эффективные методы учета электронной корреляции.

Такие расчеты обычно приводят к хорошему согласию вычисленных энергий активации и основанных на этих расчетах констант скорости реакций с опытными величинами.

5. Роль симметрии системы в кинетике реакций. В химической кинетике при различных превращениях, наряду с законами сохранения массы и энергии, большую роль играют законы (правила) сохранения суммарного спина состояния, углового момента и орбитальной симметрии. Запрещение по одному из этих правил приводит к резкому повышению энергии активации реакции. Запреты по спину и угловому моменту (правила Вигнера—Витмера) применимы к ограниченному числу в основном фотохимических реакций.

Для большинства термических реакций действуют только запреты, связанные с нарушением *правила Вудворда—Хоффмана*, касающегося необходимости сохранения орбитальной симметрии системы.

Согласно этому правилу, реакция считается разрешенной, если занятые орбитали реагентов одинаковы по симметрии с занятыми орбиталями продуктов реакции. Если же одна или несколько занятых орбиталей реагентов согласуются с незанятыми орбиталями продуктов реакции, то реакция становится запрещенной по симметрии и может происходить либо с высокой энергией активации, либо по другому разрешенному механизму, часто через возбужденные состояния реагентов.

При анализе сохранения орбитальной симметрии часто пользуются корреляционными диаграммами орбиталей и электронных состояний реагентов и продуктов реакции. С этой целью на рисунке схематически изображают зависимость энергии орбиталей или энергии состояний при переходе от реагентов к продуктам реакции.

На рис. 9.13, 9.14 изображены такие диаграммы для реакции образования циклобутана из двух молекул этилена.

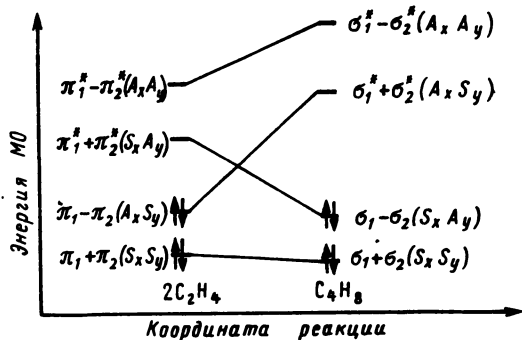


Рис. 9.13. Диаграмма молекулярных орбиталей (МО) для реакции $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$ (S_x, S_y — симметричные, A_x, A_y — антисимметричные молекулярные орбитали относительно плоскостей i, x и y)

На рис. 9.13 прямыми линиями соединены молекулярные орбитали одинаковой симметрии. Из схемы видно, что заполненная (связывающая) орбиталь ($\pi_1-\pi_2$) системы реагентов симметрии $A_x S_y$ превращается (коррелирует) в незаполненную (разрыхляющую) орбиталь ($\sigma_1^* + \sigma_2^*$) продукта (C_4H_8) той же симметрии. Чтобы системе реагентов перейти в продукты реакции, надо преодолеть высокий энергетический барьер, поскольку реакция в основном состоянии запрещена по симметрии. Однако реакция протекает легко, с высокими скоростями, если одна из молекул этилена переходит в возбужденное состояние, например, при фотовозбуждении, когда один из ее электронов перейдет на нижнюю разрыхляющую орбиталь $S_x A_y$.

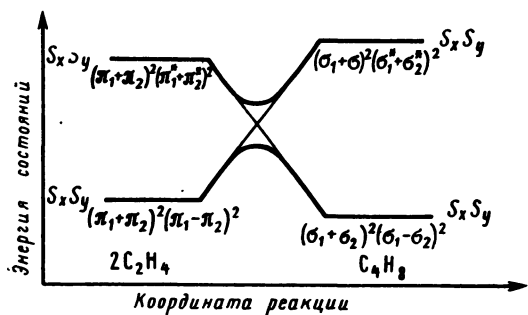
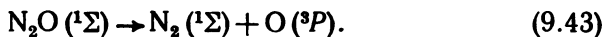
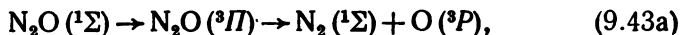


Рис. 9.14. Диаграмма состояний для реакции $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$

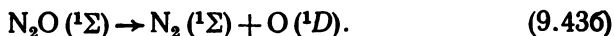
На корреляционной диаграмме состояний системы (см. рис. 9.14) энергетические уровни заполненных и незаполненных орбиталей пересекаются, благодаря чему точку пересечения можно использовать для приближенной оценки энергии активации реакции. Попробуем теперь определить энергию активации реакции, запрещенной по симметрии, на примере реакции разложения молекулы N_2O :



В основном состоянии разрыв связей $N-O$ и $N-N$ не осуществляется из-за запретов по спину и орбитальной симметрии. Переход N_2O в продукты может произойти или при предварительном возбуждении $N_2O(^1\Sigma)$ в состояние $N_2O(^3\Pi)$:



или при достаточно высоких температурах ($T > 1100$ K), когда в качестве продуктов реакции образуются возбужденные атомы кислорода:



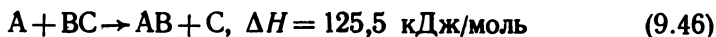
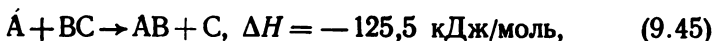
Оба эти перехода разрешены по спину и по симметрии. Энергия активации реакций, запрещенных по симметрии, получается обычно из корреляционных диаграмм состояний в виде отношения

$$E_a = \frac{e_i}{e_i + e_f} (e_f + \Delta H), \quad (9.44)$$

где ϵ_i и ϵ_f — энергии возбуждения исходных молекул и продуктов реакции соответственно; ΔH — тепловой эффект реакции. Для реакции (9.43) $\Delta H=168$, $\epsilon_i=390$ и $\epsilon_f=193$ кДж/моль, так что вычисленное значение энергии активации оказывается равным $E_a=252$ кДж/моль. Это значение хорошо согласуется с экспериментальной величиной $E_A=250$ кДж/моль.

6. Распределение энергии среди продуктов обменной реакции типа $A+BC \rightarrow AB+C$. Дж. Поляни с сотрудниками детально изучил распределение энергии среди продуктов реакции в зависимости от теплового эффекта реакции (экзотермическая или эндотермическая реакция) и соответственно этому от колебательного и вращательного возбуждения молекул. Было изучено также влияние масс реагирующих частиц.

В качестве модельных были выбраны коллинеарные реакции



с одинаковой высотой барьера ($E_a=29,3$ кДж/моль) и равными массами атомов А, В и С.

Анализ расчетов показал, что в экзотермической реакции (9.45), рис. 9.15, а, барьер располагается в долине реагентов

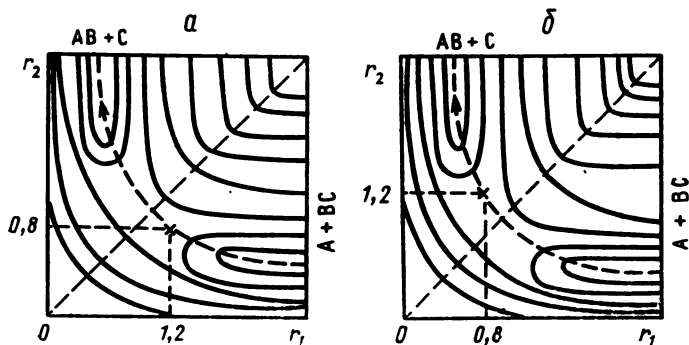


Рис. 9.15. Положение потенциального барьера: а — в экзотермической, б — в эндотермической реакции

(ППЭ—I, $r_1=1,20 \text{ \AA}$ и $r_2=0,80 \text{ \AA}$). В эндотермической реакции (9.46), рис. 9.15, б, барьер сдвигается в долину продуктов реакции (ППЭ—II, $r_1=0,80 \text{ \AA}$ и $r_2=1,20 \text{ \AA}$). При расчетах начальное расстояние r_1 считалось равным 6 \AA ; реакция считалась законченной, когда расстояние r_2 достигало значения 6 \AA .

Было установлено что сечение σ_r экзотермической реакции растет больше с увеличением поступательной энергии реагентов, чем с ростом колебательной энергии связи. В то же время сечение эндотермической реакции увеличивается больше с ростом колебательной энергии связи BC при атаке молекулы BC атомом А.

На каждой из поверхностей (ППЭ-I и ППЭ-II) авторы изучили по два экстремальных случая.

1. Взаимодействие легкого атома ($L = 1$ ат.ед.) с тяжелой молекулой NH ($N=80$ ат.ед.).

2. Взаимодействие тяжелого атома H ($H=80$ ат.ед.) с молекулой NL . В случае (1) легкий атом A приблизится к молекуле BC прежде чем она диссоциирует; отталкивание $\text{B} \dots \text{C}$ осуществляется благодаря сближению атомов A и B . В случае (2) атомы A и B приближаются один к другому медленно, так что перераспределение атомов в реакции происходит в то время, когда достигнуто отталкивание $\text{B} \dots \text{C}$.

На рис. 9.16 (а и б) изображены гистограммы распределения энергии для двух случаев (1) и (2) на поверхности ППЭ-I, а на рис. 9.16 (в и г) — для тех же случаев на поверхности ППЭ-II.

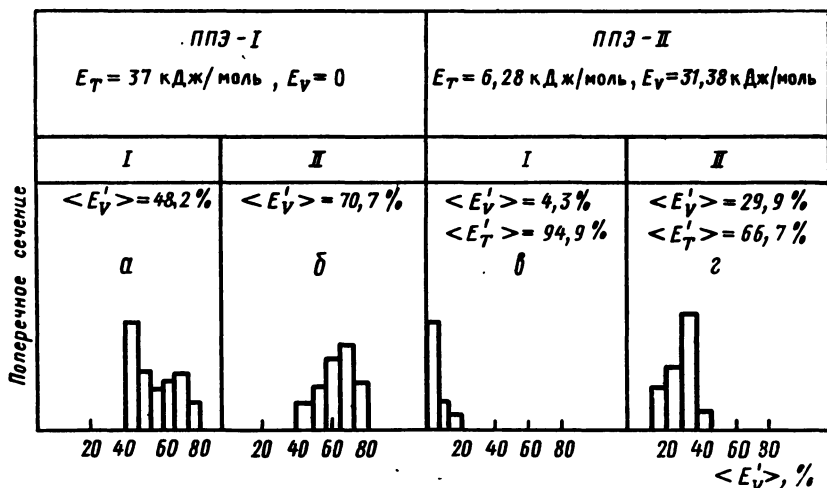


Рис. 9.16. Гистограммы распределения энергии для случаев (1) и (2): а и б — на поверхности ППЭ-I; в и г — на поверхности ППЭ-II

Анализ гистограмм показывает, что на поверхности экзотермической реакции (ППЭ-I) значительная часть избыточной энергии, которая вначале была поступательной ($E_T=37,66$ кДж/моль, $E_a=29$ кДж/моль), становится колебательной энергией продуктов реакции: $\langle E_V' \rangle=48\%$, $\langle E_R' \rangle=0,7\%$ в случае (1) и $\langle E_V' \rangle=71\%$, $\langle E_R' \rangle=16,3\%$ в случае (2).

На поверхности ППЭ-II, когда более эффективна в преодолении барьера колебательная энергия реагентов, энергия продуктов становится в основном поступательной: $\langle E_T' \rangle=94,9\%$, $\langle E_V' \rangle=4,3\%$ и $\langle E_R' \rangle=0,8\%$ в случае (1) и $\langle E_T' \rangle=66,7\%$, $\langle E_V' \rangle=29,9\%$ и $\langle E_R' \rangle=3,4\%$ в случае (2).

Авторами было также смоделировано влияние вращательной энергии реагентов на динамику реакции. В табл. 9.2 по-

Таблица 9.2

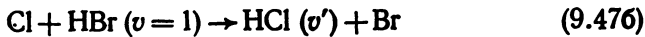
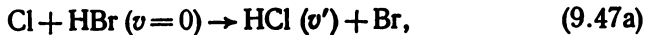
$$(m_A = m_B = m_C)$$

| Вращение | Поверхность | E_T | E_V | E_R | $\sigma_r, \text{\AA}^2$ | $\langle E'_V \rangle$ | $\langle E'_R \rangle$ | $\langle E'_T \rangle$ |
|----------|-------------|----------|-------|-------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | кДж/моль | | | | % | | |
| Нет | ППЭ-I | 37,66 | 0,0 | 0,0 | 0,054 | 60,0 | 2,3 | 37,7 |
| Нет | ППЭ-II | 6,28 | 60,67 | 0,0 | 5,026 | 31,9 | 6,6 | 61,5 |
| Есть | ППЭ-I | 37,66 | 0,0 | 8,37 | 0,089 | 48,1 | 6,2 | 45,7 |
| Есть | ППЭ-II | 6,28 | 69,04 | 8,37 | 0,255 | 35,1 | 20,9 | 44,0 |

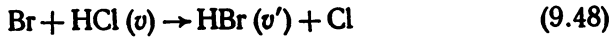
казано, что сечение реакции растет при вращательном возбуждении молекул на поверхности ППЭ-I и уменьшается на поверхности ППЭ-II.

Как видно из таблицы, на поверхности ППЭ-I вращательное возбуждение реагентов слабо влияет (увеличивает) на сечение реакции, поскольку период вращения ($T_R = 8 \cdot 10^{-14}$ с) оказывается сопоставимым с временем взаимодействия партнеров ($t = 5 \cdot 10^{-14}$ с). В то же время на поверхности ППЭ-II начальная поступательная энергия реагентов существенно меньше, чем на поверхности ППЭ-I, поэтому время взаимодействия здесь больше, а вращательное возбуждение приводит к уменьшению сечения реакции.

Д. Л. Томпсоном с сотрудниками было изучено распределение продуктов двух экзотермических реакций



и обратной эндотермической реакции



по колебательным уровням при двух температурах: $T_1 = 300$ К и $T_2 = 1000$ К (рис. 9.17, а и б; рис. 9.18, а и б).

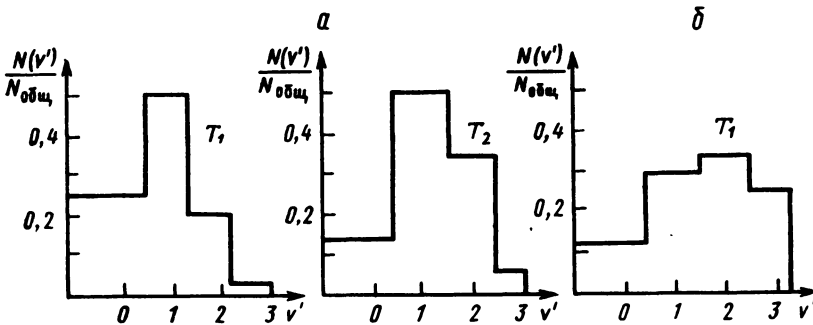


Рис. 9.17. Распределение молекул HCl по колебательным уровням: а — в реакции (9.47a); б — в реакции (9.47b)

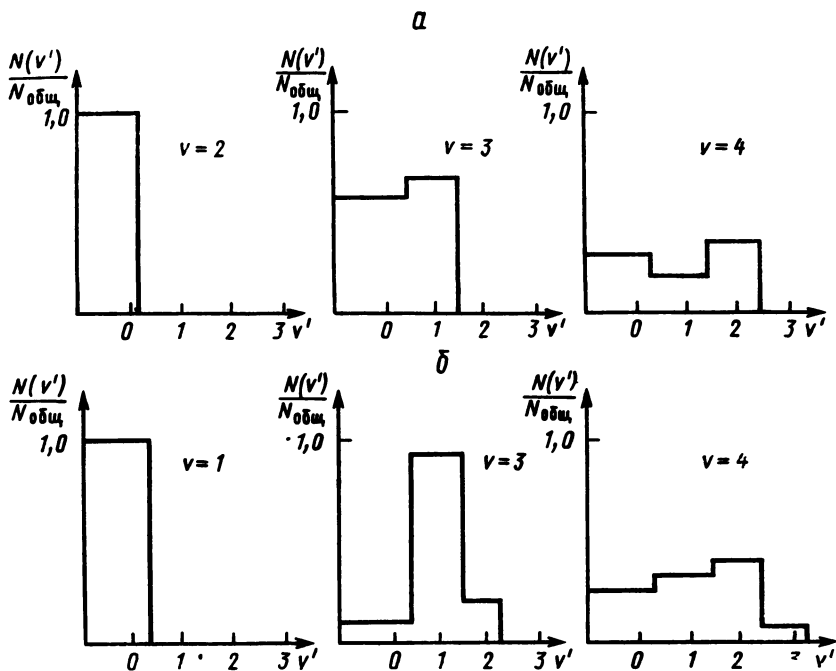


Рис. 9.18. Распределение молекул HBr по колебательным уровням в реакции (9.48) при температуре: а — 300 К; б — 1000 К

Из этих графиков видно, что с повышением температуры и увеличением колебательного возбуждения исходного HCl даже в эндотермической реакции (9.48) или в подобных ей становится возможным появление продуктов реакции (HBr и т. п.) с высокими значениями колебательных уровней.

§ 2. Статистические методы расчета констант скорости

1. Основные методы. Обсудим теперь, как при заданной поверхности потенциальной энергии определить константу скорости реакции. Прямой подход состоит в решении квантовых или классических уравнений движения по этой поверхности с последующим усреднением по относительным скоростям движения молекул и по их внутренним степеням свободы. Большое число таких расчетов выполнено для трехатомных систем. Однако недостатками прямого (траекторного) метода являются большая трудоемкость расчетов на ЭВМ и излишне высокая точность, особенно для сложных систем, по сравнению с точностью расчетов ППЭ. Поэтому полученные результаты чаще используются для проверки применимости различных приближенных методов расчета.

В связи с этим большую ценность еще долго будут иметь приближенные методы расчета, позволяющие быстро и с ис-

пользованием сравнительно небольшой информации оценить величину константы скорости реакции.

Такими методами являются *метод переходного состояния (теория активированного комплекса)* и метод промежуточного комплекса (статистическая теория Лайта). Оба метода основаны на представлении о промежуточном состоянии, которое, однако, по-разному характеризуется в разных методах. В первом методе промежуточным состоянием считается система, в которой одна степень свободы выделяется как *координата реакции*, причем движение по этой координате происходит независимо от остальных координат. Во втором случае в промежуточном состоянии (комплексе) имеет место сильная связь между всеми степенями свободы, которая приводит к равновероятному распаду промежуточного комплекса по всем возможным каналам.

2. Метод переходного состояния (МПС). Для расчета констант скорости различных процессов Г. Эйрингом и М. Поляни был предложен метод переходного состояния (теория активированного комплекса), позволяющий вычислять константы скорости без рассмотрения динамики столкновений. В методе переходного состояния (МПС) вводится представление об активированном комплексе, равновесная функция распределения которого наряду с функциями распределения исходных молекул определяет константу скорости реакции.

Рассмотрим реакцию



в которой и X и Y — сложные молекулы. Представим эту реакцию в виде движения изображающей точки в фазовом пространстве Γ системы, обладающей s степенями свободы. В соответствии с этим размерность пространства Γ будет равна $2s$ (s обобщенных координат q_1, q_2, \dots, q_s и s обобщенных импульсов p_1, p_2, \dots, p_s).

Фазовое пространство взаимодействующих частиц делится критической поверхностью S^\ddagger на два подпространства, отвечающих исходным веществам (I) и продуктам реакции (II) (рис. 9.19).

Вблизи критической поверхности предполагается выполнение следующих условий:

1) существует потенциал $U(q_1, q_2, \dots, q_s)$, отвечающий адиабатическому терму системы, который определяет движение точек вблизи поверхности S^\ddagger ;

2) химическое превращение состоит в пересечении сталкивающимися молекулами критической поверхности S^\ddagger ;

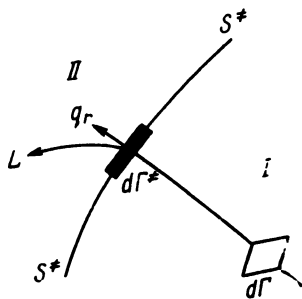


Рис. 9.19. Фазовое пространство системы: $d\Gamma$ — элемент объема, q_r — координата реакции

3) функция распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ изображающих точек считается равновесной в течении превращения;

4) скорость реакции равна потоку изображающих точек через поверхность S^\ddagger в направлении продуктов реакции.

Поскольку системам на критической поверхности в методе переходного состояния отводится особая роль, в теории вводится понятие активированного комплекса. *Активированным комплексом* называют такое состояние системы, которое отвечает изображающей точке на критической поверхности S^\ddagger .

Предположим, что реакция описывается классическими уравнениями движения:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad (9.50)$$

а гамильтониан H представляет собой полную энергию системы. Например, в случае декартовых координат системы из s атомов

$$H = \sum_1^{3s} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, q_2, \dots, q_s). \quad (9.51)$$

Равновесная функция распределения равна

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \exp[-H(\mathbf{p}, \mathbf{q})/kT]. \quad (9.52)$$

В области (I) число частиц в элементе объема $d\Gamma$ дается соотношением

$$dN = f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma. \quad (9.53)$$

Здесь $d\Gamma$ — безразмерный элемент объема:

$$d\Gamma = \frac{1}{h^s} \prod_1^s dp_i dq_i. \quad (9.54)$$

При таком определении $d\Gamma$ равен числу квантовых состояний системы в этом объеме.

Частицы, находящиеся в объеме $d\Gamma$, движутся по траектории L и выходят за пределы подпространства (I), ограниченного поверхностью S^\ddagger . Скорость изменения числа частиц в элементарном объеме области (I), т. е. скорость пересечения частицами поверхности S^\ddagger , получается из уравнения (9.53):

$$\frac{dN}{dt} = f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{d\Gamma}{dt}. \quad (9.55)$$

Очевидно, что производная $d\Gamma/dt$ берется по направлению, нормальному к S^\ddagger . Определенная таким образом координата q_r называется *координатой реакции*. Тогда

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \left(\prod_{i \neq r} \frac{dp_i dq_i}{h} \right) \frac{1}{h} dp_r \frac{dq_r}{dt} = \frac{1}{h} d\Gamma^\ddagger \dot{q}_r dp_r. \quad (9.56)$$

Произведение в круглых скобках есть элементарный фазовый объем системы на поверхности S^\ddagger , т. е. элементарный фазовый объем активированного комплекса $d\Gamma^\ddagger$. Интегрирование уравнения (9.55) по всей поверхности S^\ddagger и по всем скоростям пересечения ее в направлении q_r даст полный поток точек из области (I) в область (II) или скорость реакции (9.49):

$$\omega = \frac{1}{h} \iint f(p, q) d\Gamma^\ddagger \dot{q}_r dp_r. \quad (9.57)$$

Если число точек в подпространстве (I) пронормируем к единице концентрации, то из уравнения (9.57) получим выражение для константы скорости реакции:

$$k_{\text{МПС}} = \frac{1}{h} \frac{\iint f(p, q) d\Gamma^\ddagger \dot{q}_r dp_r}{\int f(p, q) d\Gamma}. \quad (9.58)$$

Для вычисления интеграла в числителе необходимо знать гамильтониан на критической поверхности S^\ddagger . Положим, что координата реакции независима от других координат, тогда

$$H = H^\ddagger + H_r = H^\ddagger + \frac{p_r^2}{2\mu} + \varepsilon_0, \quad (9.59)$$

где

$$H^\ddagger = H(p_1, \dots, p_{r-1}, p_{r+1}, \dots, p_s, q_1, \dots, q_{r-1}, q_{r+1}, \dots, q_s);$$

$$H_r = \varepsilon_r + \varepsilon_0;$$

ε_r — кинетическая энергия движения изображающей точки по q_r и ε_0 — разность минимальных потенциальных энергий на S^\ddagger и в подпространстве (I): $\varepsilon_0 = U_{\text{мин}}^\ddagger - U_{1, \text{мин}}$. Функция распределения может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} f(p, q) &= \exp[-H(p, q)/kT] = \\ &= \exp[-H^\ddagger(p, q)/kT] \exp(-\varepsilon_r/kT) \exp(-\varepsilon_0/kT). \end{aligned} \quad (9.60)$$

Учитывая, что $\dot{q}_r dp_r = (\partial\varepsilon/\partial p_r) dp_r = d\varepsilon_r$, можно вычислить интеграл по $d\varepsilon_r$:

$$\int_0^\infty e^{-\varepsilon_r/kT} d\varepsilon_r = kT \int_0^\infty e^{-x} dx = kT, \quad (9.61)$$

откуда

$$k_{\text{МПС}} = \frac{kT \int e^{-H^\ddagger/kT} d\Gamma^\ddagger e^{-\varepsilon_0/kT}}{h \int e^{-H/kT} d\Gamma}. \quad (9.62)$$

Числитель и знаменатель представляют собой статистические интегралы активированного комплекса Q^\ddagger и исходных ве-

ществ Q . При вычислении Q^\ddagger следует учитывать, что в него не входит функция распределения для движения вдоль координаты реакции q_r . Переписав уравнение (9.62) в виде

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} e^{-\epsilon_0/kT}, \quad (9.63)$$

приходим к статистическому выражению константы скорости реакции, полученному методом переходного состояния.

При выводе уравнения (9.63) не принималось во внимание то, что траектории изображающих точек после пересечения критической поверхности S^\ddagger в сторону продуктов реакции могут затем пересечь S^\ddagger в обратном направлении. Чтобы учесть лишь те пересечения, которые приводят к образованию молекул продукта реакции, под интеграл в числителе (9.58) вводят вероятность реакции $P(\epsilon_r)$ и вместо интеграла (9.61) рассматривают другой:

$$\int_0^\infty P(\epsilon_r) e^{-\epsilon_r/kT} d\epsilon_r. \quad (9.64)$$

Тогда константа скорости выражается как

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} e^{-\epsilon_0/kT}, \quad (9.65)$$

где

$$\kappa = \int_0^\infty P(\epsilon_r) e^{-\epsilon_r/kT} d\epsilon_r, \quad (9.66)$$

есть так называемый *трансмиссионный множитель* (коэффициент прохождения) ($\kappa \leq 1$).

При квантовомеханической трактовке метода переходного состояния вид формул (9.63) и (9.65) не меняется, только вместо статистических интегралов Q^\ddagger и Q вводятся квантовые статистические суммы и под ϵ_0 понимают разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных веществ. Трансмиссионный множитель учитывает в этом случае не только надбарьерное отражение (рис. 9.20), когда $\kappa \leq 1$, но и туннельное просачивание (рис. 9.21), когда $\kappa \geq 1$.

3. Явление туннелирования в химических реакциях. Квантовая механика внесла три важнейших новых положения в химическую кинетику. Во-первых, она объяснила наличие потенциального (активационного) барьера как следствие принципа Паули и обменного отталкивания электронов. Во-вторых, она заменила непрерывное максвелл-больцмановское распределение для электронной, колебательной и вращательной энергий дискретным. Наконец, она показала возможность преодоления потенциального барьера не только путем классического («корпускулярного») перехода над этим барьером, но и посредством туннельного («волнового») проникновения сквозь барьер.

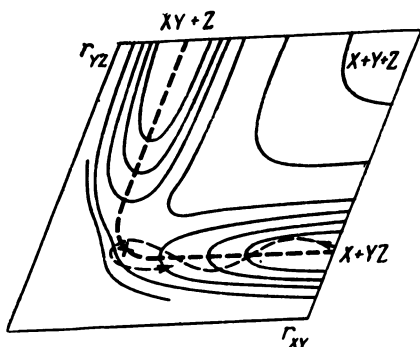


Рис. 9.20. Надбарьерное отражение с превращением поступательной энергии в колебательную

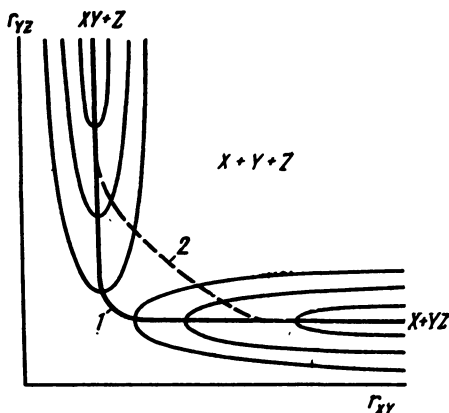


Рис. 9.21. Туннельное просачивание в системе трех атомов: 1 — путь реакции, 2 — «срезающая угол» подбарьерная траектория

История туннельных представлений в химической кинетике началась с работы Ф. Хунда о делокализации частиц между двумя потенциальными ямами. Позднее Р. Белл рассмотрел ряд задач о прохождении частиц сквозь одномерные потенциальные барьеры разной формы, в частности, сквозь параболический барьер и барьер Эккарта. В своих книгах он проанализировал возможный вклад туннелирования в реакциях переноса водородного атома и протона в жидкой и газовой фазах и кинетические изотопные эффекты, наблюдающиеся при переходе от водородсодержащих к дейтерированным соединениям.

Для проявления волновых свойств частицы с массой m и скоростью v требуется, чтобы ее де-Бройлеровская длина волны

$$\lambda = \hbar / \sqrt{2mE}, \quad (E = mv^2/2) \quad (9.67)$$

была соизмерима с классическим размером (шириной) потенциального барьера d . Одновременно, чтобы классический надбарьерный переход не заслонял возможность наблюдения туннелирования, высота барьера E должна быть существенно больше, чем kT .

Итак, для преобладания туннельного просачивания сквозь барьер над аррениусовскими переходами поверх барьера необходимо выполнение неравенства типа

$$\frac{\lambda}{d} > \frac{kT}{E} \quad (9.68)$$

или

$$T < \frac{\hbar}{k\sqrt{2}d} \sqrt{\frac{E}{m}} \quad (9.69)$$

Это означает требование более низких температур, чем некоторая граничная температура туннелирования:

$$T_t = \frac{\hbar \sqrt{2}}{k m d} \sqrt{\frac{E}{m}}, \quad (9.70)$$

полученная В. И. Гольданским в 1959 г.

Этот критерий (T_t) оказался пригодным как для максвелл-больцмановского распределения при симметричных барьерах с параболической формой вблизи вершины, так и для дискретного распределения по уровням (включая и уровень нулевых колебаний), когда симметричный барьер образуется наложением двух встречных морзевских кривых.

При характерных для химических реакций значениях $E \sim 1 \text{ эВ}$ и $d \sim 1 \text{ \AA}$ формула для расчета температуры туннелирования дает для атомов водорода $T_t = 320 \text{ К}$ и для атомов дейтерия $T_t = 240 \text{ К}$. Для более тяжелых атомов и всевозможных молекул эта температура ниже и поэтому обнаружение и исследование реакций в условиях, когда туннельные переходы преобладают над активационными, требовало продвижения в криохимическую область.

Подставляя в формулу для расчета температуры туннелирования (T_t) массу электрона при $E \sim 1 \text{ эВ}$ и $d \sim 1 \text{ \AA}$, получаем для процессов переноса электрона $T_t = 13\,600 \text{ К}$, т. е., казалось бы, все такие процессы должны происходить по туннельному механизму. Однако туннелирование электронов в химических реакциях включает наряду с переносом электронов также некоторое смещение ядер. Поэтому для адекватного описания необходимо учитывать нарушение принципа Франка—Кондона.

В результате этого явление низкотемпературных взаимосвязанных туннельного переноса электрона и слабого (порядка амплитуды колебаний) смещения ядер (без перестройки химических связей) получило название электронно-ядерного туннелирования. Это явление, скорее, ближе к электронике твердого тела, чем к химическим превращениям.

Физическую природу туннельного эффекта можно пояснить, рассматривая движение частицы с массой m и энергией U в направлении энергетического барьера, высота которого равна E (рис. 9.22).

Р. Белл исследовал поведение частицы при прохождении через параболический барьер (В), который отличается от естественного барьера тем, что последний имеет расширенное основание при низких значениях энергии. Однако эта область, по-

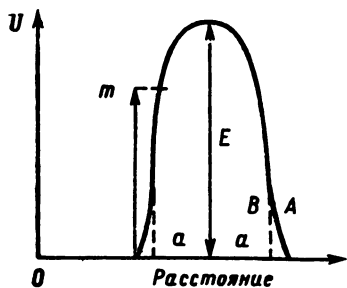


Рис. 9.22. Симметричный барьер Эджарта (А) и параболический барьер (В). Кривизна у вершины одинаковая

видимому, имеет второстепенное значение, поскольку, если температура не очень низка, туннелирование происходит, главным образом, через верхнюю (более узкую) часть барьера, а форма параболы значительно упрощает математическую обработку.

Кривизна у вершины такого барьера соответствует отрицательной силовой постоянной ($-2E/a^2$) и мнимой частоте ν_t , равной:

$$\nu_t = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2E/a^2}{m} \right)^{1/2} = \frac{1}{\pi a} \left(\frac{E}{2m} \right)^{1/2}. \quad (9.71)$$

Вероятность туннелирования в гамовском приближении равна:

$$W = \nu_t \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p| dx \right], \quad (9.72)$$

где p — импульс туннелирующей частицы, a и b — координаты потенциального барьера.

Для одномерного туннелирования Р. Белл нашел, что:

$$W(U) = \frac{1}{1 + \exp [2\pi (E - U)/\hbar\nu_t]}. \quad (9.73)$$

В соответствии с классическим больцмановским распределением доля частиц, прошедших барьер, равна:

$$\int_E^\infty e^{-U/kT} dU / \int_0^\infty e^{-U/kT} dU = e^{-E/kT}. \quad (9.74)$$

Квантовомеханическое рассмотрение проблемы дает:

$$\int_0^\infty W(U) e^{-U/kT} dU / \int_0^\infty e^{-U/kT} dU = \frac{1}{kT} \int_0^\infty W(U) e^{-U/kT} dU. \quad (9.75)$$

Отношение этих двух выражений и дает поправочный коэффициент туннелирования:

$$Q_t = \frac{1}{kT} e^{E/kT} \int_0^\infty W(U) e^{-U/kT} dU. \quad (9.76)$$

Если подставить $W(U)$ из уравнения (9.73) в уравнение (9.76), то после интегрирования получим выражение:

$$Q_t = \frac{u_t/2}{\sin(u_t/2)} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp\left(\frac{u_t - 2n\pi}{u_t} \alpha\right)}{\frac{u_t - 2n\pi}{u_t}}, \quad (9.77)$$

которое при $n=1$ сводится к виду:

$$Q_t = \frac{u_t/2}{\sin(u_t/2)} - \frac{u_t}{2\pi - u_t} \exp \left[-\alpha \left(\frac{2\pi - u_t}{u_t} \right) \right], \quad (9.78)$$

где $u_i = h\nu_i/kT$ и $\alpha = E/kT$ — безразмерные величины.

В старой литературе туннельный эффект часто учитывается с помощью введенной ранее поправки Вигнера, которая получается из двух первых членов ряда, выражающего зависимость Q_i от u_i :

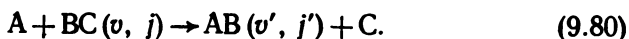
$$Q_i = 1 + u_i^2/24 + \dots \quad (9.79)$$

Барьер Экарта, напоминающий естественный барьер, дает более точное решение для вероятности прохождения частиц сквозь барьер, однако для туннельного эффекта получаются формулы, неудобные для расчетов.

Как правило, Q_i растет с увеличением u_i и α , т. е. с уменьшением температуры и массы туннелирующей частицы.

Основными следствиями, вытекающими из туннелирования атомов или ионов, являются нелинейная зависимость логарифма константы скорости реакции и резкий рост изотопных эффектов при понижении температуры до очень низких значений.

4. Влияние колебательного возбуждения частиц на скорость обменной реакции $A + BC$. Дж. Поляни с сотрудниками проанализировали влияние колебательного и вращательного возбуждения частиц на скорость эндотермических и термонейтральных реакций типа

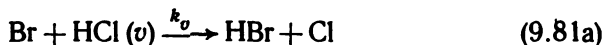


Так, анализ экспериментальных данных эндотермической реакции



показал, что при заданных значениях вращательной и поступательной энергий скорость реакции увеличивается при колебательном возбуждении молекулы HCl . В экзотермических реакциях (например, в реакции, обратной (9.81)) влияние колебательной энергии молекулы HNaI на скорость гораздо меньше, чем поступательной энергии сталкивающихся частиц.

Д. Л. Томпсоном выполнены траекторные расчеты скоростей реакции



при 300 и 1000 К и $v=0 \div 4$. Результаты расчетов приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3

| T, К | 300 | | | | 1000 | | | |
|--|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $k_v \cdot 10^{13}, \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ | 10^{-13} | 0,56 | 2,12 | 2,96 | 0,56 | 4,34 | 5,88 | 7,06 |

Ранее многими авторами детально исследовалось влияние колебательного возбуждения молекул водорода на скорость их взаимодействия с атомами водорода, кислорода, хлора и гидроксильными радикалами.

В табл. 9.4 приведены для сравнения значения констант скорости этих реакций при 300 К.

Таблица 9.4

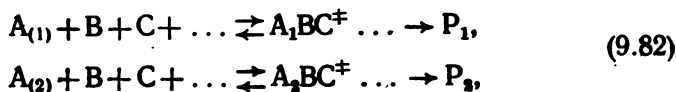
| Реакция | $k(v=0)$ | $k(v=1)$ | $\frac{k(v=1)}{k(v=0)}$ | Литература |
|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------|
| | см ³ /моль · с | | | |
| $H + H_2(v) = H_2 + H$ | $1,18 \cdot 10^9$ | $(1,8 \pm 0,9) \cdot 10^{11}$ | ~ 1500 | [1] |
| $O + H_2(v) = OH + H$ | $1,6 \cdot 10^6$ | $6 \cdot 10^{10}$ | ~ 3800 | [2] |
| $Cl + H_2(v) = HCl + H$ | — | — | ~ 100 | [3] |
| $OH + H_2(v) = H_2O + H$ | $3,6 \cdot 10^9$ | $3,3 \cdot 10^{12}$ | ~ 1000 | [4] |
| $OH(v) + H_2 = H_2O + H$ | $3,6 \cdot 10^9$ | $6 \cdot 10^9$ | $\sim 1,7$ | [4] |
| $OH(v) + H_2(v) = H_2O + H$ | $3,6 \cdot 10^9$ | $5,7 \cdot 10^{12}$ | ~ 1600 | [4] |

1. Heider R. F., Kasper J. V. V. Chem. Phys. Lett. 1972. Vol. 15, N 2. P. 179—184.
2. Birely J. H., Kasper J. V. V. Ibid. 1975. Vol. 31, N 2. P. 220—224.
3. Stedman D. H., Niki H. et al. Ibid. 1970. Vol. 7, N 2. P. 173—174.
4. Light G. C., Matsumoto J. H. Ibid. 1978. Vol. 58, N 4. P. 578—581.

Поскольку энергия колебательного возбуждения H_2 ($v=1$) равна ~ 50 кДж/моль, что значительно превышает энергию активации приведенных реакций, скорость реакций при этом резко возрастает. Более того, расчеты показывают, что для преодоления потенциального барьера ($E_a=42$ кДж/моль) во второй реакции ($O+H_2$) используется всего 30% энергии колебательного возбуждения молекулы H_2 , эндотермическая реакция $Cl+H_2$ ($v=0$), $\Delta H=5,0$ кДж/моль, становится сильно экзотермической ($\Delta H=-45$ кДж/моль).

Весьма интересное явление наблюдалось в реакции $OH+H_2$, когда колебательное возбуждение гидроксидла слабо влияло на скорость реакции. Этот эффект объясняется авторами тем, что, по-видимому, данная реакция происходит в большей степени за счет растяжения (и разрыва) связи $H-H$, нежели связи $O-H$.

5. Изотопные эффекты в скоростях реакций. Рассмотрим две реакции, в которых один из реагентов, например А, участвует в двух изотопных модификациях (H и D, ^{12}C и ^{13}C , ^{16}O и ^{18}O и т. п.):



где P_1 и P_2 — изотопно замещенные продукты реакции.

В соответствии с методом переходного состояния отношение констант скорости этих реакций будет равно (с учетом эффекта туннелирования)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q_{i(1)}}{Q_{i(2)}} \frac{Q_1^\ddagger Q_{A(2)}}{Q_2^\ddagger Q_{A(1)}} = \frac{Q_{i(1)}}{Q_{i(2)}} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s. \quad (9.83)$$

Изотопный эффект $(k_1/k_2)_s$, не зависящий от туннелирования, называют обычно «полуклассическим».

Введем в отношение $(k_1/k_2)_s$ значения молекулярных сумм по состояниям Q_i в применении к различным видам движения и перенесем в левую часть уравнения числа симметрии, не приводящие к перераспределению изотопов:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_s \left(\frac{s_1^\ddagger s_2}{s_2^\ddagger s_1} \right) &= \left(\frac{M_1^\ddagger M_2}{M_2^\ddagger \bar{M}_1} \right)^{3/2} \left(\frac{A_1^\ddagger B_1^\ddagger C_1^\ddagger}{A_2^\ddagger B_2^\ddagger C_2^\ddagger} \frac{A_2 B_2 C_2}{A_1 B_1 C_1} \right)^{1/2} \times \\ &\times \prod_i^{3n^\ddagger-7} \left\{ \frac{\exp [u_{i(2)}^\ddagger/2]}{\exp [u_{i(1)}^\ddagger/2]} \times \frac{1 - \exp [-u_{i(2)}^\ddagger]}{1 - \exp [-u_{i(1)}^\ddagger]} \right\} \times \\ &\times \prod_i^{3n-6} \left\{ \frac{\exp [u_{i(1)}/2]}{\exp [u_{i(2)}/2]} \times \frac{1 - \exp [-u_{i(1)}]}{1 - \exp [-u_{i(2)}]} \right\}. \quad (9.84) \end{aligned}$$

В этом уравнении исключены суммы по состояниям одинаковых молекул В, С, ..., а также электронные суммы по состояниям молекул изотопных А и АВС[‡] ..., имеющих одинаковую (А₁ и А₂) и (А₁ВС[‡] ... и А₂ВС[‡] ...) электронную структуру. В уравнении через u_i обозначено отношение $h\nu_i/kT$, через n^\ddagger — число атомов в переходном состоянии, через n — число атомов в молекуле А. В том случае, если А и АВС[‡] ... — линейны, число колебательных степеней свободы становится равным $3n-5$ и соответственно $3n^\ddagger-6$, а главные моменты инерции А, В и С заменяются двумя моментами инерции, обозначаемыми обычно буквой I (и I^\ddagger).

Часто при расчетах изотопных эффектов используют правило произведений Теллера—Редлиха, согласно которому вследствие инвариантности силового поля изотопных молекул

$$\left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{3/2} \left(\frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2} \right)^{1/2} = \prod_j^n \left(\frac{m_{j(1)}}{m_{j(2)}} \right)^{3/2} \prod_i^{3n-6} \left(\frac{\nu_{i(1)}}{\nu_{i(2)}} \right), \quad (9.85)$$

где m — атомная масса.

Применяя это правило к переходному состоянию, запишем

$$\left(\frac{M_1^\ddagger}{M_2^\ddagger} \right)^{3/2} \left(\frac{A_1^\ddagger B_1^\ddagger C_1^\ddagger}{A_2^\ddagger B_2^\ddagger C_2^\ddagger} \right)^{1/2} = \frac{\nu_{L(1)}^\ddagger}{\nu_{L(2)}^\ddagger} \prod_j^{n^\ddagger} \left(\frac{m_{j(1)}^\ddagger}{m_{j(2)}^\ddagger} \right)^{3/2} \prod_i^{3n^\ddagger-7} \left(\frac{\nu_{i(1)}^\ddagger}{\nu_{i(2)}^\ddagger} \right). \quad (9.86)$$

В этом выражении выделена отдельно мнимая частота колебания ν_L^\pm , вдоль которого происходит распад переходного состояния.

После подстановки выражений (9.85) и (9.86) в уравнение (9.84) получим

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_s \left(\frac{s_1^\pm s_2}{s_2^\pm s_1}\right) = \frac{\nu_{L(1)}^\pm}{\nu_{L(2)}^\pm} \prod_i^{3n_i^\pm-7} \left\{ \frac{u_{i(1)}^\pm \exp[u_{i(2)}/2]}{u_{i(2)}^\pm \exp[u_{i(1)}/2]} \cdot \frac{1 - \exp[-u_{i(2)}]}{1 - \exp[-u_{i(1)}]} \right\} \times \\ \times \prod_i^{3n-6} \left\{ \frac{u_{i(2)} \exp[u_{i(1)}/2]}{u_{i(1)} \exp[u_{i(2)}/2]} \cdot \frac{1 - \exp[-u_{i(1)}]}{1 - \exp[-u_{i(2)}]} \right\}. \quad (9.87)$$

В области низких температур, где $h\nu_i \gg kT$ ($u_i = h\nu_i/kT \gg 1$), все множители вида $(1 - e^{-u_i})$ стремятся к единице, определяющим изотопный эффект становятся множители $\exp(u_i/2)$, соответствующие энергии нулевых колебаний. В этом случае

$$\frac{d \ln(k_1/k_2)_s}{d(1/T)} = \frac{h}{2k} \left[- \sum_i^{3n_i^\pm-7} (\nu_{i(1)}^\pm - \nu_{i(2)}^\pm) + \sum_i^{3n-6} (\nu_{i(1)} - \nu_{i(2)}) \right] \quad (9.88)$$

больше нуля, так как двойная разность в квадратных скобках всегда положительна, если индекс (1) относится к легкому изотопу.

В области высоких температур единственным фактором, обуславливающим кинетический изотопный эффект, будет являться множитель $\nu_{L(1)}^\pm/\nu_{L(2)}^\pm$, учитывающий разницу в частоте распада двух переходных состояний $A_1BC^\pm \dots$ и $A_2BC^\pm \dots$. Поскольку этот множитель не зависит от температуры, при высоких температурах $d \ln(k_1/k_2)_s/d(1/T)$ будет равен нулю.

Туннельный эффект Q_t , определяемый с помощью уравнений (9.77—9.79), зависит от мнимой частоты у вершины барьера ν_t , которая в теории переходного состояния приравнивается к ν_L^\pm . Для модели гармонического осциллятора $u_{t,D} = u_{t,H}/\sqrt{2}$ и $u_{t,T} = u_{t,H}/\sqrt{3}$.

Л. Меландером и У. Сандерсом были вычислены поправки на туннелирование $Q_{t,H}/Q_{t,D}$ и $Q_{t,H}/Q_{t,T}$, приведенные в табл. 9.5 для разных значений $u_{t,H}$ и $\alpha (= E/kT)$.

Таблица 9.5

| $u_{t,H}$ | $\alpha = 10$ | | $\alpha = 20$ | | $\alpha = 30$ | | $\alpha = 40$ | |
|-----------|---------------|-------|---------------|------|---------------|------|---------------|---------|
| | H/D | H/T | H/D | H/T | H/D | H/T | H/D | H/T |
| 3 | 1,23 | 1,32 | 1,23 | 1,32 | 1,23 | 1,32 | 1,23 | 1,32 |
| 5 | 2,16 | 2,66 | 2,31 | 2,84 | 2,32 | 2,86 | 2,32 | 2,86 |
| 7 | 4,59 | 7,68 | 16,5 | 29,3 | 50,2 | 89,6 | 144 | 258 |
| 9 | 5,94 | 14,30 | 60,8 | 279 | 778 | 5670 | 11 200 | 116 000 |

Из таблицы видно, что даже при комнатной температуре ($T=298\text{ К}$) и небольшой мнимой частоте $\nu_{i,n}=1000\text{ см}^{-1}$, когда $u_i \sim 5$, поправка на туннелирование может дать вклад в изотопный эффект, по порядку величины совершенно отличный от предсказываемого полуклассической теорией. Общие представления о соответствии порядков величин полных изотопных эффектов водорода и предсказываемых полуклассических эффектов говорят о том, что кривизна барьера обычно не больше, чем кривизна, соответствующая значению $\nu_{i,n}$ около 1000 см^{-1} .

6. Сравнение метода переходного состояния с теорией столкновений. А. *Взаимодействие двух атомов*. Для реакции взаимодействия двух атомов



уравнение (9.65) принимает вид

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}, \quad (9.90)$$

где Q_A и Q_B — суммы по состояниям атомов А и В; Q^\ddagger — сумма по состояниям активированного комплекса и $E_0 = N_A e_0$ — энергия активации реакции в расчете на моль продукта.

Сумма по состоянию Q^\ddagger необычна — в ней отсутствует один сомножитель в связи с тем, что при выводе уравнения (9.65) одна степень свободы (поступательное движение комплекса вдоль координаты реакции) была выделена особо. Вследствие этого у двухатомного активированного комплекса AB^\ddagger вообще будет отсутствовать колебательная сумма по состояниям, и с учетом заложенного в теории предположения о независимости отдельных видов движения можно записать

$$Q^\ddagger = Q_e^\ddagger Q_i^\ddagger Q_r^\ddagger, \quad (9.91)$$

где

$$Q_i^\ddagger = \left(\frac{2\pi m^\ddagger kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad Q_r^\ddagger = \frac{8\pi^2 I^\ddagger kT}{\sigma h^2} \quad (9.92)$$

и для большинства атомов и молекул электронная сумма по состояниям равна просто статистическому весу (вырожденности) основного электронного состояния: $Q_e^\ddagger = g_0^\ddagger$, а суммы по состояниям исходных атомов равны

$$Q_i = g_{0,i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (9.93)$$

Момент инерции молекулы АВ равен

$$I^\ddagger = \mu_{AB^\ddagger} d_{AB^\ddagger}^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} d_{AB^\ddagger}^2.$$

Подставляя соотношения (9.91)–(9.93) в уравнение (9.90), получим

$$k = \kappa \frac{g_0^\ddagger}{g_{0,A}g_{0,B}} d_{AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E_0/RT}. \quad (9.94)$$

Умножая и деля выражение в фигурных скобках на N_A и обозначая

$$P = \kappa \frac{g_0^\ddagger}{g_{0,A}g_{0,B}}, \quad (9.94a)$$

перепишем уравнение (9.94) в виде

$$k = P d_{AB}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E_0/RT}. \quad (9.95)$$

Это выражение совпадает с формулой Траутца—Льюиса (8.33), полученной из теории столкновений. Различия касаются диаметра активированного комплекса d_{AB}^\ddagger и среднего газокинетического диаметра столкновений $\left(d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} \right)$, а также энергии активации E_0 , относящейся к абсолютному нулю, и E_a — к температуре реакции.

Б. Другие типы реакций. В других типах реакций не наблюдается простого соответствия между выражениями для констант скорости, полученными из общей теории столкновений и в методе переходного состояния. Статистический расчет констант скорости реакций методом переходного состояния дает следующую зависимость констант скорости реакций разных типов от температуры:



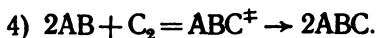
$$k = AT^{-1/2} e^{-E_0/RT}; \quad E_0 = E_A + \frac{RT}{2}; \quad (9.96)$$



$$k = AT^{-1} e^{-E_0/RT}, \quad E_0 = E_A + RT; \quad (9.97)$$



$$k = AT e^{-E_0/RT}, \quad E_0 = E_A - RT; \quad (9.98)$$



В этом случае получаются две отличающиеся зависимости константы скорости от температуры: одна с учетом внутреннего вращения групп ABC^\ddagger около оси $A-A$:

$$k = AT^{-3} e^{-E_0/RT}; \quad E_0 = E_A + 3RT, \quad (9.99)$$

другая — без такого учета:

$$k = AT^{-7/2} e^{-E_0/RT}; \quad E_0 = E_A + 7RT/2. \quad (9.99a)$$

В тримолекулярных реакциях типа (4) при низких значениях энергии активации (что характерно для таких реакций) метод переходного состояния дает объяснение наблюдаемому уменьшению констант скорости с ростом температуры.

7. Термодинамический аспект метода переходного состояния. В уравнении (9.65) отношение

$$\frac{Q^\ddagger}{Q} e^{-e_0/kT} = \frac{Q^\ddagger}{Q} e^{-E_0/RT} = K_c \quad (9.100)$$

есть константа равновесия образования активированного комплекса из исходных молекул. Следует заметить, что это не обычная константа, поскольку из суммы по состояниям Q^\ddagger исключена составляющая $Q_{\text{кол}}^\ddagger$ по разрываемой связи.

Так как из уравнения изотермы реакции следует, что

$$RT \ln K_c^\ddagger = -\Delta G^\ddagger = -(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$$

(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger — стандартные величины), то соотношение (9.65) можно переписать в виде

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (9.101)$$

или

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}. \quad (9.102)$$

Из последних уравнений видно, что температурная зависимость скорости реакции определяется не теплотой активации, как предполагал Аррениус и как следовало из общей теории столкновений, а свободной энергией активации. Теплота активации определяет скорость реакции лишь в ограниченных случаях, когда $\Delta S^\ddagger \rightarrow 0$. Если же $\Delta S^\ddagger < 0$, реакция будет происходить медленнее, чем «нормальные» реакции с той же теплотой активации.

Для сравнения вычисляемой по уравнению (9.102) константы скорости с величиной, найденной из экспериментальных данных, необходимо избавиться от ΔH^\ddagger , заменяя ее на опытное значение энергии активации E_A .

Сопоставление уравнения Аррениуса с уравнением (9.102) приводит к соотношению

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2},$$

откуда

$$\Delta U^\ddagger = E_A - RT. \quad (9.103)$$

Принимая во внимание соотношение

$$\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + p\Delta V^\ddagger = \Delta U^\ddagger + \Delta n^\ddagger RT, \quad (9.104)$$

где Δn^\ddagger — изменение числа молей при образовании 1 моля активированного комплекса из x молей исходного вещества ($\Delta n^\ddagger = 1 - x$), и формулу (9.103), получим

$$\Delta H^\ddagger = E_A - xRT \quad (9.105)$$

и соответственно

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^x e^{\Delta S_c^\ddagger/R} e^{-E_A/RT}. \quad (9.106)$$

В уравнении (9.106) величина ΔS_c^\ddagger — энтропия образования активированного комплекса при стандартных концентрациях ($c_i=1$). Однако в термодинамике газов принята другая система стандартизации величин — по давлению ($p=1$ атм). В связи с этим уравнение (9.106) надо привести к другому виду, в котором выполняется это условие стандартизации. Поскольку для идеальных газов

$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger - \Delta n^\ddagger R \ln RT = \Delta S_p^\ddagger - (1-x) R \ln RT, \quad (9.107)$$

окончательно получаем уравнение для константы скорости реакции:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^x (RT)^{x-1} e^{\Delta S_p^\ddagger/R} e^{-E_A/RT}, \quad (9.108)$$

где k выражается, как обычно, в $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ для бимолекулярных и в с^{-1} — для мономолекулярных реакций.

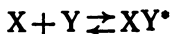
Для бимолекулярных реакций $x=2$ и уравнение (9.108) принимает вид

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^2 RT e^{\Delta S_p^\ddagger/R} e^{-E_A/RT}. \quad (9.108a)$$

Для мономолекулярных реакций $x=1$ и, следовательно, константа скорости реакции равна

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e e^{\Delta S_p^\ddagger/R} e^{-E_A/RT}. \quad (9.108b)$$

8. Статистическая теория Лайта. В статистической теории реакция разбивается на два этапа:



и



где XY^* — промежуточный комплекс с продолжительностью жизни τ^* .

Основные положения теории:

1) образование комплекса (процесс 1) и его распад (процессы 1 и 2) можно считать независимыми;

2) в процессе образования комплекса и его распада выполняются законы сохранения полной энергии и полного количества движения.

В основе теории лежит представление о сильно связанном промежуточном комплексе (ПК). Он живет настолько долго, что происходит статистическое перераспределение энергии и момента количества движения по всем степеням свободы XU^* . Такое перераспределение успевает произойти, если τ^* значительно превышает времена вращательной и колебательной релаксации τ_{VR} . Однако выполнение неравенства $\tau^* \gg \tau_{VR}$ не является достаточным. Известны случаи, когда при выполнении этого условия статистического перераспределения не происходило.

Приведем результаты применения статистической теории (СТ) для реакции с двумя каналами распада ПК (XU^*): на исходные частицы X и Y и продукты X' и Y' , причем Y и Y' — атомы. Все величины, относящиеся к каналу ($X+Y$), обозначим индексом 1, а к каналу ($X'+Y'$) — индексом 2. В качестве внутренних квантовых чисел возьмем набор колебательных чисел v_1 и v_2 , вращательных чисел j_1 и j_2 и квантовых чисел проекции полного момента количества движения I на ось симметрии молекулы k_1 и k_2 . Для краткости будем обозначать наборы v , j и k одним числом α .

В соответствии с основным постулатом СТ о независимости процессов образования и распада промежуточного комплекса XU^* с полной энергией E и квантовыми числами полного момента количества движения I и его проекции I_z полное сечение реакции, усредненное по всем направлениям I_1 , представляется в виде

$$\sigma_r(\alpha_1, \alpha_2) = \Sigma (2I + 1) \sigma_0(\alpha_1, E, I) P(\alpha_2, E, I). \quad (9.110)$$

Здесь $\sigma_0(\alpha_1, E, I)$ — сечение образования комплекса XU^* с заданными I , а $P(\alpha_2, E, I)$ — вероятность его распада с образованием X' в состоянии α_2 .

Поскольку все возможные пути распада XU^* равновероятны, вероятность распада типа

$$I_2 E \rightarrow I_2 \alpha_2 \quad (9.111)$$

(где I_2 — квантовое число относительного момента количества движения после реакции) равна отношению числа путей распада $\Gamma(I_2, \alpha_2, E, I)$ к полному числу путей распада $\Gamma(E, I)$:

$$P(I_2, \alpha_2, E, I) = \frac{\Gamma(I_2, \alpha_2, E, I)}{\Gamma(E, I)}. \quad (9.112)$$

Здесь

$$\Gamma(E, I) = \sum_{i, I_1 \alpha_1} \Gamma(I_1, \alpha_1, E, I). \quad (9.113)$$

Формулы (9.110)—(9.113) полностью определяют сечение реакции в рамках СТ и широко использовались при расчетах конкретных систем. Большое значение метод приобрел для объяснения ионно-молекулярных и мономолекулярных реакций.

9. **Динамический метод.** При рассмотрении химической реакции в общем случае кроме химического состава реагентов и продуктов задаются их квантовые состояния и скорости поступательного движения. Распределение по скоростям обычно максвелл—больцмановское, поэтому уравнение реакции можно записать в виде*

$$X(i) + Y(j) = X'(l) + Y'(m), \quad (9.114)$$

где i, j, l и m характеризуют состояния соответствующих внутренних степеней свободы (набор квантовых чисел). Распределение по внутренним состояниям $X(i)$ и $Y(j)$ может отличаться от больцмановского или быть больцмановским с температурой, отличной от поступательной температуры T .

Принимая во внимание эти обстоятельства, запишем выражение для скорости реакции (9.114) в виде

$$\frac{N_{X'(l)}}{dV} = \frac{dn_{X'(l)}}{dt} = k_{\sigma} n_X n_Y, \quad (9.115)$$

где

$$N_{X'(l)} = n_{X(l)} n_{Y(j)} v \sigma_r(lm | ij; v) dV \quad (9.116)$$

есть число молекул $X'(l)$, образующихся в единицу времени в объеме dV . В свою очередь, статистическая константа скорости будет равна

$$k_{\sigma} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int \frac{e_t}{kT} \sigma_r(e_t) e^{-e_t/kT} d(e_t/kT). \quad (9.117)$$

Здесь

$$\sigma_r(e_t) = \sum_{ij} \sigma_r(lm | ij; v) x_{X(l)} x_{Y(j)}; \quad e_t = \mu v^2/2. \quad (9.117a)$$

Для сравнения динамических расчетов с приближенными методами расчетов (методы МПС и СТ) вводят среднее сечение реакции при заданной полной энергии:

$$\langle \sigma_r(E) \rangle = \frac{1}{e(E)} \sum_{ijlm} g_i g_j (E - e_i - e_j) \sigma_r(lm | ij; \bar{v}), \quad (9.118)$$

где g_i и g_j — статистические веса состояний i и j ,

$$e(E) = \sum_{(e_i + e_j) < E} (E - e_i - e_j) g_i g_j; \quad (9.118a)$$

ϵ_i и ϵ_j — внутренние энергии молекул X и Y. Тогда для $k(T)$ запишем выражение

$$k(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{XY}} \right)^{1/2} \frac{Q_{X,t}Q_{Y,t}}{Q_X Q_Y} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon(E)}{kT} \langle \sigma_r(E) \rangle e^{-E/kT} d(E/kT). \quad (9.119)$$

Сравнивая его с формулой

$$k_{\text{МПС}} = \frac{kTQ^\ddagger}{hQ_X Q_Y} e^{-E_0/RT}, \quad (9.120)$$

можно показать, что в методе переходного состояния для $\langle \sigma_r(E) \rangle$ получается

$$\langle \sigma_r(E) \rangle = \frac{h^2}{8\pi\mu_{XY}} \frac{W(E)}{\epsilon(E)}. \quad (9.120a)$$

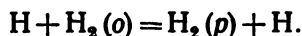
где $W(E)$ — полное число состояний активированного комплекса с энергией, не превышающей E .

10. Сравнение метода переходного состояния с динамическим методом расчета. Обычно сравнивают константы скорости $k(T)$, рассчитанные по формулам (9.120) и (9.117), или средние сечения реакции, определяемые по уравнениям (9.118) и (9.120a). Сравнению подлежат и параметры уравнений типа Аррениуса:

$$k_{\text{дин}}(T) = A' e^{-E'_A/RT}, \quad (9.121)$$

аппроксимирующих формулы (9.117) и (9.120) соответственно.

Сравнение обоих методов проводится на классическом и квантовом уровнях расчета. Квантовый расчет сечений динамическим методом выполнен для простейших реакций типа



Ввиду сложности трехмерных динамических квантовых расчетов используется так называемое квазиклассическое приближение.

Квазиклассический метод соответствует тому варианту МПС, в котором учитываются квантовые поправки в статистических суммах. Поправками на туннельное просачивание и надбарьерное отражение пренебрегают.

В табл. 9.6 приведен результат сравнения для реакции

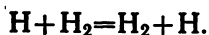


Таблица 9.6

($300 < T < 1000$ К)

| Метод | A , моль/см ² ·с | E_a , кДж/моль |
|--------------|-------------------------------|------------------|
| МПС | $7,41 \cdot 10^{12}$ | 36,869 |
| Динамический | $4,33 \cdot 10^{12}$ | 31,108 |

Если достаточно хорошо известна высота потенциального барьера, как в рассматриваемом выше случае ($E_0=38,20$ кДж/моль), то метод МПС дает удовлетворительную оценку и для константы скорости. Основным недостатком МПС является то, что с его помощью можно получить только макроскопическую константу скорости реакции в равновесной кинетике. Метод практически не используется при расчетах неравновесной кинетики, где необходимо решение динамической задачи.

11. Неадиабатические процессы. Как уже отмечалось, каждому электронному терму системы атомов соответствует своя собственная поверхность потенциальной энергии. Для исследования механизма элементарных химических реакций и выяснения возможности неадиабатических переходов важно знать, может ли произойти (и при каких условиях) пересечение ППЭ, т. е. существует ли такая конфигурация ядер, при которой два различных электронных состояния имеют одно и то же значение энергии (вырождение).

Рассмотрим случай, когда в системе атомов изменяется только межатомное расстояние r_x . Предположим, что при бесконечно большом r_x система может находиться в двух электронных состояниях (1 и 2). Например, в системе из трех атомов (X, Y, Z) состояние (1) может представлять собой состояние $XY(^1\Sigma)+Z$, а (2) — состояние $XY(^3\Sigma)+Z$, причем расстояние X—Y предполагается фиксированным, а результирующий спин в обоих состояниях одним и тем же.

Основная задача теории неадиабатических процессов заключается в вычислении вероятности переходов с одной ППЭ (I) на другую (II), в зависимости от расстояния между поверхностями (рис. 9.23), и от скорости движения ядер. Такая задача была решена Ландау и Зинером, которые получили следующее выражение для вероятности неадиабатического перехода:

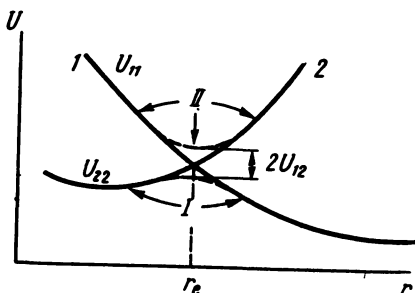


Рис. 9.23. Псевдопересечение потенциальных кривых 1 и 2: I и II — истинные кривые потенциальной энергии

$$\chi = \exp \left[-\frac{4\pi^2 e^2}{h\nu |F_1 - F_2|} \right], \quad (9.122)$$

где ν — относительная скорость движения ядер в указанной области; $e = |U_{12}|$; F_1 и F_2 — «возмущающие» силы, определяемые из соотношений

$$U_{11} = F_1 (r - r_0) \quad (9.123)$$

и

$$U_{22} = F_2 (r - r_e). \quad (9.123a)$$

В свою очередь, энергии возмущения U_{ij} равны

$$U_{11}(r) = \int \Psi_1^* H \Psi_1 dx; \quad U_{22}(r) = \int \Psi_2^* H \Psi_2 dx; \quad U_{12}(r) = \int \Psi_1 H \Psi_2 dx, \quad (9.124)$$

где $H(r, x)$ — оператор возмущения; x — совокупность координат электронов.

Вероятность того, что при движении около точки псевдопересечения система останется на той же самой потенциальной кривой, равна

$$\rho = 1 - \chi = 1 - \exp \left[-\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar v |F_1 - F_2|} \right]. \quad (9.125)$$

При малом значении показателя степени это выражение можно разложить в ряд. Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, найдем

$$\rho = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar v |F_1 - F_2|}, \quad (9.126)$$

т. е. вероятность адиабатической реакции будет тем выше, чем больше будет расстояние между двумя ППЭ и чем меньше будет относительная скорость движения ядер.

Вероятность того, что система перейдет на другую ППЭ и останется на ней, будет равна $2\chi(1-\chi)$. В этой формуле χ — вероятность перехода на вторую кривую, а $(1-\chi)$ — вероятность того, что при обратном движении изображающая точка останется на второй кривой. Поскольку система может приближаться к точке квазипересечения с двух сторон, взят множителем 2. Таким образом, вероятность неадиабатического перехода будет максимальной и равной $1/2$ при $\chi=1/2$. Если $\chi \rightarrow 1$ или $\chi \rightarrow 0$, указанная вероятность будет мала.

Глава 10

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Введение

Мономолекулярные реакции — это простейший тип элементарных процессов, представляющих собой изомеризацию или распад изолированных молекул. Для того чтобы такие реакции могли осуществляться, участвующие в них молекулы должны обладать достаточным запасом энергии.

В 1919 г. Перрен выдвинул радиационную гипотезу, согласно которой молекулы получают необходимую энергию при поглощении инфракрасного излучения от стенок реакционного со-

суда. Выражение для константы скорости реакции в таком предположении можно представить в следующем виде:

$$k = \text{const } e^{-h\nu/kT}, \quad (10.1)$$

где ν — частота поглощаемого излучения.

В то же время эксперименты показали, что обычное инфракрасное излучение в фотохимических реакциях неэффективно, поскольку многие молекулы поглощают более коротковолновое излучение. Кроме того, плотность инфракрасного излучения от стенок при соответствующих температурах недостаточна для объяснения наблюдаемых скоростей реакций. Эти факты подорвали основу радиационной теории и привели к замене ее теориями, в которых активация объясняется молекулярными столкновениями.

В теории Христиансена и Крамерса (1923) скорость реакции первого порядка была объяснена в предположении, что молекулы продуктов образуются с избытком энергии, которая затем используется для активации реагирующих молекул. Такой процесс описывается следующим механизмом:

1) $A + A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^* + A$ (активация и дезактивация при столкновениях);

2) $A^* \xrightarrow{k_3} B^*$ (образование продуктов с избытком энергии);

3) $B^* + A \xrightarrow{k_4} A^* + B$ (активация последующих молекул A).

Предположим, что концентрации A^* и B^* стационарны. Тогда выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$w = \frac{d[B]}{dt} = k_4 [B^*] [A] = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A]. \quad (10.2)$$

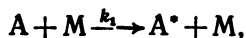
Теория приводит к первому порядку скорости образования продуктов, что обычно и наблюдалось на опыте. Тем не менее и эта теория оказалась неудовлетворительной, поскольку большинство известных мономолекулярных реакций являются эндотермическими. Вследствие этого продукты реакции не могут обладать энергией, достаточной для активации других реагирующих молекул.

Кроме того, исходя из теории Христиансена—Крамерса, можно было ожидать, что инертные газы будут отбирать избыток энергии молекул B и, следовательно, уменьшать скорость реакции. Однако практика показала, что инертные газы в определенных условиях увеличивают скорость мономолекулярных реакций.

§ 2. Теория Линдемана

Представления Линдемана (1922) о термическом характере процессов активации являются основой всех современных теорий мономолекулярных реакций, они были сформулированы в следующем виде.

1. При столкновениях некоторая часть молекул становится активной:

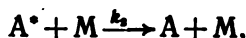


т. е. приобретает энергию, превышающую некоторое критическое значение ϵ_0 . Здесь M может быть молекулой реагента, инертного вещества или продукта реакции; k_1 полагается не зависящей от внутренней энергии и вычисляется по формуле

$$k_1 = z_{01} e^{-\epsilon_0/kT}, \quad (10.3)$$

где z_{01} — число столкновений при единичных концентрациях сталкивающихся молекул.

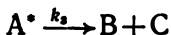
2. Допускается механизм сильных столкновений, согласно которому активные молекулы дезактивируются при каждом столкновении:



причем k_2 приравнивается к числу столкновений при $[A^*] = [M] = 1$,

$$k_2 = z_{02}. \quad (10.4)$$

3. Существует временная задержка между активацией и мономолекулярным превращением. Мономолекулярный процесс



происходит с константой скорости, не зависящей от энергии A^* :

$$k_3 \sim A_\infty, \quad (10.5)$$

где A_∞ — частотный множитель при $p \rightarrow \infty$.

Полагая концентрацию A^* стационарной, получаем выражение для скорости реакции:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - (k_2[M] + k_3)[A^*] = 0,$$

откуда

$$[A^*] = \frac{k_1[M][A]}{k_2[M] + k_3},$$

а

$$w = \frac{d[B]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [M][A]}{k_2 [M] + k_3} = k_1[A]. \quad (10.6)$$

По традиции в качестве одной из основных кинетических характеристик мономолекулярных реакций рассматривается величина k_1 , определяемая из уравнения (10.6) и являющаяся *эффективной константой скорости* реакции первого порядка. Как показывает эксперимент, она зависит от давления. Это хо-

рошо объясняется из схемы Линдемана. Действительно, из (10.6) следует

$$k_2 = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3}, \quad (10.7)$$

где $[M]$ пропорциональна общему давлению.

При высоких давлениях, когда $k_2 [M] \gg k_3$, предельная скорость реакции равна

$$w = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k_{\infty} [A] \quad (10.8)$$

и порядок реакции равен единице ($n=1$).

При низких давлениях $k_2 [M] \ll k_3$ и выражение (10.6) принимает вид

$$w = k_1 [M] [A]. \quad (10.9)$$

В этом случае скорость реакции равна скорости активации, а порядок реакции равен двум ($n=2$).

Смена порядков происходит при давлении перехода $p_{1/2}$, соответствующем условию $k_2 [M] = k_3$. Заменяя $[M]$ полным давлением p , получаем формулу для давления перехода:

$$p_{1/2} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{k_{\infty}}{k_1}. \quad (10.10)$$

При этом давлении

$$k_1 = k_{\infty} / 2. \quad (10.11)$$

На рис. 10.1 показана зависимость $k_1 (c^{-1})$ от давления в логарифмических координатах, полученная в предположении, что константы скорости $k_1 - k_3$ не зависят от энергии внутренних степеней свободы. Из рисунка видно, что вычисленное в этих предположениях давление перехода $p_{1/2}$ равно $9 \cdot 10^6$ мм рт. ст., тогда как экспериментальное значение $p_{1/2}$ равно $0,04$ мм рт. ст.; основная причина расхождения заключается в некорректности расчета k_1 по уравнению (10.3). По этому уравнению не учитывался вклад внутренней энергии в активацию молекул и скорость активации оказывалась слишком низкой, чтобы объяснить наблюдаемую скорость реакции.

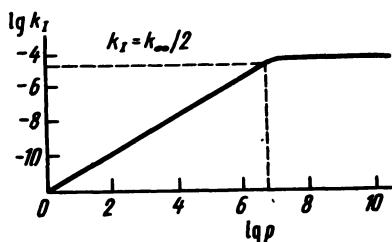
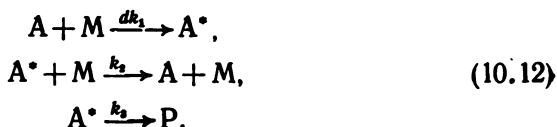


Рис. 10.1. Теоретическая зависимость $\lg k$ от $\lg p$ для реакции цис-бутен-2 \rightarrow транс-бутен-2 ($T = 742$ K)

§ 3. Теория Хиншельвуда

В теории Хиншельвуда рассматривается схема Линдемана

в предположении, что активация молекул А при столкновении идет в узкий интервал энергии ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$) шириной $d\varepsilon$:



Константа скорости столкновительной дезактивации k_2 равна z_0 — числу столкновений A^* и M при $[A^*] = [M] = 1$. Константа активации k_1 зависит не только от поступательной энергии относительного движения частиц вдоль линии центров, но и от энергии внутренних степеней свободы молекулы А. Константа k_3 постоянна.

Вероятность того, что энергия классической степени свободы при $\varepsilon_i \ll kT$ лежит в интервале ($\varepsilon_i, \varepsilon_i + d\varepsilon_i$), определяется формулой

$$P(\varepsilon_i) = \frac{1}{kT} e^{-\varepsilon_i/kT} d\varepsilon_i. \quad (10.13)$$

Вероятность сосредоточения на s степенях свободы энергий $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_s$, каждая из которых лежит в соответствующем интервале ($\varepsilon_i, \varepsilon_i + d\varepsilon_i$), равна

$$P(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_s) = (kT)^{-s} e^{-\sum \varepsilon_i/kT} d\varepsilon_1, \dots, d\varepsilon_s. \quad (10.14)$$

Вероятность того, что энергия молекулы А (ε_0) лежит в интервале ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$), представляет собой $(s-1)$ -кратный интеграл с областью интегрирования, определяемой условием $\varepsilon < \varepsilon_0 = \sum \varepsilon_i < \varepsilon + d\varepsilon$:

$$P(\varepsilon \leq \varepsilon_0 \leq \varepsilon + d\varepsilon) = (kT)^{-s} \int_{\varepsilon < \sum \varepsilon_i < \varepsilon + d\varepsilon} \dots \int e^{-\sum \varepsilon_i/kT} d\varepsilon_1, \dots, d\varepsilon_s. \quad (10.15)$$

Заменяя переменные

$$\varepsilon_i = l_i^2 \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, s-1); \quad \sum_1^s l_i^2 = 1; \quad \varepsilon_s = \left(1 - \sum_1^{s-1} l_i^2\right) \varepsilon$$

и интегрируя, получим

$$P(\varepsilon \leq \varepsilon_0 \leq \varepsilon + d\varepsilon) = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1} e^{-\varepsilon/kT} d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (10.16)$$

Константу скорости активации k_1 можно теперь получить, проинтегрировав в пределах от ε_0 до ∞ произведение $z_0 P(\varepsilon < \varepsilon_0 < \varepsilon + d\varepsilon)$:

$$k_1 = z_0 \int_{\varepsilon_0/kT}^{\infty} \frac{(\varepsilon/kT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-\varepsilon/kT} d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (10.17)$$

Затем, интегрируя по частям, найдем

$$k_1 = z_0 \sum_0^{s-1} \frac{(e_0/kT)^t}{t!} e^{-e_0/kT} \quad (10.18)$$

или, принимая во внимание, что отношение последующего члена суммы к предыдущему равно $x_{n+1}/x_n = e_0/(n-1)kT$ и $e_0 \gg kT$, придем к формуле

$$k_1 = z_0 \frac{(e_0/kT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-e_0/kT} \quad (10.19)$$

Эта формула даже при умеренных величинах s приводит к значительному увеличению константы скорости k_1 . Так, при $e_0 = 87,86$ кДж/моль и 300 К частота активных столкновений z_a возрастает по сравнению с вычисленным значением по теории Линдемана в 620 раз при $s=3$ и в 7287 раз при $s=4$.

Рассмотрим теперь снова зависимость $\lg k_1$ от $\lg p$, но с величинами k_1 в уравнении (10.7), вычисленными по формуле (10.19). Рис. 10.2 иллюстрирует результаты расчетов для цис-транс-изомеризации бутена-2 при 742 К. Из рисунка видно, что для $s=18$ вычисленное и наблюдаемое значения давления перехода находятся в хорошем согласии. Заметим одновременно, что число колебательных степеней свободы для этой молекулы $3n-6=30$, что дает максимальное число $s-1=30$. Поэтому, хотя полученные в теории величины вполне реальны, они меньше полного числа колебательных степеней свободы и им трудно приписать какой-либо определенный физический смысл.

Кроме того, хотя теоретическую кривую можно привести к согласию с экспериментом при давлении перехода, она плохо согласуется с опытной кривой во всей области давлений. Это можно увидеть из зависимости $1/k_1$ от $1/p$

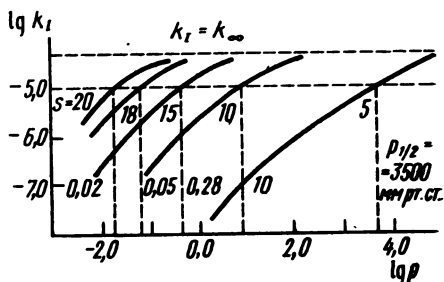


Рис. 10.2. Кривые Хиншельвуда—Линдемана для зависимости $\lg k_1$ от $\lg p$ при различных значениях s

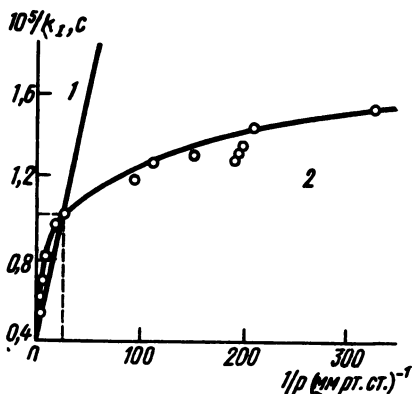


Рис. 10.3. Зависимость $1/k_1$ от $1/p$ для цис-транс-изомеризации бутена-2 при 742 К: 1 — расчет для $s=18$; 2 — опытные данные

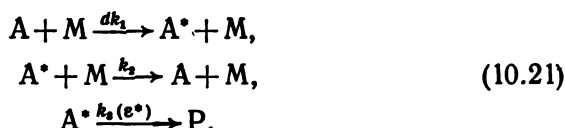
(рис. 10.3), для чего представим $1/k_1$ в виде соотношения

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{k_1 p}. \quad (10.20)$$

Причина расхождения обусловлена не учитываемой в теории Линдемана — Хиншельвуда зависимости k_3 от энергии молекулы. Такая зависимость подтверждается в экспериментах при различных способах возбуждения молекул, например путем химической активации.

§ 4. Теории Касселя и Слэтера

Дальнейшие совершенствования теории мономолекулярных реакций ставили своей целью добиться за счет учета зависимости константы k_3 от энергии того, чтобы теория описывала весь диапазон давлений. Схема Линдемана в этом случае приобретает вид



Применение принципа стационарности к концентрации A^* приводит к соотношению

$$dk_1 = \frac{k_3(\epsilon^*) dk_1/k_2}{1 + k_3(\epsilon^*)/k_2[M]}, \quad (10.22)$$

или после интегрирования

$$k_1 = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \frac{k_3(\epsilon^*) dk_1/k_2}{1 + k_3(\epsilon^*)/k_2[M]}. \quad (10.23)$$

В классической теории Касселя константа $k_3(\epsilon^*)$ определяется формулой

$$k_3(\epsilon^*) = A(1 - \epsilon_0/\epsilon^*)^{s-1}, \quad (10.24)$$

а константа k_1 , как и в теории Хиншельвуда, формулой (10.19). Тогда

$$k_1 = \frac{A \exp(-\epsilon_0/kT)}{(s-1)!} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} \exp(-x) dx}{1 + (A/k_2[M])/[x/(x + \epsilon_0/kT)]^{s-1}}, \quad (10.25)$$

где $x = (\epsilon^* - \epsilon_0)/kT$. Для высоких давлений из уравнения (10.25) можно получить

$$k_\infty = A e^{-\epsilon_0/kT}. \quad (10.26)$$

В отличие от классической квантовая теория Касселя рассматривает превращающуюся молекулу как совокупность s

слабосвязанных осцилляторов. Константа скорости k_3 в этом случае равна

$$k_3 = A\rho_{i-m} = Ag_{i-m}/g_i,$$

где i — число квантов, сосредоточенных на колебательных степенях свободы молекулы; g_i — статистический вес состояния, когда i квантов распределено на s осцилляторах; g_{i-m} — статистический вес активного состояния, при котором на разрываемой связи сосредоточено не менее m квантов. Согласно теории, выражение для константы скорости реакции первого порядка имеет вид

$$k_1 = \sum_{i \geq m} A \frac{g_{i-m} \exp(-ih\nu/kT)}{Q(1 + A\rho_{i-m}/z_0[M])}, \quad (10.27)$$

где Q — колебательная сумма по состояниям. Для k_∞ имеем

$$k_\infty = A e^{-mh\nu/kT}. \quad (10.28)$$

И классическая и квантовая теории Касселя достаточно хорошо описывают всю экспериментальную кривую, однако если для классической теории эмпирически определяемое s равно примерно половине числа колебательных степеней свободы, то квантовая теория дает величины s , близкие к числу колебательных степеней свободы превращающейся молекулы. Недостаток этих теорий — использование эмпирических параметров (A и s).

Несколько иные идеи положены в основу гармонической теории Слэтера. Здесь молекула моделируется совокупностью n независимых осцилляторов, колеблющихся в разных фазах и с разными частотами. Перераспределение энергии возможно только при столкновениях. В качестве константы k_3 берется частота $L(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n)$ достижения координатой реакции q критического значения $q=q_0$. Координата реакции выбирается в зависимости от структуры молекулы и типа превращения.

Соотношение, определяющее эффективную константу скорости реакции первого порядка k_1 , имеет вид

$$k_1 = \int \dots \int \frac{L(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon_1, \dots, d\epsilon_n}{1 + L(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n)/k_2[M]}, \quad (10.29)$$

который можно упростить, вводя интеграл Слэтера $I_n(\theta)$ (n — число колебательных степеней свободы, участвующих в активации). Он представляет собой довольно сложную функцию параметров нормальных колебаний, константы дезактивации k_2 и общего давления. В этом случае

$$k_1 = \nu e^{-\epsilon_0/kT} I_n(\theta), \quad (10.30)$$

где ν — средняя квадратичная частота колебаний гармонических осцилляторов, моделирующих колебательные степени свободы молекулы.

В пределе высоких давлений $I_n(\phi) \rightarrow 1$ и

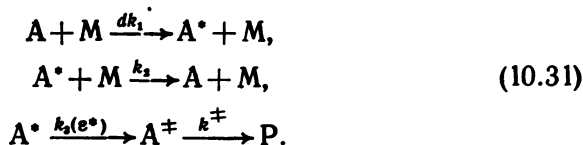
$$k_{\infty} = \nu e^{-e_0/kT}. \quad (10.30a)$$

Результаты расчета по теории Слэтера громоздки, сильно зависят от выбора критической координаты и структуры промежуточного состояния. Обзор расчетных данных с применением этой теории показывает плохое согласие с опытом для малых молекул. Допущения теории плохо оправдываются и для молекул средней сложности.

§ 5. Теория Маркуса—Райса

Основы теории изложены в работах Маркуса и Райса. Теория является развитием близких по своим исходным позициям теорий Касселя (см. § 4), Райса и Рамспергера, поэтому ее обычно называют *теорией РРKM* (Райса, Рамспергера, Касселя, Маркуса).

1. Основные предпосылки. В теории рассматривается схема, отличающаяся от традиционной схемы Линдемана тем, что третья стадия включает в себя превращение возбужденной исходной молекулы A^* с энергией в интервале $(e^*, e^* + de^*)$ сначала в молекулу активированного комплекса A^\ddagger , а затем в продукты реакции:



Превращение активированного комплекса в продукты реакции проходит быстро по сравнению со скоростью образования A^* , и скорость реакции $A^* \rightarrow P$ лимитируется стадией $A^* \rightarrow A^\ddagger$.

Поэтому, как и в теории Касселя, эффективная константа скорости k_1 задается формулой (10.23). Расчет константы активации dk_1 проводится квантовомеханически.

Активные молекулы A^* — это молекулы A , обладающие достаточной энергией, чтобы вступить в реакцию, однако распределение энергии в них не такое, чтобы реакция произошла немедленно. Активные молекулы характеризуются большими временами жизни относительно распада (10^{-9} — 10^{-4} с), которые намного больше периодов колебаний ($\sim 10^{-13}$ с).

Активированный комплекс A^\ddagger можно рассматривать как молекулу, которой соответствует произвольно малая область протяженности δ вдоль координаты реакции на вершине барьера. В отличие от активной молекулы активированный комплекс нестабилен относительно движения вдоль координаты реакции.

2. Классификация энергий и степеней свободы. В теории РРKM энергия активной молекулы подразделяется на фиксиро-

рованную и текущую. Фиксированная энергия не перераспределяется между различными степенями свободы (например, нулевая энергия молекулярных колебаний или поступательная энергия молекулы в целом) и не представляет интереса для расчета dk_1 .

Текущая энергия может свободно перемещаться по молекуле. Так, предполагается, что колебательная энергия подвержена быстрому статистическому перераспределению. Что касается вращательной энергии, то здесь существует ограничение, связанное с законом сохранения момента количества движения.

Если в процессе реакции вращательная степень свободы остается в одном и том же квантовом состоянии, то эту степень свободы называют *адиабатической*. Между адиабатической и другими степенями свободы отсутствует статистический обмен энергией, т. е. адиабатические степени свободы предполагаются неактивными. Правда, если изменится момент инерции, то должна измениться и вращательная энергия, и это скажется на скорости реакции. Все неадиабатические степени свободы считаются активными, т. е. они участвуют в обмене энергией.

Рассмотрим энергетическую диаграмму мономолекулярной реакции и некоторые соотношения между различными видами энергии (рис. 10.4). Текущая энергия ϵ^* активной молекулы A^* определяется соотношением $\epsilon^* \geq \epsilon_0$ (ϵ_0 — критическая энергия, ниже которой реакция не идет). Можно записать

$$\epsilon^* = \epsilon_{vr}^* = \epsilon_v^* + \epsilon_r^*, \quad (10.32)$$

где ϵ_v^* и ϵ_r^* — текущие колебательная и вращательная энергии молекулы A^* . Аналогично для активированного комплекса:

$$\epsilon^\ddagger = \epsilon^* - \epsilon_0 \quad (10.33)$$

и

$$\epsilon^\ddagger = \epsilon_{vr}^\ddagger + \epsilon_x = \epsilon_v^\ddagger + \epsilon_r^\ddagger + \epsilon_x, \quad (10.34)$$

где дополнительно выделена текущая энергия ϵ_x , соответствующая поступательному движению A^\ddagger вдоль координаты реакции.

Во всех теоретических рассмотрениях энергия ϵ_i относится к одной частице. Исключением являются только численные приемы, где указаны соответствующие размерности.

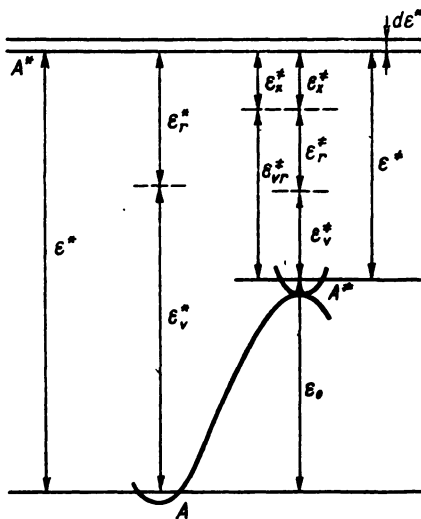


Рис. 10.4. Терминология для энергий, принятая в теории РРКМ (адиабатические и неактивные степени свободы исключены)

3. Вычисление dk_1/k_2 . Это отношение можно приравнять константе равновесия dK^* между исходными молекулами А и молекулами A^* , активированными в узкий интервал $(e^*, e^* + de^*)$, и выразить dK^* , пользуясь известным уравнением статистической термодинамики:

$$\frac{dk_1}{k_2} = dK^* = \frac{Q^*}{Q_2} = \frac{\sum_i g_i^* \exp(-e_i^*/kT)}{\sum_i g_i \exp(-e_i/kT)}, \quad (10.35)$$

где Q^* и Q_2 — молекулярные суммы по состояниям для активных степеней свободы молекул A^* и А соответственно. Статистическую сумму в числителе преобразуем, заменяя $\exp(-e_i^*/kT)$ через $\exp(-e^*/kT)$, что допустимо ввиду малости энергетического интервала, которому принадлежит e_i^* . Сумма $\sum_i g_i^*$ равна плотности квантовых состояний A^* в окрестности e^* , умноженной на длину интервала: $\sum_i g_i^* = N^*(e^*) de^*$. Таким образом,

$$\frac{dk_1}{k_2} = \frac{N^*(e^*) \exp(-e^*/kT) de^*}{Q_2}. \quad (10.36)$$

Замена ступенчатого увеличения числа уровней $\sum g_i$ непрерывной функцией распределения $N^*(e^*)$ неявно предполагает, что уровни энергии расположены близко друг к другу по сравнению с шириной de^* . Действительно, плотность энергетических уровней при энергиях e^* вблизи критической очень высока. Так, для циклопропана при $e^* \approx e_0 = 293$ кДж/моль $N^*(e^*) = 5 \times 10^5$ состояний/Дж, так что использование непрерывного распределения справедливо даже при столь малых интервалах энергии de^* , как $\sim 10^{-4}$ Дж/моль, когда $N^*(e^*) \sim 50/de^*$.

4. Константа скорости образования активированных комплексов. Применение метода стационарных концентраций к A^\ddagger позволяет получить выражение для расчета $k_3(e^*)$. Действительно, при этом условии из схемы реакции (10.31) получим

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = k_3(e^*) [A^*] - k^\ddagger [A^\ddagger] = 0$$

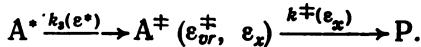
или

$$k_3(e^*) = k^\ddagger \left(\frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \right)_{\text{ст}} = \frac{k^\ddagger}{2} \left(\frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \right)_{\text{равн}}. \quad (10.37)$$

Здесь принято, что при равновесии концентрация комплексов $[A^\ddagger]$, пересекающих барьер в направлении продуктов, равна половине полной концентрации комплексов.

Текущая энергия активированного комплекса A^\ddagger может быть распределена различными путями между энергиями колебаний и вращений ($e_{\text{вр}}^\ddagger$) и энергией поступательного движе-

ния вдоль координаты реакции (ϵ_x). Соответственно реакция представляется в виде вкладов от различных комплексов:



Константа $k_3(\epsilon^*)$ определяется суммой членов типа (10.37), т. е.

$$k_3(\epsilon^*) = \sum_{\epsilon_{or}^\ddagger=0}^{\epsilon^\ddagger} \frac{k^\ddagger(\epsilon_x)}{2} \left(\frac{[A^\ddagger(\epsilon_{or}^\ddagger, \epsilon_x)]}{[A^*(\epsilon^*)]} \right)_{\text{равн}}, \quad (10.38)$$

где $\epsilon^\ddagger = \epsilon^* - \epsilon_{or}$ и $\epsilon_x = \epsilon^\ddagger - \epsilon_{or}^\ddagger$.

Маркус рассматривал распад активированного комплекса на продукты как перемещение частицы с массой μ в одномерном ящике длиной δ . Если ϵ_x — энергия по координате реакции, то средняя скорость перемещения равна

$$\langle v \rangle = \left(\frac{2\epsilon_x}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (10.39)$$

а время прохождения частицей длины ящика δ на вершине барьера равно

$$\tau^\ddagger = \frac{\delta}{\langle v \rangle} = \left(\frac{\mu \delta^2}{2\epsilon_x} \right)^{1/2}.$$

Тогда константу скорости прохождения барьера можно представить в виде

$$k^\ddagger(\epsilon_x) = \frac{1}{\tau^\ddagger} = \left(\frac{2\epsilon_x}{\mu \delta^2} \right)^{1/2}. \quad (10.40)$$

Теперь для расчета $k_3(\epsilon^*)$ необходимо вычислить

$$\left(\frac{[A^\ddagger(\epsilon_{or}^\ddagger, \epsilon_x^\ddagger)]}{[A^*(\epsilon^*)]} \right)_{\text{равн}}.$$

Это отношение равно отношению статистических сумм A^\ddagger и A^* с энергиями, отсчитываемыми от нулевой энергии молекулы A :

$$\left(\frac{[A^\ddagger(\epsilon_{or}^\ddagger, \epsilon_x^\ddagger)]}{[A^*(\epsilon^*)]} \right)_{\text{равн}} = \frac{Q^\ddagger}{Q^*} = \frac{\sum_i g_i^\ddagger \exp(-\epsilon_i^\ddagger/kT)}{\sum_i g_i^* \exp(-\epsilon_i^*/kT)}.$$

Поскольку обе системы (A^\ddagger и A^*) имеют полную энергию в малом интервале энергий от ϵ^* до $\epsilon^* + d\epsilon^*$, то можно заменить $\exp(-\epsilon_i^*/kT)$ под знаками сумм на $\exp(-\epsilon^*/kT)$, вследствие чего

$$\frac{Q^\ddagger}{Q^*} = \frac{\sum_i g_i^\ddagger}{\sum_i g_i^*}. \quad (10.41)$$

Как и ранее, заменим $\sum_i g_i^*$ на непрерывную функцию распределения $N^*(\epsilon^*) d\epsilon^*$. Тогда число квантовых состояний активированного комплекса можно представить в виде

$$\sum_i g_i^\ddagger = N^\ddagger(\epsilon_{or}^\ddagger, \epsilon_x) d\epsilon^\ddagger = P(\epsilon_{or}^\ddagger) N^\ddagger(\epsilon_x) d\epsilon_x. \quad (10.42)$$

Здесь $P(\epsilon_{or}^\ddagger)$ — число колебательно-вращательных квантовых состояний A^\ddagger с колебательно-вращательной текущей энергией, строго равной ϵ_{or}^\ddagger ; $N^\ddagger(\epsilon_x) d\epsilon_x$ — число квантовых состояний A^\ddagger для поступательного движения вдоль координаты реакции с энергией от ϵ_x до $\epsilon_x + d\epsilon_x$. Таким образом, учитывая уравнения (10.41) и (10.42), получаем

$$\left(\frac{[A^\ddagger(\epsilon_{or}^\ddagger, \epsilon_x)]}{[A^*(\epsilon^*)]} \right)_{\text{равн}} = \frac{P(\epsilon_{or}^\ddagger) N^\ddagger(\epsilon_x)}{N^*(\epsilon^*)}. \quad (10.43)$$

Квантовый подход существен для колебательных степеней свободы A^\ddagger , так как текущая энергия A^\ddagger сравнительно невелика и колебательное возбуждение A^\ddagger много меньше, чем A^* . Использование непрерывного распределения допустимо при больших энергиях, когда плотность квантовых состояний велика. Например, для циклопропана при $\epsilon^* = 293$ кДж/моль и $\epsilon^\ddagger = 21$ кДж/моль $N^*(\epsilon^*) \approx 5 \cdot 10^5$ и $N^\ddagger(\epsilon_{or}^\ddagger) = 10^{-1}$ колебательных квантовых состояний на Джоуль; непрерывное распределение при $d\epsilon^* = 10^{-4}$ Дж/моль возможно только для A^* .

При расчете $N^\ddagger(\epsilon_x)$ воспользуемся формулой для поступательной энергии движения частиц в потенциальном ящике длиной δ :

$$\epsilon_x = \frac{n^2 h^2}{8\mu\delta^2}.$$

Число квантовых состояний n с энергией вплоть до ϵ_x равно

$$n = \left(\frac{8\mu\delta^2 \epsilon_x}{h^2} \right)^{1/2},$$

а число состояний в интервале энергий от ϵ_x до $\epsilon_x + d\epsilon_x$

$$dn = \frac{dn}{d\epsilon_x} d\epsilon_x. \quad (10.44)$$

Поскольку это число равно $N^\ddagger(\epsilon_x) d\epsilon_x$, то

$$N^\ddagger(\epsilon_x) = \left(\frac{2\mu\delta^2}{h^2 \epsilon_x} \right)^{1/2}. \quad (10.45)$$

Подставив теперь в уравнение (10.38) соответствующие значе-

ния сомножителей из уравнений (10.40), (10.43) и (10.45), получим выражение для $k_3(e^*)$:

$$k_3(e^*) = \frac{1}{2} \left(\frac{2e_x}{\mu\delta^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2\mu\delta^2}{h^2e_x} \right)^{1/2} \frac{\sum_{e_{vr}^\ddagger=0}^{e^\ddagger} P(e_{vr}^\ddagger)}{N^*(e^*)} = \frac{\sum_{e_{vr}^\ddagger=0}^{e^\ddagger} P(e_{vr}^\ddagger)}{hN^*(e^*)}. \quad (10.46)$$

Маркус ввел два множителя: Q_1^\ddagger/Q_1 —для учета вклада адиабатических степеней свободы (вращений) и L^\ddagger —для учета числа кинетически эквивалентных путей реакций. Например, для диссоциации H_2O на OH и H $L^\ddagger=2$, так как любая из двух идентичных связей OH может быть разорвана. Таким образом, окончательное уравнение для $k_3(e^*)$ приобретает вид

$$k_3(e^*) = \frac{L^\ddagger}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q_1} \frac{\sum_{e_{vr}^\ddagger=0}^{e^\ddagger} P(e_{vr}^\ddagger)}{N^*(e^*)}. \quad (10.47)$$

5. Эффективная константа k_1 . Подстановка уравнений (10.36) и (10.47) в выражение (10.23) дает возможность получить формулу для k_1 :

$$k_1 = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q} \int_{e_0/kT}^{\infty} \frac{\left[\sum_0^{e^\ddagger} P(e_{vr}^\ddagger) \right] e^{-e^*/kT} d(e^*/kT)}{1 + k_3(e^*)/k_2[M]}.$$

где $Q = Q_1Q_2$. Поскольку $e^* = e^\ddagger + e_0$ и $de^* = de^\ddagger$, находим

$$k_1 = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q} e^{-e_0/kT} \int_0^{\infty} \frac{\left[\sum_0^{e^\ddagger} P(e_{vr}^\ddagger) \right] e^{-e^\ddagger/kT} d(e^\ddagger/kT)}{1 + k_3(e^*)/k_2[M]}. \quad (10.48)$$

Таким образом, в общем случае подынтегральное выражение может быть численно определено, если известны распределения (плотности квантовых состояний) колебательно-вращательных уровней реагента и активированного комплекса. При высоких давлениях ($[M] \rightarrow \infty$) константа скорости реакции псевдопервого порядка k_1 становится истинной, не зависящей от давления константой скорости реакции первого порядка k_∞ :

$$k_\infty = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q} e^{-e_0/kT} \int_0^{\infty} \left[\sum_{e_{vr}^\ddagger=0}^{e^\ddagger} P(e_{vr}^\ddagger) \right] e^{-e^\ddagger/kT} d(e^\ddagger/kT). \quad (10.49)$$

Переставив порядок операций суммирования и интегрирования и обратив внимание на соответствующие пределы, получим

$$k_{\infty} = L^{\ddagger} \frac{kT}{h} \frac{Q_1^{\ddagger}}{Q} e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_{\varepsilon_{vr}^{\ddagger}=0}^{\infty} \left[P(\varepsilon_{vr}^{\ddagger}) \int_{\varepsilon_{vr}^{\ddagger}/kT}^{\infty} e^{-\varepsilon^{\ddagger}/kT} d(\varepsilon^{\ddagger}/kT) \right]. \quad (10.50)$$

В этой формуле $P(\varepsilon_{vr}^{\ddagger})$ остается постоянной. Интеграл в квадратных скобках будет равен

$$\int_{\varepsilon_{vr}^{\ddagger}/kT}^{\infty} e^{-x} dx = e^{-\varepsilon_{vr}^{\ddagger}/kT}$$

и

$$k_{\infty} = L^{\ddagger} \frac{kT}{h} \frac{Q_1^{\ddagger}}{Q} e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_{\varepsilon_{vr}^{\ddagger}=0}^{\infty} [P(\varepsilon_{vr}^{\ddagger}) e^{-\varepsilon_{vr}^{\ddagger}/kT}]. \quad (10.50a)$$

Сумма в этом выражении — статистическая сумма Q_2^{\ddagger} для активных колебаний и вращений в активированном комплексе. Таким образом, в пределе высоких давлений по теории РРКМ получим

$$k_{\infty} = L^{\ddagger} \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q} e^{-\varepsilon_0/kT}, \quad (10.51)$$

где $Q^{\ddagger} = Q_1^{\ddagger} Q_2^{\ddagger}$. Если не принимать во внимание коэффициент прохождения L^{\ddagger} , то этот результат тождествен получаемому в методе переходного состояния. Это объясняется тем, что при высоких давлениях в равновесии находятся не только молекулы A^{\ddagger} с A^* , но и молекулы A с A^* , т. е. A^{\ddagger} и A .

В пределе очень низких давлений из уравнений (10.23) и (10.36) получаем

$$k_{11} = \lim_{[M] \rightarrow 0} (k_1/[M]) = \frac{k_2}{Q_2} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} N^*(\varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*/kT} d\varepsilon^* = k_2 \frac{Q_2^*}{Q_2}. \quad (10.52)$$

Получается интересный результат: константа скорости при низких давлениях зависит только от свойств реагирующих молекул и высоты энергетического барьера и не зависит от свойств активированного комплекса.

При другом выводе формулы (10.52) можно исходить из предела низких давлений в уравнении (10.23). Тогда получается иное выражение:

$$k_{11} = \int_{\varepsilon^*=\varepsilon_0}^{\infty} dk_1. \quad (10.53)$$

Это равносильно утверждению, что все активные молекулы реагируют, т. е. скорость реакции определяется скоростью активации, а скорость образования A^\ddagger из A^* в данном случае не существенна.

Глава 11

ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Введение

Для того чтобы произошла реакция, необходимо соударение трех частиц. Однако вероятность одновременного соударения трех частиц очень мала и всегда какие-то две из трех соударяющихся частиц встретятся раньше, чем к ним приблизится третья частица. Поэтому тримолекулярные реакции можно рассматривать как сложный процесс, состоящий из двух бимолекулярных стадий.

На первой стадии из двух частиц A и B образуется промежуточная частица:



Далее эта частица реагирует с частицей C с образованием продуктов реакции:



или при соударении ее с частицей C происходит стабилизация лабильной частицы AB^* :



По типу тримолекулярных реакций обычно протекают реакции рекомбинации двух атомов или простых радикалов в присутствии третьей частицы, реакции ассоциации с участием молекул и некоторые реакции между валентно-насыщенными двухатомными молекулами ($2NO + O_2$, $2NO + Hal_2$ и т. п.).

§ 2. Химическая активация

В результате рекомбинации атомов (например, при рекомбинации атомов водорода) или простых радикалов, а также при ассоциации атомов возникают лабильные промежуточные соединения в виде колебательно- (а иногда и электронно-) возбужденных молекул или радикалов.

Если частица активируется в момент образования в процессе химической реакции, то этот процесс называют *химической активацией*. Такая активация в отличие от термической, обусловленной молекулярными (тепловыми) соударениями, может

создать неравновесную ситуацию, в которой молекулы приобретают энергию, значительно превышающую среднюю тепловую энергию. Эта избыточная энергия может перераспределиться между различными степенями свободы при столкновениях или вызвать последующую химическую реакцию при наличии подходящего пути реакции.

Рассмотрим профили потенциальной энергии (рис. 11.1, 11.2) для схематической реакции:

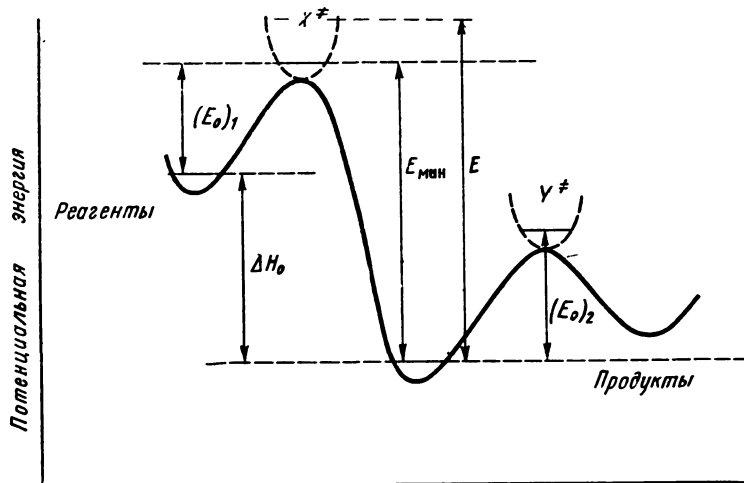
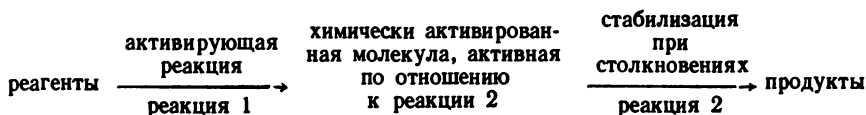


Рис. 11.1. Химическая активация при экзотермической реакции

На рисунках X^\ddagger представляет активированный комплекс для активирующей реакции, Y^\ddagger — активированный комплекс для последующей реакции химически активированной молекулы. Химически активированные молекулы возбуждены по крайней мере на величину

$$E_{\text{мин}} = (E_0)_1 - \Delta H_0, \quad (11.4)$$

где ΔH_0 — положительна или отрицательна в зависимости от того, является ли реакция эндотермической или экзотермической.

Если реагенты обладают средней тепловой энергией $\langle E_{\text{терм}} \rangle$, то средняя полная энергия химически активированных молекул будет равна

$$\langle E \rangle = (E_0)_1 - \Delta H_0 + \langle E_{\text{терм}} \rangle = E_{\text{мин}} + \langle E_{\text{терм}} \rangle. \quad (11.5)$$

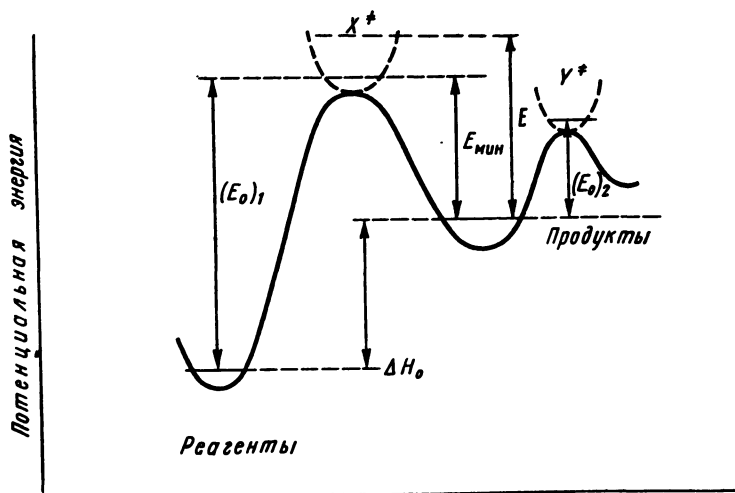


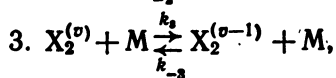
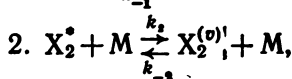
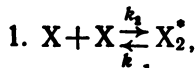
Рис. 11.2. Химическая активация при эндотермической реакции

Если критическая энергия $(E_0)_2$, необходимая для последующей реакции, меньше $E_{мин}$, молекулы AB^* могут вступить в эту реакцию при условии, что они не стабилизированы, т. е. их избыточная энергия не потеряна при молекулярных столкновениях.

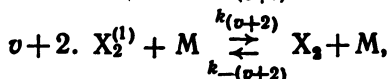
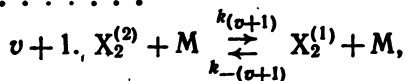
Как следует из соотношения между $(E_0)_1$, ΔH_0 и энергией активации для обратной реакции, химически активированные молекулы всегда настолько возбуждены, что может произойти обратная реакция, и это приведет к уменьшению скорости три-молекулярных реакций.

§ 3. Рекомбинация атомов

Рекомбинацию двух атомов X в присутствии простой третьей частицы M (например, Ar , Ne , H_2 и т. п.) можно рассматривать как последовательность бимолекулярных реакций:



.....



(11.6)

где X_2^* — нестабильный комплекс, а $X_2^{(v)}$ — одно из высших колебательных состояний молекулы X_2 .

Вообще, если рекомбинация атомов происходит в присутствии другого атома или простой молекулы, то дезактивация продукта X_2^* происходит до уровней, расположенных лишь немного ниже предела диссоциации.

Метод стационарных концентраций для X_2^* и колебательно-возбужденных состояний X_2 ($v \geq 1$) дает следующее выражение для скорости тримолекулярной реакции:

$$\frac{d[X_2]}{dt} = k_r [X]^2 [M], \quad (11.7)$$

где

$$k_r = \frac{k_{(v+2)} k_{(v+1)} k_v \dots k_2 k_1}{(k_{-(v+1)} + k_{(v+2)}) (k_{-v} + k_{(v+1)}) \dots (k_{-2} + k_3) (k_{-1} + k_2) [M]} \quad (11.7a)$$

есть кажущаяся константа скорости тримолекулярной реакции. По этому механизму происходит рекомбинация атомов H, D, O, N, а также взаимодействие атомов H с атомами F и Cl в присутствии атомов инертных газов (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Константы скорости тримолекулярных реакций

| Реакция | T, K | lg k_r (M), л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹ |
|--|----------|---|
| А. Рекомбинация атомов | | |
| H + H + M → H ₂ + M | 300 | 10 (H ₂) |
| | 1072 | 9,5 (H ₂) |
| | 3500 | 9,3 (H ₂); 8,3 (Ar) |
| | 4500 | 8,6 (Ar) |
| O + O + M → O ₂ + M | 300 | 8,9 (O ₂); 8,5 (Ar) |
| | 2000 | 7,4 (Ar) |
| | 4000 | 7,3 (Ar); 8,1 (Xe) |
| | 300 | 9,3 (Ne); 9,64 (Ar); 10,82 (H-C ₅ H ₁₂) |
| H + F + M → HF + M | 4500 | 8,7 (Ar) |
| | 3000 | 9,5 (Ar) |
| N + O + M → NO + M | 3000 | 9,5 (Ar) |
| Б. Ассоциация с участием молекул | | |
| O + O ₂ + M → O ₃ + M | 300 | 8,1 (O ₂) |
| | 380 | 8,1 (O ₂); 8,5 (O ₃) |
| O + NO + M → NO ₂ + M | 300 | 10,46 (O ₂) |
| Cl + NO + M → NOCl + M | 245 ± 50 | 10,5 (He); 10,5 (N ₂); 10,5 (SF ₆) |
| В. Реакции между валентно-насыщенными молекулами | | |
| 2NO + O ₂ → 2NO ₂ | 300 | 7,1 (эксп.); 3,3 (расч.) |
| | 413 | 4,0 (эксп.); 2,2 (расч.) |
| | 613 | 2,8 (эксп.); 2,0 (расч.) |

Возможен и другой механизм рекомбинации в том случае, если третья частица M — многоатомная молекула, способная образовывать долгоживущий комплекс с одним из рекомбинирующих атомов X . Так, известно, что $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ является в десятки раз более эффективной третьей частицей, чем Ag при рекомбинации атомов йода (см. табл. 11.1).

В этом случае имеет место следующий механизм рекомбинации:



Здесь образование комплекса MX — тримолекулярный процесс. Кроме того, если M — сложная частица или сильно взаимодействующая частица с возникающей молекулой продукта, то дезактивация сразу же произойдет до уровня, значительно более низкого, чем предел диссоциации.

При условии стационарности концентрации MX суммарная скорость реакции может быть представлена уравнением

$$\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [X]^2 [M]^2}{k_{-1} [M] + k_2 [X]} = k_r [X]^2 [M], \quad (11.9)$$

где k_r — кажущаяся константа скорости тримолекулярной реакции при условии $k_{-1}[M] \gg k_2[X]$, равная

$$k_r = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 K_1. \quad (11.10)$$

По этому механизму происходят рекомбинация атомов йода в присутствии $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и рекомбинация атомов кислорода при низких давлениях, катализируемая молекулами O_2 или NO .

§ 4. Реакции ассоциации с участием молекул

В реакциях ассоциации образуются богатые энергией продукты, которые, если их не изолировать, неизбежно распадутся. Единственную возможность стабилизации для этих соединений представляют соударения с химически инертными частицами, когда богатые энергией частицы могут потерять достаточное количество энергии.

Если полная энергия аддукта велика и имеется много степеней свободы, по которым эта энергия может перераспределиться, то время жизни аддукта возрастает и столкновения, необходимые для его стабилизации, могут быть достаточно редкими. Наоборот, если эти условия не выполняются, скорость химической реакции может лимитироваться процессами дезактивации при столкновениях. В таком случае говорят, что процесс лимитируется скоростью передачи энергии.

Запишем следующую схему реакции:



которая не учитывает того обстоятельства, что между основным состоянием АВ и активной молекулой АВ* могут существовать промежуточные энергетические состояния (см. аналогичную схему 11.6).

Применяя метод стационарных концентраций для АВ*, найдем суммарную скорость реакции:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A][B][M]}{k_{-1} + k_2 [M]} \rightarrow \begin{cases} k_{-1} > k_2 [M] \rightarrow k_2 K_1 [A][B][M] & (11.12) \\ k_{-1} < k_2 [M] \rightarrow k_1 [A][B]. & (11.13) \end{cases}$$

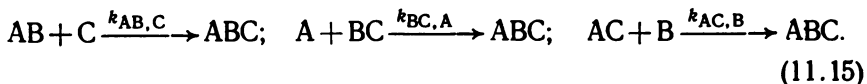
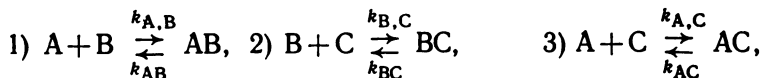
Как видно из уравнения (11.12), при низких давлениях реакция происходит по третьему порядку. По этому механизму протекают реакции атомов Н, О и Сl с NO, атомов Н и О с O₂ и т. п. (см. табл. 11.1).

§ 5. Реакции между валентно-насыщенными молекулами

1. Теория столкновений. Представим себе в общем виде тримолекулярную реакцию



как совокупность трех равновероятных реакций, состоящих в свою очередь каждая из двух бимолекулярных стадий:



Допустим, что на протяжении всей реакции существует равновесие между А, В и АВ, В, С и ВС, А, С и АС, т. е. справедливы равенства

$$k_{A,B}[A][B] = k_{AB}[AB], \quad k_{B,C}[B][C] = k_{BC}[BC],$$

$$k_{A,C}[A][C] = k_{AC}[AC]. \quad (11.16)$$

Суммарную скорость тримолекулярной реакции можно представить в виде уравнения

$$\frac{d[ABC]}{dt} = k_{AB,C}[AB][C] + k_{BC,A}[BC][A] + k_{AC,B}[AC][B]. \quad (11.17)$$

С учетом равенств (11.16) получим

$$\frac{d[ABC]}{dt} = \left\{ \frac{k_{AB,C} k_{A,B}}{k_{AB}} + \frac{k_{BC,A} k_{B,C}}{k_{BC}} + \frac{k_{AC,B} k_{A,C}}{k_{AC}} \right\} [A][B][C]$$

или

$$\frac{d[ABC]}{dt} = k_r [A][B][C], \quad (11.18)$$

где

$$k_r = \frac{k_{AB,C} k_{A,B}}{k_{AB}} + \frac{k_{BC,A} k_{B,C}}{k_{BC}} + \frac{k_{AC,B} k_{A,C}}{k_{AC}}. \quad (11.18a)$$

Подставим в это уравнение вместо каждой константы скорости соответствующее выражение из теории столкновений:

$$k_i = z_{0,i} e^{-E_{0,i}/RT} \quad (11.19)$$

для бимолекулярных стадий и

$$k_j = k_{0,j} e^{-E_{0,j}/RT} \quad (11.19a)$$

для мономолекулярных реакций диссоциации молекул АВ, ВС и АС. Получим следующее выражение:

$$k_r = \left\{ \frac{z_{0,AB,C} z_{0,A,B}}{k_{0,AB}} + \frac{z_{0,BC,A} z_{0,B,C}}{k_{0,BC}} + \frac{z_{0,AC,B} z_{0,AC}}{k_{0,AC}} \right\} e^{-E/RT} = z_0^{(\tau)} e^{-E/RT}, \quad (11.20)$$

аналогичное уравнению для константы скорости бимолекулярных реакций. В этом уравнении

$$E = E_{AB,C} + E_{A,B} - E_{AB} = E_{BC,A} + E_{B,C} - E_{BC} = E_{AC,B} + E_{A,C} - E_{AC}. \quad (11.20a)$$

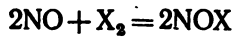
Поскольку z_0 для бимолекулярных реакций при обычных условиях имеет значение порядка 10^{-11} — 10^{-10} см³·с⁻¹, а k_0 — порядка 10^{-13} с⁻¹, то предэкспоненциальный множитель $z_0^{(\tau)}$ в уравнении (11.20) оказывается равным 10^{-36} — 10^{-33} см⁶·с⁻¹.

Из уравнения (11.20) видно также, что элементарная теория столкновений дает такую же зависимость $z_0^{(\tau)}$ от температуры, какая наблюдается для би- и мономолекулярных реакций, т. е. к виду

$$z_0^{(\tau)} \sim T^{1/2}. \quad (11.21)$$

Опытные данные же в таких реакциях указывают на отрицательную температурную зависимость фактора соударений.

2. Теория активированного комплекса. Для реакции



уравнение, представляющее вид константы скорости тримолекулярной реакции, запишется как

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{NOX}}^\ddagger}{Q_{\text{NO}}^2 Q_{\text{X}_2}} e^{-E_0^\ddagger/RT} \quad (11.22)$$

При деталлизации суммы по состояниям с учетом одной степени свободы внутреннего вращения вокруг оси, проходящей по линии X—X, получим

$$k_r = \kappa \frac{kT g^\ddagger}{h \prod_i^3 g_i} \frac{\left(\frac{2\pi m^\ddagger kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{\sigma^\ddagger} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\prod_i^3 \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right)^{3/2} \prod_i^3 \left(\frac{8\pi^2 I_i kT}{\sigma_i h^2}\right)} \times \\ \times \frac{(8\pi^2 I_m kT)^{1/2}}{h} \frac{\prod_{j=1}^{10} (1 - e^{-h\nu_j^\ddagger/kT})^{-1}}{\prod_i^3 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}} e^{-E_0/RT}, \quad (11.23)$$

Здесь I_m — приведенный момент инерции, равный

$$I_m = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (11.24)$$

I_1 и I_2 — моменты инерции (относительно оси вращения) двух частей молекулы, вращающихся одна относительно другой.

Обозначая через G все сомножители, не зависящие от температуры, получим

$$k_r = G T^{-3} \frac{\prod_{j=1}^{10} (1 - e^{-h\nu_j^\ddagger/kT})^{-1}}{\prod_i^3 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}} e^{-E_0^\ddagger/RT} \quad (11.25)$$

При умеренных температурах $e^{-h\nu/kT}$ обычно близка к нулю, следовательно, всю дробь, содержащую колебательные суммы по состояниям, можно приравнять к единице. Тогда получается выражение для константы скорости в виде

$$k_r = G T^{-3} e^{-E_0^\ddagger/RT}, \quad (11.26)$$

а предэкспоненциальный множитель

$$z_0(T) = GT^{-3} \quad (11.26a)$$

оказывается падающим с ростом температуры.

Без учета степени свободы внутреннего вращения у активированного комплекса получаем

$$z_0(T) = G'T^{-7/2}. \quad (11.26б)$$

Если E_0 равна нулю или мала, то температурная зависимость константы скорости тримолекулярной реакции определяется множителем T^{-3} или $T^{-7/2}$ и k_r должна уменьшаться при повышении температуры, что и наблюдается в опытах по окислению азота (см. табл. 11.1):

Раздел III

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ

Глава 12

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

§ 1. Простейшая молекулярная модель жидкостей

Жидкости по своим свойствам занимают промежуточное состояние между твердыми телами и парами, поэтому их можно рассматривать как твердые тела с нарушенной структурой или как сильно конденсированные пары.

Вблизи точки замерзания плотность большинства жидкостей меньше плотности кристаллов. Вследствие этого можно сделать вывод о том, что в жидкостях имеются пустоты (дырки или полости), аналогичные вакансиям в кристаллах. Такая квазирешеточная модель жидкостей подтверждается рентгенографически.

Простейшая модель представляет молекулы жидкостей в виде несжимаемых шариков массой m и диаметром d , движущихся в пространстве, свободном от силовых полей. Если каждая молекула окружена c молекулами, равноудаленными от нее на расстояние r , то среднее число столкновений молекулы с поверхностью клетки, в которую она заключена, в 1 секунду оказывается равным

$$z_c = \frac{6}{r-d} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}. \quad (12.1)$$

§ 2. Энергия взаимодействия в жидких системах

Экспериментально установлено, что энергию взаимодействия изолированной пары сферических частиц можно представить уравнением $V(r) = Ar^{-n} + Br^{-m}$, (12.2)

где A и B — характеристические параметры вещества; n и m — целые числа ($n > m$). Для случая $n=12$ и $m=6$, который наиболее распространен, известно уравнение Леннард—Джонса:

$$V(r) = 4D_e \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (12.3)$$

где D_e — глубина потенциальной ямы (рис. 12.1).

Чтобы применить это уравнение к конденсированным системам, надо предположить сначала, что вся энергия взаимодействия в них определяется только парными взаимодействиями соседних молекул. В этом приближении потенциальная энергия системы из N одинаковых молекул, окруженных с равноудаленными молекулами, равна

$$U = NcV/2. \quad (12.4)$$

Множитель $1/2$ вводится для того, чтобы дважды не учитывать одно и то же взаимодействие. Средняя потенциальная энергия молекулы задается равенством

$$U_i = cV/2. \quad (12.5)$$

Применим приближение, учитывающее взаимодействия только с ближайшими соседями (в пределах первой координационной сферы), к некоторому бинарному раствору. Пусть раствор образован из N_1 молекул растворителя и N_2 молекул растворенного вещества, причем $N_2 \ll N_1$, так что можно не принимать во внимание столкновения молекул растворенного вещества между собой.

Допустим еще, что все молекулы — сферической формы, одинакового размера и с одинаковыми координационными числами.

Пусть cN_2 — число столкновений молекул растворителя и растворенного вещества, тогда число столкновений между молекулами растворителя и полная энергия взаимодействия в системе будут равны соответственно

$$\frac{1}{2} c (N_1 - N_2),$$

$$U_{12} = cN_2V_{12} + \frac{1}{2} c (N_1 - N_2) V_{11}. \quad (12.6)$$

Здесь V_{12} и V_{11} — энергии попарного взаимодействия различных и одинаковых частиц.

Поскольку потенциальная энергия чистых жидкостей до смешивания была равна

$$U_{11} + U_{22} = \frac{1}{2} c (N_1V_{11} + N_2V_{22}), \quad (12.7)$$

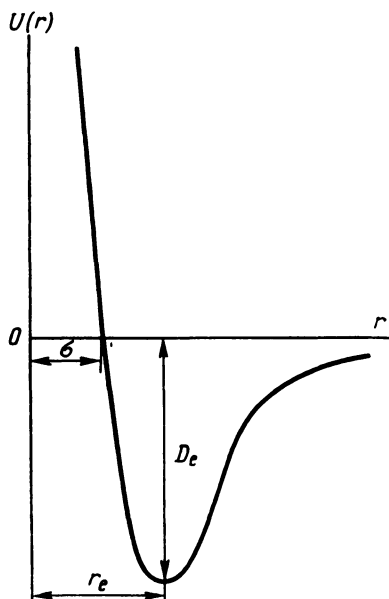


Рис. 12.1. Энергия взаимодействия двух изолированных молекул

то изменение потенциальной энергии при образовании раствора составит

$$\Delta U = N_2 \left[c \left(V_{12} - \frac{1}{2} V_{11} - \frac{1}{2} V_{22} \right) \right] = N_2 \Delta U^0. \quad (12.8)$$

Величину

$$\Delta U^0 = c \left(V_{12} - \frac{1}{2} V_{11} - \frac{1}{2} V_{22} \right) \quad (12.9)$$

называют *энергией взаимодействия*.

При образовании бинарных растворов произвольного состава ($N_1 \geq N_2$) получаем следующее выражение для изменения потенциальной энергии:

$$\Delta U = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \Delta U^0. \quad (12.10)$$

Растворы, для которых выполняется это соотношение, были названы Хильдебрандом регулярными. Теория Хильдебранда оказалась применимой для описания бинарных растворов неполярных веществ и почти полностью утрачивает смысл для большинства водных растворов.

§ 3. Образование ионных пар в водных растворах

Энергия электростатического взаимодействия двух изолированных ионов А и В с радиусами r_A и r_B и зарядами z_A и z_B , разделенных расстоянием r в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , определяется соотношением

$$U = \frac{z_A^2 e^2}{2\epsilon r_A} + \frac{z_B^2 e^2}{2\epsilon r_B} + \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r}. \quad (12.11)$$

Изменение энергии при удалении ионов на бесконечное расстояние от положения, при котором они непосредственно соприкасаются, равно

$$\Delta U = U_{r=\infty} - U_{(r=r_A+r_B)} = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon (r_A + r_B)}. \quad (12.12)$$

Если ионы отталкиваются друг от друга с силой, обратно пропорциональной $(n+1)$ степени расстояния между ними, то для энергии взаимодействия однозарядных ионов противоположного знака в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ имеем

$$V(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (12.13)$$

При $r=r_e$ энергия взаимодействия имеет минимальное значение, поэтому

$$V_e = -\frac{e^2}{\epsilon r_e} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (12.14)$$

§ 4. Число столкновений между ионами в растворе

Если в 1 см³ содержится c_A однозарядных ионов типа А и c_B однозарядных ионов типа В, то число столкновений между ними в 1 секунду в результате кулоновского взаимодействия, по Ланжевону, будет равно

$$z_{AB} = 4\pi c_A c_B (u_A^0 + v_A^0) \frac{e}{e}, \quad (12.15)$$

где u_A^0 и v_B^0 — абсолютные скорости движения ионов А и В.

Учитывая связь коэффициентов диффузии с абсолютными скоростями движения ионов:

$$u_A^0 = \frac{D_A e}{kT} \quad \text{и} \quad v_B^0 = \frac{D_B e}{kT}, \quad (12.15a)$$

получим другую форму уравнения Ланжевона:

$$z_{AB} = 4\pi c_A c_B (D_A + D_B) \frac{e^2}{ekT}. \quad (12.16)$$

Более общее выражение для числа столкновений между однозарядными ионами с учетом как электростатического взаимодействия, так и броуновского движения и вязкого сопротивления среды было получено Дебаем в виде

$$z_{AB} = 4\pi c_A c_B (D_A + D_B) \left(1 - e^{-\frac{e^2}{ekTd}}\right)^{-1} \frac{e^2}{ekT}, \quad (12.17)$$

где $d = r_A + r_B$.

Если электростатическая энергия велика, то это уравнение сводится к уравнению Ланжевона. Если же электростатическая энергия мала, то уравнение Дебая сводится к уравнению Смолуховского:

$$z_{AB} = 4\pi c_A c_B (D_A + D_B) (r_A + r_B), \quad (12.18)$$

вывод которого приведен ниже при рассмотрении реакций, лимитируемых диффузией.

Если при каждом столкновении происходит их объединение, то константу скорости бимолекулярной реакции можно выразить как

$$k = \frac{N_A}{1000} 4\pi (D_A + D_B) \frac{e^2}{ekT} \left(1 - e^{-\frac{e^2}{ekTd}}\right)^{-1} \frac{l}{\text{моль} \cdot \text{с}}. \quad (12.19)$$

В опытах по рекомбинации иона водорода с органическими анионами (CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ и т. п.) константа скорости удовлетворительно оценивается по уравнению Ланжевона.

§ 5. Применение теории столкновений

На скорость реакций в растворе влияет наряду с концентрациями реагентов и температурой (как в газовых реакциях)

еще и природа растворителя. Если полагать, что скорость реакций в растворах определяется соударениями, то за основу количественного описания кинетики этих реакций можно принять уравнение Траутца—Льюиса:

$$k = z_0 e^{-E_a/RT} = \frac{N_A}{1000} (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E_a/RT}. \quad (12.20)$$

Представим его в аррениусовской форме:

$$k = A e^{-E_A/RT}, \quad (12.21)$$

где

$$E_A = E_a + \frac{RT}{2} \quad \text{и} \quad A = z_0 e^{1/2}.$$

Статистический анализ значений A для большого числа реакций в растворах, выполненный Мельвин—Хьюзом, дает для $\lg A$ наиболее вероятное значение $11 \pm 0,5$, т. е. величину, совпадающую с наиболее вероятной для большинства бимолекулярных газовых реакций. На рис. 12.2 изображено распределение числа бимолекулярных реакций в растворах по значениям логарифма аррениусовского параметра A .

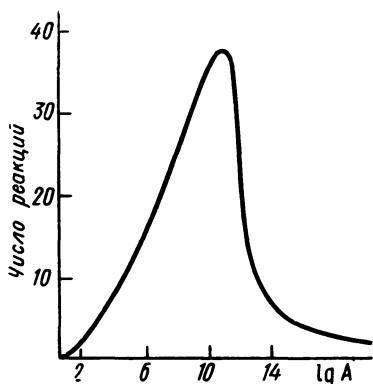


Рис. 12.2. Определение наиболее вероятного значения аррениусовского параметра A для бимолекулярных реакций в растворах

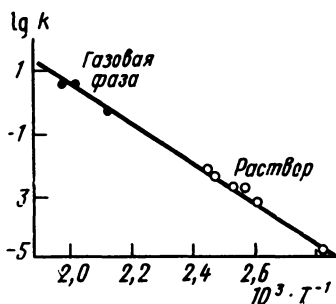


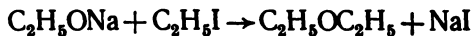
Рис. 12.3. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции распада $C_2H_4I_2$ в газовой фазе и в растворе CCl_4

Говорят, что бимолекулярные реакции, скорости которых задаются уравнением Траутца—Льюиса, идут с «нормальными» скоростями. Однако многие реакции в газовой фазе и в растворах идут со скоростями, которые в P раз отличаются от предсказанных уравнением (12.20) скоростей. В этих случаях константа скорости бимолекулярных реакций выражается эмпирическим уравнением

$$k = P z_0 e^{-E_a/RT} \quad (12.22)$$

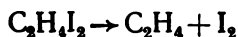
Если P больше или меньше единицы, то соответствующие реакции называются быстрыми или медленными. Обычно медленных (некаталитических) реакций в растворах больше, чем быстрых.

Применимость теории столкновений к реакциям в растворах определяется тем, насколько реальные размеры молекул (r_A и r_B) дают сходимость с опытными значениями констант скорости. Например, для реакции



кинетические эксперименты дают $(r_A + r_B) \sim 5 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с молекулярными параметрами этих молекул.

В том случае, когда реакция может протекать и в газовой фазе и в растворе, обычно сравнивают энергии активации и предэкспоненциальные множители A . Так, для реакции распада дийодэтана



в газовой фазе и в растворе данные по зависимости $\lg k$ от $1/T$ ложатся на одну и ту же прямую (рис. 12.3). Однако, как будет показано ниже, имеется много реакций, в которых весьма существенное влияние оказывают растворители.

§ 6. Применение теории активированного комплекса

1. Соотношение между константами скорости. Эйринг и Уинн-Джонс первыми применили уравнение теории активированного комплекса:

$$k_a = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} = \kappa \frac{kT}{h} K_a^\ddagger \quad (12.23)$$

к реакциям различных порядков в конденсированных фазах. Особенно широкое применение это уравнение нашло в физической органической химии.

В уравнении (12.23) истинная константа равновесия определяется уравнением

$$K_a^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} = K_c^\ddagger \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (12.24)$$

где a_i и γ_i — активности и коэффициенты активности реагентов соответственно. Из уравнений (12.23) и (12.24) получаем выражение для константы скорости:

$$k_c = k_a \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right). \quad (12.25)$$

Если требуется сравнить теперь константы скорости некоторой реакции в двух различных средах, то для этого надо знать (или определить) коэффициенты активности. Так, если

сравнивать константы скорости реакции в разных растворителях или в растворе и в газовой фазе, то коэффициенты активности в растворе следует определять по уравнению

$$\gamma_{x_i} = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{p_i^{\text{ст}} x_i} = \frac{y_i}{x_i} \frac{P}{p_i^{\text{ст}}} = \text{const} \frac{y_i}{x_i}, \quad (12.26)$$

где y_i и x_i — мольные доли растворенного вещества в паре над раствором и в растворе соответственно.

Если коэффициенты активности в растворе определены по отношению к идеальному газу при давлении 1 атм, выбранному в качестве стандартного состояния, то константа скорости реакции в растворе приобретет выражение

$$k_{\text{раств}} = k_{\text{газ}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}. \quad (12.26a)$$

При изучении кинетики реакций в растворах часто пользуются в качестве стандартного состояния чистой жидкостью. В этом случае коэффициенты активности определяются по отклонениям свойств растворов от идеальных, т. е. соотношением

$$\gamma_i = a_i/c_i, \quad (12.27)$$

а константа скорости реакции в реальном растворе будет иметь вид

$$k_{\text{раств}} = k_{\text{ид.раств}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}. \quad (12.27a)$$

Для двух различных растворителей, обозначаемых индексами I и II, получаем

$$\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{(\gamma_A \gamma_B / \gamma_{\ddagger})_I}{(\gamma_A \gamma_B / \gamma_{\ddagger})_{II}}. \quad (12.28)$$

Это уравнение можно переписать в иной форме, если учесть, что отношение коэффициентов активности для двух растворителей равно отношению парциальных давлений растворенных веществ в этих растворах, т. е.

$$\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{\pi_A \pi_B}{\pi_{\ddagger}}, \quad (12.28a)$$

где π — отношение парциальных давлений в растворителях I и II при соответствующих концентрациях.

2. Энергия активации в газовой фазе и в растворе. Для сравнения воспользуемся уравнением Ленгмюра, дающим зависимость коэффициентов активности от температуры:

$$\gamma_i = \beta_i T^{1/2} e^{-\Delta H_i / RT}, \quad (12.29)$$

где β_i — постоянная (для неассоциированных жидкостей, равная ~ 5); ΔH_i — теплота испарения вещества.

С учетом уравнения Ленгмюра уравнение (12.26а) приобретает следующую форму:

$$k_{\text{раств}} = k_{\text{газ}} \frac{\beta_A \beta_B}{\beta^\ddagger} T^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (12.30)$$

или

$$k_{\text{раств}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{\beta_A \beta_B}{\beta^\ddagger} T^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H^\ddagger}{RT}\right). \quad (12.31)$$

Величина $(\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H^\ddagger)$ вряд ли превышает несколько килоджоулей при значении E_0 в несколько десятков килоджоулей, т. е. в общем случае энергия активации реакции в растворе мало отличается от энергии активации этой же реакции в газовой фазе. Это справедливо лишь при отсутствии взаимодействия между молекулами растворителя и растворенных веществ. Наличие взаимодействия может привести к резкому увеличению или уменьшению скорости реакции. Так, сольватация растворителем одного или нескольких реагирующих веществ (рис. 12.4, а) приводит к увеличению энергии активации и замедлению реакции. Действительно, если реагирующие вещества

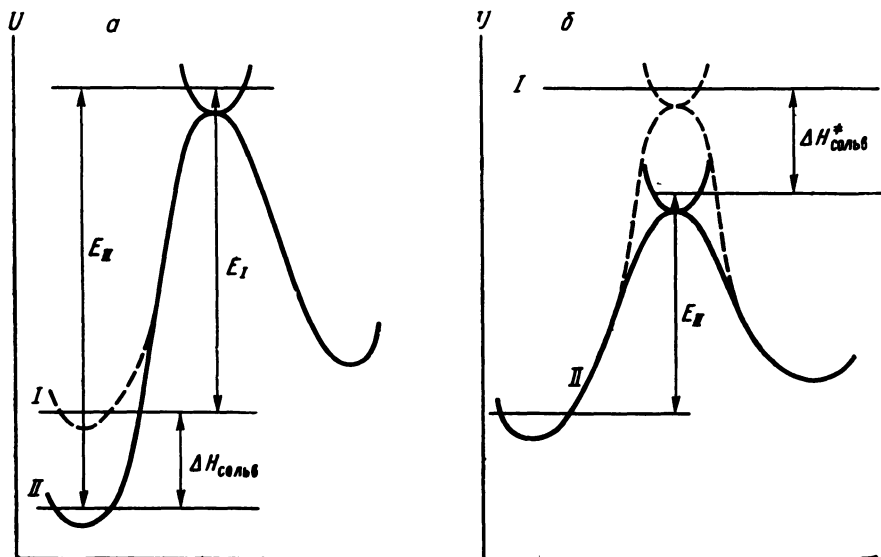
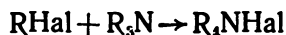


Рис. 12.4. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой: а — активированный комплекс не сольватирован, а исходные вещества сольватированы (II) или не сольватированы (I); б — исходные вещества не сольватированы, а активированный комплекс сольватирован (II) или не сольватирован (I)

окружены оболочкой из молекул растворителя, они не могут достаточно сблизиться, чтобы началось образование активированного комплекса, пока хотя бы одна молекула растворителя не отделится от каждой из них. Энергия, требуемая для удаления молекулы воды от ионов, значительна, например, для иона гидроксид она составляет 88 кДж/моль.

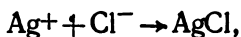
При сольватации активированного комплекса энергия активации уменьшается (см. рис. 12.4, б) и скорость реакции увеличивается. По-видимому, этим объясняется сильная зависимость скорости медленных реакций Меншуткина:



от природы растворителя.

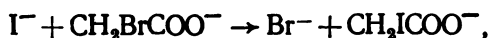
§ 7. Ионные реакции. Уравнение Бренстеда—Бьеррума

Ионные реакции в растворах можно подразделить на два типа. К первому типу относятся реакции между элементарными ионами, сопровождающиеся значительным выигрышем свободной энергии. Их кинетика определяется частотой столкновений или скоростью, с которой ионы одного или другого вида частично десольватируются. Скорость реакций такого типа, например реакций

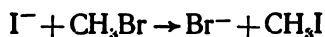


лимитируется диффузией и хорошо описывается уравнением Дебая (12.19). Анализ таких (быстрых) реакций будет проведен ниже.

В этом параграфе мы рассмотрим ионные реакции второго типа, такие как



которая аналогична реакции



и отличается от нее только тем, что при атоме С имеется заряженная COO^- , которая непосредственно в реакции не участвует. При использовании метода активностей анализ таких процессов особой трудности не представляет.

По Бренстеду, первая стадия реакции между ионами А и В в растворе состоит в образовании комплекса С, который находится в равновесии с ионами А и В:



Если промежуточный комплекс превращается затем в продукты, то скорость реакции будет равна

$$-\frac{dc_C}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = kc_C. \quad (12.33)$$

Константу равновесия реакции (12.32) можно выразить через активности:

$$K_a = \frac{a_C}{a_A a_B} = \frac{c_C}{c_A c_B} \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (12.34)$$

откуда

$$c_C = K_a c_A c_B \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C} \right). \quad (12.34a)$$

Из уравнений (12.33) и (12.34a) получаем выражение для скорости реакции:

$$\frac{dc_P}{dt} = kK_a c_A c_B \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C} \right). \quad (12.35)$$

Наблюдаемая константа скорости бимолекулярной реакции будет равна

$$k_r = \frac{1}{c_A c_B} \frac{dc_P}{dt} = kK_a \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C} \right). \quad (12.36)$$

Поскольку при $c_i \rightarrow 0$ $\gamma_A \gamma_B / \gamma_C = 1$, обозначим $k_{r,c=0} = k_r^0$. В этом случае получаем выражение для константы скорости ионной реакции, аналогичное выражениям (12.26a) и (12.27a):

$$k_r = k_r^0 \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C} \right). \quad (12.37)$$

Теория Дебая—Хюккеля дает следующее выражение для логарифма коэффициента активности:

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 e^2 \kappa / 2\epsilon kT. \quad (12.38)$$

Здесь $1/\kappa$ — радиус ионной атмосферы, а κ равна

$$\kappa = \left[\frac{4\pi \sum_i (n_i z_i^2 e^2)}{\epsilon kT} \right]^{1/2} \quad (12.38a)$$

или с учетом соотношения $n_i = N_A c_i / 1000$ получаем

$$\kappa = \left(\frac{8\pi N_A e^2}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{I}. \quad (12.39)$$

Из уравнений (12.37) и (12.38) можно найти, что

$$\ln(k_r/k_r^0) = \frac{z_A z_B e^2 \kappa}{\epsilon kT}. \quad (12.40)$$

откуда

$$k_r = k_r^0 \exp \left(\frac{z_A z_B e^2 \kappa}{\epsilon kT} \right). \quad (12.41)$$

Учитывая, (12.39), получаем

$$\lg \frac{k_r}{k_r^0} = \frac{e^2}{2,3\epsilon kT} \left(\frac{8\pi N_A e^2}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} z_A z_B \sqrt{I}. \quad (12.42)$$

Поэтому, если изобразить, согласно уравнению (12.42), известному в литературе под названием уравнения Бренстеда—Бьеррума, зависимости $\lg(k_r/k_r^0)$ от \sqrt{I} для различных ионных реакций в одном и том же растворителе и при одной и той же температуре (рис. 12.5), получим серию прямых линий, наклоны которых относятся между собой как небольшие целые числа.

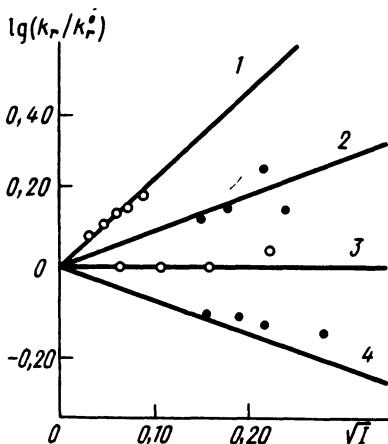
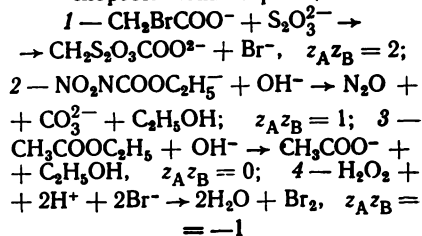


Рис. 12.5. Влияние ионной силы на скорость ионных реакций:



Уравнения (12.38)—(12.42) не учитывают реакций ионов с растворителем, а также образования ионных пар из ионов противоположного знака. Этим и объясняются отклонения от линейности в реакциях (2) и (4) на рис. 12.5, которые выходят за пределы экспериментальных ошибок.

В случае взаимодействия иона с нейтральной молекулой константа скорости (а не ее логарифм) оказывается линейно зависящей от ионной силы раствора. Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции называется *первичным солевым эффектом*.

В случае слабых электролитов скорость реакции может измениться вследствие изменения концентрации одного из реагирующих веществ в присутствии посторонних электролитов, влияющих на ионную силу раствора и степень диссоциации электролита. Это явление называется *вторичным солевым эффектом*. Оба эффекта существенны в кислотно-основном катализе.

§ 1. Введение

До сравнительно недавнего времени наиболее быстрыми реакциями, скорость которых можно было измерить, были реакции с временами полупревращения порядка минуты или, в лучшем случае, секунды. Многие реакции, особенно ионные, протекают значительно быстрее и их нельзя было исследовать кинетически. Однако за последние десятилетия были разработаны методы, позволяющие значительно расширить диапазон измеряемых скоростей реакций.

При использовании простых традиционных методов нельзя точно измерить скорости реакций первого порядка с периодом полупревращения много меньше 10 с. Некоторыми новыми методами удается измерить периоды полупревращения от 10^{-7} — 10^{-9} с. Таким образом, интервал доступных измерений скоростей реакций расширился примерно на 10 порядков. Такие же соотношения имеют место и для реакций второго порядка.

На рис. 13.1 для наглядности представлены интервалы скоростей реакций, измеряемых обычными и специальными методами.

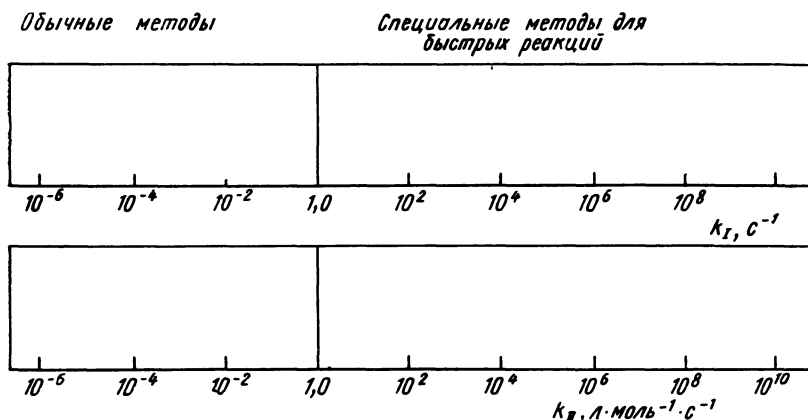


Рис. 13.1. Интервалы констант скорости, измеряемых обычными и специальными методами для быстрых реакций

Наименьшие периоды полупревращения (порядка 10^{-9} с) были измерены релаксационными ультразвуковыми методами, а также методом флуоресценции. Затем следуют методы ЭПР, релаксационные методы температурного скачка и электрического импульса ($\tau_{1/2} \sim 10^{-8}$ — 10^{-6} с) и флешфотолиз ($\tau_{1/2} \sim 10^{-5}$ с). Ближе к нижним границам находятся электрохимические методы и метод ЯМР ($\tau_{1/2} \sim 10^{-4}$ с) и различные варианты струевых методов ($\tau_{1/2} \sim 10^{-3}$ с).

§ 2. Энергетика быстрых реакций

1. Критическая энергия. Можно сказать, что для описания быстрых реакций специальных теорий не требуется. Они укладываются в рамки обычной теории столкновений:

$$k = z_0 e^{-E_a/RT}, \quad (13.1)$$

только энергия активации этих реакций очень мала ($E_a < 40$ кДж/моль). Ниже показано, как меняются величины констант скорости бимолекулярных реакций при изменении энергии активации. Частотный множитель предполагается постоянным и равным $z_0 = 10^{11}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при 298 К.

| | | | | | | |
|---|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| E_a , кДж/моль | 58,6 | 52,3 | 41,8 | 29,3 | 16,7 | (0) |
| k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ | 10 | 10 ³ | 10 ⁴ | 10 ⁶ | 10 ⁸ | (10 ¹¹) |

В последнем столбце числа взяты в скобки потому, что при нулевой энергии активации скорость реакции лимитируется диффузией, которая сама требует небольшой энергии активации (4—13 кДж/моль), вследствие чего скорость реакции слегка увеличивается при повышении температуры.

Если рассматривать активацию f внутренних степеней свободы, то вместо уравнения (13.1) для константы скорости следует рассматривать выражение

$$k = z_0 \frac{(E/RT)^f}{f!} e^{-E/RT}. \quad (13.2)$$

Теория активированного комплекса приводит к следующему уравнению:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}. \quad (13.3)$$

Экспериментально трудно отличить теоретические выражения (13.1) и (13.3) от эмпирического уравнения Аррениуса

$$k = A e^{-E_A/RT}. \quad (13.4)$$

Они интерпретируют эффективную энергию активации E_A как критическую энергию, просто связанную с энергией активации E_a и теплотой активации ΔH^\ddagger :

$$E_A = E_a + 1/2RT \approx E_a \quad (13.5)$$

и

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT \approx \Delta H^\ddagger.$$

Величина критической энергии обусловлена вкладами нескольких различных факторов, которые будут рассмотрены ниже.

2. Вклады различных факторов в критическую энергию. Эксперимент показывает, что критическая энергия в значитель-

ной мере определяется растяжением химических связей в молекулах реагирующих веществ. Можно построить диаграмму потенциальной энергии для переноса протона от H_3O^+ к различным анионам A_1^- и A_2^- , полагая, что кривые потенциальной энергии для растяжения связей $\text{A}_1\text{—H}$ и $\text{A}_2\text{—H}$ имеют одинаковую форму и одно и то же равновесное расстояние A—H . Одновременно следует принять, что изменения потенциальной энергии равны изменениям энтальпии активации.

Если предположить дополнительно, что другие вклады в энтальпию активации ΔH^\ddagger (обусловленные, например, отталкиванием и т. п.) одинаковы для A_1H и A_2H , то при переходе от одного аниона к другому получим соотношение

$$\delta E_A = \delta(\Delta H^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta H) \quad (13.6)$$

между изменениями энергии активации и тепловых эффектов разрыва химических связей (рис. 13.2).

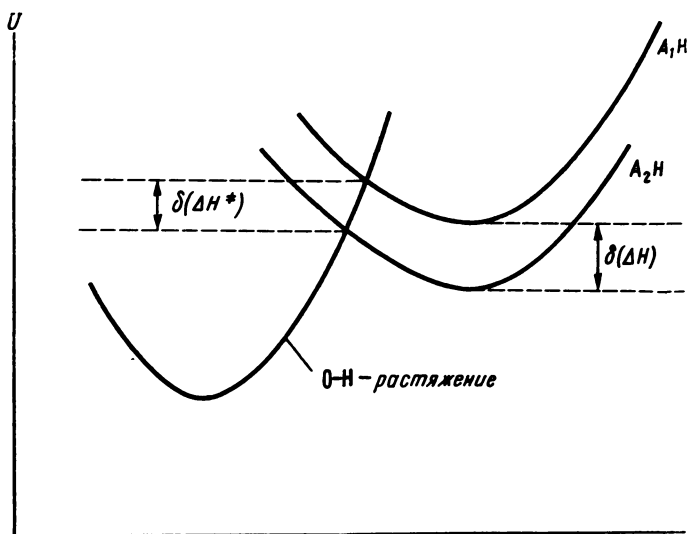


Рис. 13.2. Диаграмма потенциальной энергии для переноса протона от H_3O^+ к аниону A_1^- или A_2^- : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$

Однако не существует точной корреляции между значениями энергий активации реакций и энергиями диссоциации связей, особенно в растворе. По всей видимости, существенны и другие факторы.

Когда атомы сближаются, возникают короткодействующие силы отталкивания, обусловленные перекрыванием электронных оболочек. Важное значение имеет ион-дипольное взаимодействие. Так, в ряду нескольких реакций в растворе измене-

ния E_A до 29 кДж/моль можно скоррелировать с изменениями дипольных моментов реагирующих веществ.

Эффекты сольватации можно отнести к общей разнице в сольватации исходных веществ и активированного комплекса (см. рис. 12.4).

Наконец, для реакций, лимитируемых диффузией, значение E_A определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии согласно формуле Стокса—Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi\eta r, \quad (13.7)$$

т. е. зависит от изменения параметра T/η с температурой (η — вязкость среды). Для малых атомов и молекул ($r \sim 10^{-8}$ см) в обычных растворителях это приводит к значению $E_A \sim 4$ —13 кДж/моль.

Исследование быстрых реакций позволяет оценить значение перечисленных энергетических факторов, которые становятся особенно важными в тех случаях, когда величина E_A относительно мала.

§ 3. Реакции, лимитируемые диффузией

1. Диффузия нейтральных частиц. Согласно закону Фика, число частиц n , пересекающих поверхность S в 1 с, пропорционально площади поверхности и градиенту концентрации частиц в направлении потока:

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc_r}{dr}. \quad (13.8)$$

При центрально-симметричной диффузии в стационарном режиме концентрация частиц растворенного вещества на расстоянии r от поверхности равна

$$c_r = c(1 - r_0/r), \quad (13.9)$$

где c — объемная концентрация частиц ($c_r = c$ при $r \rightarrow \infty$). Очевидно, что $c_r = 0$ при $r = r_0$ и $\frac{dc_r}{dr} = \frac{cr_0}{r^2}$. Число частиц, пересекающих сферическую поверхность $4\pi r^2$ в 1 с в направлении увеличения r , определяется уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi Dcr_0, \quad (13.10)$$

а число частиц, достигающих поверхности за 1 с, — уравнением

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi Dcr_0. \quad (13.10a)$$

Число частиц типа А, которые в процессе диффузии достигают за 1 с сферическую поверхность с радиусом ($r_A + r_B$), равно

$$z_0 = 4\pi D_A (r_A + r_B) c_A. \quad (13.11)$$

Эту величину можно рассматривать как число столкновений всех молекул типа А с одной молекулой типа В. Полное число столкновений за 1 с между всеми движущимися молекулами типа А и всеми неподвижными молекулами типа В определится соотношением

$$vz_A = 4\pi D_A (r_A + r_B) c_A c_B. \quad (13.12)$$

Аналогично, для другого случая

$$Az_B = 4\pi D_B (r_A + r_B) c_B c_A. \quad (13.12a)$$

Поскольку оба процесса не зависят один от другого, полная частота столкновений будет равна сумме этих величин:

$$Az_B = 4\pi (D_A + D_B) (r_A + r_B) c_A c_B. \quad (13.13)$$

Это уравнение является одной из форм уравнения Смолуховского и представляет собой выражение для скорости реакции нейтральных частиц, лимитируемых диффузией.

Множитель, стоящий перед произведением концентраций частиц А и В, есть константа скорости реакции:

$$k_D = 4\pi (D_A + D_B) (r_A + r_B) \left(\frac{\text{мл}}{\text{молекула} \cdot \text{с}} \right). \quad (13.14)$$

Для перевода в обычные единицы умножим правую часть уравнения (13.14) на N_A и разделим на 1000:

$$k_D = \frac{4\pi N_A}{1000} (D_A + D_B) (r_A + r_B) (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}). \quad (13.15)$$

Подставив затем из уравнения (13.7) значения D_A и D_B в уравнение (13.15), получим

$$k_D = \frac{2N_A kT}{3000\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}. \quad (13.16)$$

Как показывают расчеты, различие в радиусах сталкивающихся частиц не оказывает существенного влияния на величину k_D . Поэтому примем их равными друг другу, тогда для константы скорости получается чрезвычайно простое выражение:

$$k_D = \frac{8RT}{3000\eta} (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}). \quad (13.17)$$

Оно показывает, что константа скорости реакции, лимитируемой диффузией, обратно пропорциональна вязкости среды, а энергия активации реакции должна совпадать с энергией активации вязкого течения, т. е. должна быть величиной малой по сравнению с энергией активации обычных химических реакций. Все это приблизительно соответствует опытным данным. Так, расчеты показывают, что в воде при 298 К и вязкости $\eta=1$ сП величина константы скорости $k_D=7 \cdot 10^9$, а в бензоле ($\eta=0,65$ сП) и хлороформе ($\eta=0,57$ сП) величины равны соответственно $9,5 \cdot 10^9$ и $1,05 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Эти значения близки к наблюдаемым для быстрых реакций в растворах. Например, константа скорости рекомбинации атомов йода в различных растворителях имеет порядок величины 10^{10} л·моль⁻¹·с⁻¹. Другим примером реакций, скорость которых определяется диффузией, является тушение флуоресценции хирина в воде в присутствии галогенидов калия, когда $k_{оп} = 2 \cdot 10^9$ при 293 К, а $k_{выч} = 6,5 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Скорость диффузии не будет влиять на скорость реакции в пределах 1%, если энергия активации реакции больше 25 кДж/моль, что при «нормальной» величине предэкспоненциального множителя соответствует константам скорости меньше 10^7 л·моль⁻¹·с⁻¹.

2. Диффузия заряженных частиц. Если реагирующие частицы А и В — ионы, надо учитывать влияние электростатических сил на скорость реакции. В этом случае, по Дебаю,

$$k = \frac{8RT}{3000\eta} \frac{\delta}{e^\delta - 1}, \quad (13.18)$$

где

$$\delta = \frac{z_A z_B e^2}{ekT\sigma}, \quad (13.19)$$

а σ — расстояние максимального сближения ионов ($r_A + r_B$), необходимое для реакции. Для зарядов разного знака (когда $z_A z_B < 0$) фактор $\delta/(e^\delta - 1)$ больше 1, для зарядов одного знака он меньше 1. Этот фактор зависит также от принятого расстояния наибольшего сближения ионов σ .

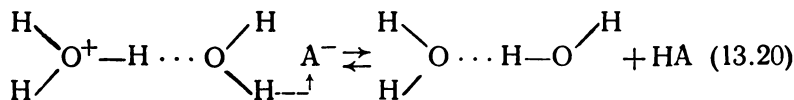
Одной из наиболее быстрых наблюдавшихся реакций в воде является реакция нейтрализации:



с константой скорости, равной при 296 К $k_D = (1,4 + 0,2) \cdot 10^{11}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

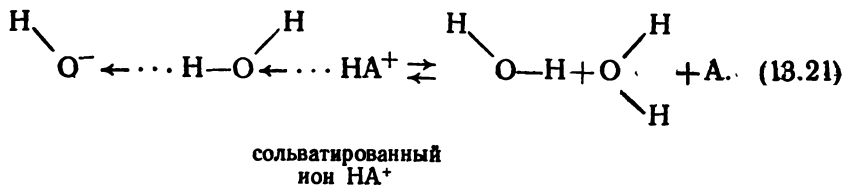
Как указал Эйген, константы скорости k_D , вычисленные по уравнению (13.18), лучше всего совпадают с экспериментальными значениями при σ , равном 6—8Å. Поскольку это расстояние соответствует 2—3 межъядерным расстояниям в водородной связи Н...О, возникает представление об особом механизме реакций такого типа.

В таких реакциях не происходит передачи протона в прямом смысле, а всего лишь гротгусовский сдвиг протона вдоль водородной связи без удаления сольватирующей оболочки. В общем виде с участием аниона А⁻ этот механизм может быть представлен (по Эйгену) следующим образом:



сольватированный
ион А⁻

или с участием гидроксила:



3. Туннельный эффект в реакциях переноса протона. Реакции переноса протона (13.20) и (13.21), по-видимому, единственные, в которых удалось обнаружить отклонение от классического поведения — проявление квантовомеханического туннельного эффекта.

Речь идет о конечной вероятности для преодоления частицей энергетического барьера в случае, если даже ее энергия меньше высоты барьера. Так как с частицей, имеющей массу m и скорость v , по де Бройлю, связана длина волны

$$\lambda = h/mv, \quad (13.22)$$

представление о реакции как о преодолении энергетического барьера материальной точкой массы m можно заменить представлением о волне, падающей на энергетический барьер. Решение полученного уравнения показывает, что для системы с энергией меньше высоты барьера имеется конечная вероятность «проникновения» через барьер, что по классической теории было бы невозможно.

Туннельный эффект растет с ростом длины волны, т. е. по мере уменьшения массы частицы. Этим и объясняется его роль в реакциях переноса протона. Действительно, при обычных температурах длина волны для протона равна 0,1—0,2 нм, что гораздо больше, чем для других атомов, и сравнимо с ожидаемой шириной энергетического барьера. Беллом с сотрудниками было найдено, что ширина барьера у основания для системы $\text{C}\text{H}\dots\text{F}$ равна 0,117 нм, а Колдиным и Харборном — 0,16 нм для системы $\text{C}\text{H}\dots\text{O}$.

Предсказывают следующее проявление туннельного эффекта в кинетике. Выше комнатной температуры график зависимости $\ln k$ от $1/T$ будет приблизительно линейным в соответствии с уравнением Аррениуса. По мере понижения температуры график начнет отклоняться от прямолинейного, так что наблюдаемая скорость будет все больше превышать вычисленную по Аррениусу. Это связано с уменьшением доли молекул, обладающих энергией, достаточной для преодоления барьера, и, следовательно, с возрастанием доли молекул, просачивающихся сквозь барьер.

К настоящему времени обнаружено большое число случаев искривления аррениусовской зависимости: при переносе протона в системе $\text{C}\text{H}\dots\text{F}$ при -20°C , в системе $\text{C}\text{H}\dots\text{O}$ при -115°C и др.

Исследования зависимости $\ln k$ от $1/T$ в большом интервале температур могут дать существенные указания о влиянии заместителей и других факторов на конфигурацию переходного состояния. Однако прежде чем приписывать причину искривления квантовомеханическому туннельному эффекту, для каждой реакции необходимо рассмотреть другие возможные причины нелинейности графиков в аррениусовских координатах, например, изменение механизма реакции, степени сольватации в переходном состоянии, структуры растворителя и т. п.

§ 4. Времена релаксации, их связь с константами скорости реакций

1. Реакция первого порядка. Рассмотрим подробнее принцип действия релаксационных методов измерения скоростей быстрых реакций. Пусть на систему, находящуюся в равновесии, оказывается какое-либо воздействие, например резко изменится температура или давление. Новым условиям отвечает иное равновесное состояние. Однако оно достигается с некоторым запозданием, зависящим от скоростей прямой и обратной реакций.

Время, в течение которого отклонение от равновесного состояния уменьшается в e раз, называется временем релаксации; оно связано с константами скорости прямой и обратной реакций.

Для начала рассмотрим случай обратимой реакции первого порядка в обоих направлениях, т. е.



Предположим, что вначале система находилась в равновесии при концентрациях веществ a_0 и c_0 соответственно. Затем условия резко изменились и им будут отвечать иные равновесные концентрации \bar{a} и \bar{c} . В момент наблюдения t текущие концентрации a и c отличаются от равновесных на величину x :

$$x = a - \bar{a} = \bar{c} - c. \quad (13.24)$$

Суммарная скорость прямой реакции, ведущей к состоянию равновесия, в момент времени t будет равна

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 c. \quad (13.25)$$

При равновесии же эта скорость обращается в нуль:

$$0 = k_1 \bar{a} - k_2 \bar{c}. \quad (13.26)$$

Подставляя значения a и c из уравнения (13.24) в соотношение (13.25) и учитывая выражение (13.26), получим

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 (\bar{a} + x) - k_2 (\bar{c} - x) = (k_1 + k_2) x. \quad (13.27)$$

Запишем суммарную константу скорости в виде

$$k = k_1 + k_2, \quad (13.28)$$

интегрируя соотношение (13.27) от 0 до t и от x_0 до x , получим уравнение для зависимости изменения концентраций веществ А и С от времени после смещения равновесия:

$$x = x_0 e^{-kt}, \quad (13.29)$$

где x_0 — значение x сразу после смещения равновесия.

Уравнение (13.29) описывает установление равновесия, показанное на рис. 13.3. Оно означает, что через интервал вре-

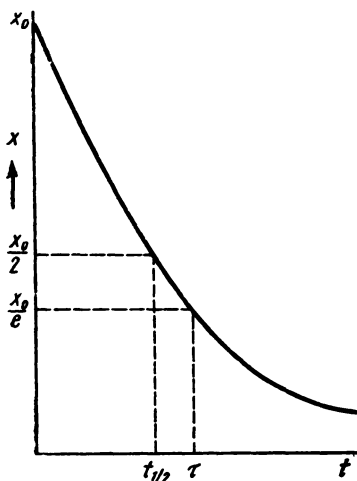


Рис. 13.3. Релаксация после однократного смещения

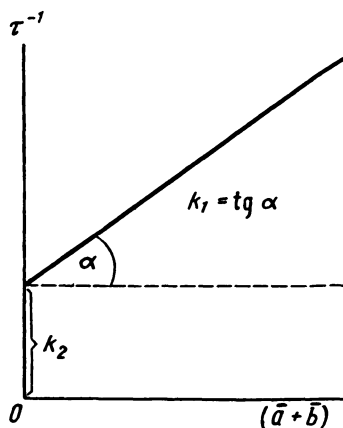


Рис. 13.4. Зависимость τ^{-1} от $(\bar{a} + \bar{b})$

мени, определяемый условием $kt=1$, разность текущей и равновесной концентраций уменьшается в e раз по сравнению с исходной:

$$x/x_0 = 1/e. \quad (13.30)$$

Этот интервал времени называют *временем релаксации* и обозначают буквой τ . Очевидно, что

$$\tau^{-1} = k = k_1 + k_2, \quad (13.31)$$

т. е. время релаксации является величиной, обратной суммарной константе скорости реакции первого порядка. Как известно, обратная величина всякой константы скорости реакции первого порядка есть среднее время жизни, поэтому вводя средние времена жизни веществ А и С, получим соотношение между временем релаксации τ и временами жизни τ_A и τ_C :

$$\tau^{-1} = \tau_A^{-1} + \tau_C^{-1}. \quad (13.32)$$

2. Реакция типа $A + B \rightarrow C$. Предположим, что имеется такое равновесие, как образование комплекса или ассоциации ионов, которое можно записать в виде



Обозначим текущие концентрации A , B и C через a , b и c . После резкого изменения условий равновесные концентрации, соответствующие новым условиям, будут равны \bar{a} , \bar{b} и \bar{c} . В момент времени t после изменения условий действительные концентрации будут отличаться от равновесных значений на величину x :

$$x = a - \bar{a} = b - \bar{b} = \bar{c} - c. \quad (13.34)$$

Суммарная скорость прямой реакции, ведущей к равновесию, равна

$$- \frac{dx}{dt} = k_1 ab - k_2 c. \quad (13.35)$$

При равновесии эта скорость становится равной нулю:

$$0 = k_1 \bar{a} \bar{b} - k_2 \bar{c}. \quad (13.36)$$

Выражая текущие концентрации через смещение x и используя условие равновесия, найдем

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 (\bar{a} + x) (\bar{b} + x) - k_2 (\bar{c} - x) = k_1 \bar{a} \bar{b} + k_1 (\bar{a} + \bar{b}) x + \\ &+ k_1 x^2 - k_2 \bar{c} + k_2 x = [k_1 (\bar{a} + \bar{b}) + k_2] x + k_1 x^2. \end{aligned} \quad (13.37)$$

Если ограничиться малыми смещениями, т. е. пренебречь слагаемым с x^2 , то вместо уравнения (13.37) получим

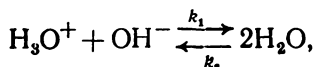
$$\frac{dx}{dt} = [k_1 (\bar{a} + \bar{b}) + k_2] x. \quad (13.37a)$$

Величина в квадратных скобках — константа, не зависящая от времени, — может рассматриваться как константа скорости процесса приближения системы к равновесию. Время релаксации τ , как и прежде, определяется как величина, обратная константе скорости реакции первого порядка. Ясно, что

$$\tau^{-1} = k_1 (\bar{a} + \bar{b}) + k_2. \quad (13.38)$$

Для определения констант скорости k_1 и k_2 надо экспериментально найти τ для ряда концентраций \bar{a} и \bar{b} и из наклона прямой $\tau^{-1} = f(\bar{a} + \bar{b})$ определить k_1 , а по величине отсекаемого отрезка — k_2 (рис. 13.4).

Если равновесие сильно сдвинуто вправо, как, например, при реакции нейтрализации:



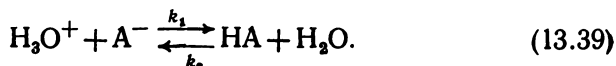
то константа скорости k_2 пренебрежимо мала и уравнение (13.38) упрощается до вида

$$\tau^{-1} = k_1(\bar{a} + \bar{b}). \quad (13.38a)$$

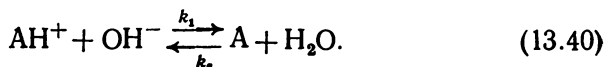
§ 5. Механизмы быстрых реакций в водных растворах

Наиболее быстрыми реакциями в растворах являются:

А. Перенос протона от иона гидроксония:



Б. Перенос протона к иону гидроксила:



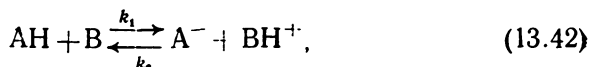
Если AN^+ — N-кислота ($(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3^+$ и др.) или O-кислота (H_2O , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и др.), то величина $k_1 \sim 10^{10} - 10^{11}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и не зависит от pK в пределах 17 порядков. Если AN — карбокислота ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{NO}_2$ и т. п.), то константа скорости рекомбинации ее ионов $k_1 < 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и зависит от химической природы групп R и от pK в соответствии с соотношением Бренстеда

$$k = K_a^\alpha, \quad (13.41)$$

где K_a — константа диссоциации карбокислоты.

Для реакции (13.40) наблюдаемая энергия активации $E_A \sim 8 - 13$ кДж/моль, что отвечает диффузионному процессу. Реакции ионов H_3O^+ и OH^- в воде — особые, поскольку их можно свести к сдвигу протона вдоль водородной связи [см. уравнения (13.20) и (13.21)] без удаления сольватной оболочки, необходимого в других ионных процессах.

В. Перенос протона между атомами кислорода и азота без участия ионов H_3O^+ и OH^- :



где AN — ионы NH_4^+ , RON и т. д.

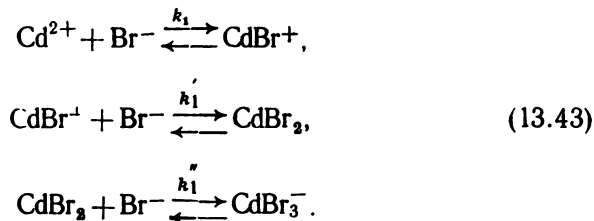
Для большинства реакций со значениями $K_a \geq 1$ с участием двух незаряженных молекул или молекулы и иона скорости реакции приближаются к предельному значению k_D порядка 10^{10} л·моль⁻¹·с⁻¹ как для реакций, лимитируемых диффузией. Можно представить, что в этих реакциях происходит образование комплекса столкновения, в котором реагирующие вещества соединены молекулами воды, связанными водородными связями ($\text{AN} \dots \text{OH}_2 \dots \text{OH}_2 \dots \text{OH}_2 \dots \text{B}$). Благодаря образованию такого комплекса происходит перенос протона от кислоты к во-

де, а следовательно, и к основанию. Для реакций с $K_a < 1$ наблюдается зависимость константы скорости k_1 от K_a .

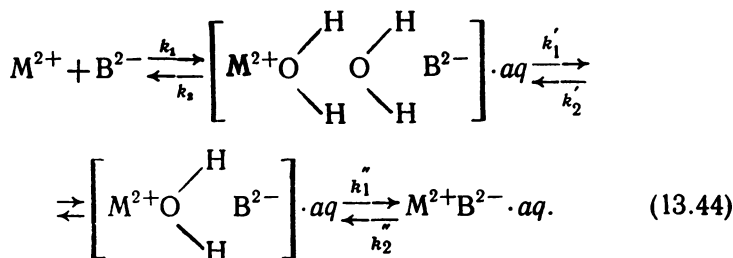
Г. Ассоциация карбоновых кислот, обусловленная образованием водородных связей. В нескольких случаях были определены скорости образования и диссоциации водородных связей. Так, ультразвуковым методом был исследован циклический димер бензойной кислоты, содержащий две эквивалентные водородные связи. В растворе CCl_4 , где эффекты сольватации несущественны, константа скорости ассоциации при 298 К имеет высокое значение — порядка $5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, позволяющее предполагать лимитирование диффузией.

Д. Реакции лигандов с сольватированными катионами металлов. В реакциях этого типа можно различить три механизма в зависимости от относительных скоростей атаки лигандом, потери воды из координационной сферы и гидролиза.

В первой группе — для ионов щелочных и щелочноземельных металлов потеря молекул воды из координационной сферы происходит легко ($k > 10^7 \text{ с}^{-1}$) и стадий, определяющей скорость, является присоединение лиганда, например, по схеме



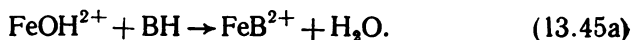
Во второй группе — для ионов Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и т. п. — константа скорости равна $k \sim 10^5 \text{ с}^{-1}$. Это указывает на то, что лимитирующей стадией реакции является удаление воды из координационной сферы катиона, происходящее по схеме



В третьей группе — для катионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{3+} и др. — лимитирующей стадией является, по-видимому, гидролиз молекулой воды в координационной оболочке. Скорости в этой группе низкие ($k \sim 10\text{--}10^3 \text{ с}^{-1}$) и меняются для различных лигандов. Лимитирующая стадия может быть записана в виде



за которой следует реакция



Глава 14

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Скорость диффузии

Во всякой гетерогенной реакции взаимодействие реагентов происходит на поверхности раздела фаз. Взаимодействие приводит к различию концентраций веществ в поверхностном слое и объеме и сопровождается двумя процессами: подводом реагирующих веществ к зоне реакции и отводом из нее продуктов реакции.

Суммарная скорость гетерогенной реакции определяется скоростью наиболее медленного процесса, которым, например, при растворении солей в воде или водных растворах является диффузия.

Большое значение в гетерогенных реакциях имеют состояние и величина поверхности соприкосновения фаз, на которой происходит взаимодействие.

Скорость диффузии газа или растворенного вещества измеряется обычно числом молей (или граммов) вещества, проходящего через площадь S в единицу времени. Согласно первому закону Фика, скорость диффузии равна

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (14.1)$$

где D — коэффициент диффузии, измеряемый в $\text{см}^2/\text{с}$ в газах и в $\text{см}^2/\text{сут}$ — в растворах; dc/dx — градиент концентрации вещества на отрезке пути dx . Знак минус указывает на то, что концентрация в направлении диффузии вещества убывает.

Если градиент концентрации на всем пути не меняется со временем, имеют дело со стационарной диффузией. В этом случае производная ($-dc/dx$) может быть заменена отношением $(c_0 - c)/\delta$ ($c_0 > c$), где δ — толщина диффузионного слоя, а c_0 и c — концентрации вещества на границах этого слоя, например, в объемной фазе и у поверхности или наоборот, когда рассматривается процесс растворения твердого тела. В этом случае скорость диффузии может быть выражена соотношением

$$w = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c), \quad (14.2)$$

из которого видно, что она прямо пропорциональна поверхности раздела фаз и разности концентраций в диффузионном слое и обратно пропорциональна толщине этого слоя.

§ 2. Скорость растворения твердых тел

Скорость растворения твердых тел определяется скоростью диффузии растворяемого вещества из поверхностного слоя в жидкую фазу. Эта скорость может быть представлена уравнением

$$w = k(c_{\text{нас}} - c). \quad (14.3)$$

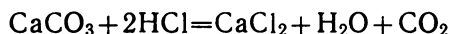
Здесь $c_{\text{нас}}$ — концентрация растворяемого вещества в слое, прилегающем к поверхности твердого тела, приближающаяся к концентрации насыщенного раствора этого вещества при данных условиях; c — концентрация растворенного вещества в остальном растворе.

Через k обозначают коэффициент растворения, величина которого зависит от коэффициента диффузии данного вещества в данном растворителе, толщины и площади сечения диффузионного слоя, поскольку в соответствии с уравнениями (14.2) и (14.3)

$$w = \frac{DS}{\delta}(c_{\text{нас}} - c) = k(c_{\text{нас}} - c). \quad (14.3a)$$

Это уравнение было впервые получено А. Н. Шукаревым (1894 г.) и может быть применено с теми или иными модификациями и для процессов кристаллизации солей из пересыщенных растворов и для процессов испарения жидкостей в воздух в замкнутом сосуде и т. д.

Если, например, при реакции



кислота поступает к твердому телу за счет диффузии, то ее концентрация вблизи твердой поверхности из-за быстрой реакции практически падает до нуля. В этом случае скорость растворения определяется не по изменению концентрации растворяемого вещества, а по изменению концентрации кислоты в объеме:

$$w = kc, \quad (14.4)$$

где $c = c_0 - c_x$ — концентрация кислоты в объеме в данный момент времени (текущая концентрация кислоты).

Уравнения (14.3) и (14.4) показывают, что растворение твердых тел идет как односторонняя реакция первого порядка. В этом случае по уравнению (2.5) можно сначала определить константу скорости, а затем, используя уравнение (14.3a), и толщину диффузного слоя δ , которая в водных растворах часто оказывается равной 0,02—0,05 мм.

Перемешивание и нагрев растворов ускоряет диффузию, поэтому опыты по измерению скоростей гетерогенных процессов проводят обычно при постоянной температуре и скорости перемешивания.

§ 3. Диффузионная и кинетическая области гетерогенного процесса

В некоторых гетерогенных процессах могут наблюдаться соизмеримые скорости диффузии и протекания самой реакции на поверхности раздела фаз, которая равна по определению

$$\omega_S = kSc_S^n, \quad (14.5)$$

где n указывает на порядок реакции. Для реакций первого порядка имеем

$$\omega_S = kSc_S, \quad (14.6)$$

где c_S — концентрация реагента в поверхностном слое.

При протекании химического процесса происходит уменьшение концентрации исходных веществ и образование продуктов реакции на поверхности раздела фаз. Пополнение первых и удаление вторых веществ происходит за счет переноса веществ из объема газовой фазы (раствора) к (или от) поверхности раздела фаз. Механизм этого переноса обычно диффузионный, так как в отсутствии принудительных потоков он обусловлен наличием градиента концентраций реагентов между объемом и поверхностью раздела фаз. При установившейся диффузии ее скорость будет равна

$$\omega_D = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c_S).$$

В стационарном состоянии, когда $\omega_S = \omega_D$, получим

$$kSc_S = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c_S), \quad (14.7)$$

откуда

$$c_S = \frac{1}{1 + \frac{k\delta}{D}} c_0. \quad (14.8)$$

Соответственно скорость реакции в случае соизмеримых скоростей ω_S и ω_D будет равна

$$\omega_S = \frac{kS}{1 + \frac{k\delta}{D}} c_0. \quad (14.9)$$

Из этого уравнения вытекают два предельных случая. В первом из них, когда скорость диффузии меньше скорости поверхностной реакции, т. е. если $k\delta/D \gg 1$, скорость всего процесса будет определяться скоростью переноса (диффузии):

$$\omega_S = \frac{DS}{\delta} c_0. \quad (14.10)$$

В другом крайнем случае, когда скорость диффузии больше скорости поверхностной реакции, т. е. если $k\delta/D \ll 1$, ско-

рость всего гетерогенного процесса определится скоростью поверхностной реакции:

$$w_s = k_s c_0. \quad (14.11)$$

Первую предельную область, в которой можно пренебречь скоростью поверхностной реакции, называют *диффузионной* (или точнее *внешнедиффузионной*) областью, а вторую — *кинетической* областью.

Повышение температуры в диффузионной области слабо влияет на скорость всего гетерогенного процесса, поскольку коэффициент диффузии слабо ($D \sim T^{1/2}$) зависит от температуры. В кинетической области повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости всего процесса в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = \text{const} e^{-E_A/RT}.$$

На рис. 14.1 изображены схематически зависимости $\ln k_D$ и $\ln k_S$ от $1/T$ в диффузионной и кинетической областях гетерогенного процесса.

Из рисунка видно, что при повышении температуры, когда скорость поверхностной реакции становится высокой, определяющими скорость всего гетерогенного процесса являются процессы переноса.

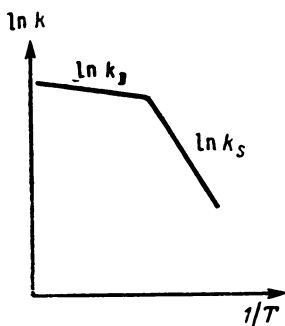


Рис. 14.1. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ в кинетической (k_S) и диффузионной (k_D) областях

§ 4. Роль адсорбции в поверхностной реакции

Иногда гетерогенная реакция, кроме процессов переноса (диффузии и т. п.), включает в себя еще и адсорбцию в качестве одной из стадий сложного механизма гетерогенной реакции:



В этом случае скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации адсорбированного вещества на поверхности.

Если отнести скорость поверхностной реакции к единице поверхности, то выражение скорости такой реакции (по аналогии со скоростью реакции в единице объема) будет иметь вид

$$w_s = \frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{dc_A^S}{dt} = k c_A^S, \quad (14.13)$$

где c_A^S — концентрация адсорбированного вещества A на поверхности. Поскольку эта концентрация пропорциональна доле за-

нятой поверхности, при малой адсорбции продуктов реакции В можно записать

$$w_S = kc_A^S = k_S\theta, \quad (14.14)$$

где θ — доля поверхности, занятой адсорбатом; k_S — коэффициент пропорциональности, равный скорости реакции при $\theta=1$.

Согласно основному постулату химической кинетики, для скорости адсорбции вещества А запишем

$$w_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}p_A(1-\theta), \quad (14.15)$$

где p_A — парциальное давление вещества А в газовой фазе; $(1-\theta)$ — доля свободной поверхности. При адсорбции из раствора вместо p_A надо взять c_A (молярность вещества А).

Для процесса десорбции имеем

$$w_{\text{дес}} = k_{\text{дес}}\theta. \quad (14.16)$$

Если адсорбционные процессы происходят быстро, величину θ можно вычислить из условия адсорбционного равновесия:

$$k_{\text{адс}}p_A(1-\theta) = k_{\text{дес}}\theta,$$

откуда

$$\theta = \frac{k_{\text{адс}}p_A}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}}p_A} = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (14.17)$$

Здесь b_A — так называемый адсорбционный коэффициент вещества А.

Из уравнений (14.14) и (14.17) находим, что скорость поверхностной реакции равна

$$w_S = k_S \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (14.18)$$

При $b_A p_A \ll 1$ это уравнение приобретает следующий вид:

$$w_S = k_S b_A p_A, \quad (14.18a)$$

т. е. является кинетическим уравнением реакции первого порядка. При $b_A p_A \gg 1$

$$w_S = k_S, \quad (14.18b)$$

т. е. оно является уравнением реакции нулевого порядка.

В области промежуточных значений давлений, когда $b_A p_A \approx 1$, имеет место уравнение (14.18), которое является кинетическим уравнением дробного порядка типа

$$w_S = kp_A^{1/m}, \quad (14.19)$$

где $m > 1$.

На рис. 14.2 изображена зависимость скорости поверхностной реакции (14.12) от давления адсорбата А в объеме над поверхностью.

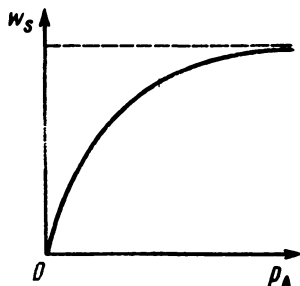


Рис. 14.2. Зависимость w_S от p_A для поверхностной реакции (14.12)

§ 5. Представление о кинетике кристаллизации

Кристаллизацией называют обычно процесс образования и роста кристаллов из газовой фазы, раствора или расплава. Она происходит благодаря пересыщению или переохлаждению исходного газа, раствора или расплава по отношению к возникающим в них кристаллам.

Возникновение зародышей — центров кристаллизации и рост их требуют преодоления определенного потенциального барьера и не могут быть объяснены с помощью только соотношений термодинамики. Необходимое для этого рассмотрение процесса с точки зрения кинетики исходит из следующих предположений.

Во-первых, число возникающих в единицу времени в единице объема центров кристаллизации пропорционально произведению вероятности образования трехмерных кристаллических зародышей, равной, по Фольмеру,

$$\omega_{(3)} = A_{(3)} \exp \left[-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2} \right], \quad (14.20)$$

на вероятность роста их на гранях двумерных зародышей, равную

$$\omega_{(2)} = A_{(2)} \exp \left[-\frac{B'(\sigma')^2}{T\Delta T} \right]. \quad (14.21)$$

Здесь $A_{(3)}$, $A_{(2)}$, B и B' — постоянные; ΔT — переохлаждение; σ — поверхностное натяжение на границе жидкость (или газ) — трехмерный зародыш; σ' — межфазное поверхностное натяжение на границе трехмерный — двумерный зародыши.

Таким образом, скорость кристаллизации

$$\frac{dn}{dt} = \omega_{(3)}\omega_{(2)} = A \exp \left[-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2} \right] \exp \left[-\frac{B'(\sigma')^2}{T\Delta T} \right] \quad (14.22)$$

будет тем меньше, чем больше при данном переохлаждении ΔT будут величины поверхностных натяжений σ и σ' . В уравнении (14.22) $A = A_{(3)}A_{(2)}$.

В связи с вышесказанным металлы, обладающие более низкими значениями σ и σ' , будут кристаллизоваться при малых переохлаждениях, в то время как соли, силикаты и т. п. с высокими значениями σ и σ' допускают большие переохлаждения и могут иногда не закристаллизовываться, образуя аморфные стеклообразные твердые тела.

Во-вторых, линейная скорость роста различных граней кристаллов, являющаяся также функцией переохлаждения, пропорциональна поверхностной энергии этих граней. Исходя из этого положения, медленнее всего растут грани с наименьшей величиной σ , благодаря чему равновесная форма кристаллов содержит преимущественно такие грани.

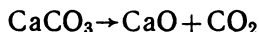
Большое значение в процессе кристаллизации имеют разного рода дислокации (дефекты структуры), выходящие на поверхность растущего кристалла.

§ 6. Кинетика топохимических реакций

Топохимическими реакциями называют гетерогенные реакции, происходящие на границе раздела твердое исходное вещество — твердый продукт реакции. К ним относятся реакции дегидратации (выветривания) типа



реакции разложения типа



и многие другие.

Топохимическая реакция начинается обычно с образования зародышей (ядер) кристаллизации твердого продукта на поверхности кристалла исходного вещества. Центры этих ядер часто связаны с наличием на поверхности различного типа дефектов: дислокаций, вакансий (дырок) или ионов в междоузлиях.

Около центров ядер начинается рост самих ядер, обычно сферического типа. По мере их роста увеличивается поверхность, т. е. поверхность раздела фаз, и реакция ускоряется. Когда ядра сливаются и образуют общий реакционный фронт, поверхность раздела фаз и скорость становятся максимальными (рис. 14.3, 14.4). Затем наступает замедление вследствие



Рис. 14.3. Рост поверхности раздела фаз в топохимической реакции



Рис. 14.5. Перекрывание ядер в топохимической реакции

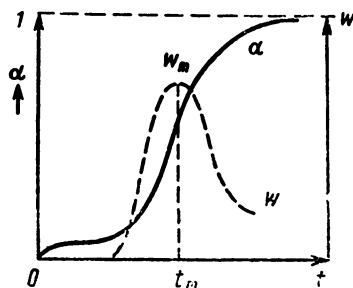


Рис. 14.4. Общий вид кинетических кривых топохимических реакций

перекрывания ядер. Из этого механизма топохимических реакций видно, что скорость их определяется как скоростью образования ядер, так и скоростью их роста.

Поскольку реакция идет на поверхности раздела фаз, теряет смысл понятие концентрации и скорость представляют как изменение степени превращения исходного вещества в единицу времени:

$$w = \frac{d\alpha}{dt}, \quad (14.23)$$

где $\alpha = (g_0 - g)/g_0$, а g_0 и g — начальная и текущая массы исходного вещества.

Как и скорость любого химического процесса, скорость топохимической реакции зависит от температуры и давления и при постоянных p и T является некоторой функцией α , которую и необходимо определить из экспериментальных данных. опыты показывают, что кривая зависимости α от t имеет вид сигмаобразной кривой, а скорость ее изменения во времени проходит через максимум (рис. 14.4).

Такой вид кинетических кривых можно объяснить следующим образом. В начальный момент времени скорость появления ядер и их роста мала, затем их поверхность начинает быстро расти, так что ко времени t_m скорость становится максимальной w_m , а степень превращения (в большинстве известных реакций) достигает значения $\alpha \approx 0,5$. После этого, из-за отсутствия свободной поверхности, новых ядер не образуется, а перекрывание ядер приводит к уменьшению поверхности раздела фаз (рис. 14.5). Граница раздела фаз продвигается в объем твердой фазы, и скорость реакции уменьшается.

При кинетических расчетах топохимических реакций часто используют два подхода к скорости образования ядер. Согласно первому из них, ядра образуются по экспоненциальному закону:

$$N(t) = N_0(1 - e^{-kt}), \quad (14.24)$$

где N_0 и $N(t)$ — число ядер в начальный ($t=0$) и данный (t) моменты времени.

Второй подход основан на степенном законе образования ядер:

$$N(t) = K_n t^n, \quad (14.25)$$

где K_n — некоторый коэффициент пропорциональности.

Первый подход приводит к сложной зависимости α от t , которая редко используется на практике. Второй подход был предложен Х. С. Багдасарьяном (1945) на основе модели многостадийного образования ядер с возрастающей скоростью.

Чтобы вывести теперь зависимость $\alpha = f(t)$, воспользуемся методом Колмогорова—Ерофеева. Согласно этому методу, при росте числа ядер их объем и соответственно доля прореагировавшего вещества будут расти со временем (в начальной стадии реакции) пропорционально кубу радиуса ядер:

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi N_0 K_g^2 t^3. \quad (14.26)$$

Здесь K_g — постоянная скорость роста (см/с), а $K_g t$ — радиус ядра.

Скорость реакции из уравнения (14.23) будет пропорциональна общей площади поверхности ядер:

$$w = \frac{d\alpha}{dt} = 4\pi N_0 K_g^2 t^2 = K_g [4\pi N_0 K_g^2 t^2]. \quad (14.27)$$

Однако из-за перекрывания ядер эффективная поверхность раздела фаз будет составлять некоторую долю $(1-\alpha)$ от общей поверхности.

Вследствие этого скорость реакции с учетом перекрывания ядер будет равна

$$w = \frac{d\alpha}{dt} = 4\pi N_0 K_g^2 t^2 (1-\alpha), \quad (14.27a)$$

откуда после интегрирования получим

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N_0 K_g^2 t^3\right) = 1 - \exp(-kt^3). \quad (14.28)$$

Если считать скорость образования ядер постоянной, можно прийти к уравнению

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^4). \quad (14.29)$$

Используя закон образования ядер с возрастающей скоростью, предложенный Багдасарьяном, Б. В. Ерофеев получил уравнение общего вида:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad n = \sigma + 3. \quad (14.30)$$

В этом уравнении σ представляет собой число элементарных стадий превращения центра кристаллизации в растущее ядро. В более общем случае

$$n = \sigma + a, \quad (14.31)$$

где a указывает число направлений, в которых растут ядра ($a=1, 2$ или 3).

Константа скорости k и величина n легко определяются графически после линеаризации уравнения (14.30):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (14.32)$$

и изображения зависимости двойного логарифма от $(1-\alpha)^{-1}$ от логарифма времени.

На рис. 14.6 представлена такого рода зависимость для реакции разложения перманганата калия:

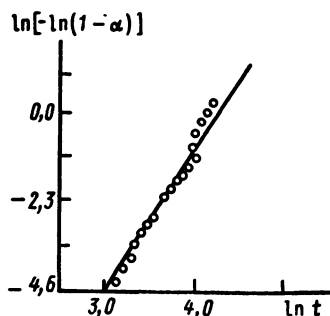


Рис. 14.6. Зависимость двойного логарифма $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от логарифма времени $(\ln t)$ для разложения перманганата калия при 218°C

изученная Ерофеевым с сотрудниками. Как видно из рисунка, опытные данные хорошо ложатся на прямую, однако в конце опыта наблюдается увеличение двойного логарифма, что связано, по-видимому, с увеличением показателя n степени при t .

Вычисленные из графика значения $\ln k \approx -19,0$ и $n \approx 2$ говорят об образовании ядер в одну стадию ($\sigma=1$) и о том, что рост межфазовых поверхностей раздела идет в одном направлении ($a=1$).

Как показывают опыты, величина n растет по мере старения кристаллических веществ или в связи с их перекристаллизацией.

Раздел IV

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

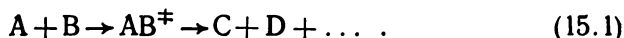
Глава 15

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Кинетика гомогенных каталитических реакций

Если все реагенты и катализаторы находятся в одной и той же фазе, реакции называются гомогенными каталитическими; если же реагенты и катализаторы находятся в разных фазах, реакции называются гетерогенными каталитическими.

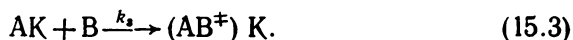
Рассмотрим в общем виде схему бимолекулярной реакции, протекающей без катализатора и с катализатором. В первом случае реакция может быть записана в виде



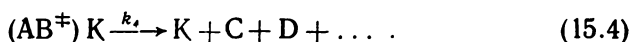
Во втором случае реакция начинается с обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ, например с веществом А:



После этой стадии следует образование активированного комплекса при взаимодействии промежуточного вещества АК со вторым исходным веществом:



Конечной стадией будет образование продуктов реакции и регенерация катализатора:



Ускорение процесса в присутствии катализатора происходит благодаря изменению пути реакции, приводящему к зна-

чительному уменьшению энергии активации. Изобразим на рис. 15.1 изменение потенциальной энергии для некатали- тического (1) и каталитического (2) гомогенных процессов. Из рисунка видно, что энергия ак- тивации каталитическо- го процесса на величину ΔE меньше энергии активации некатали- тического процесса. Обыч- но $\Delta E \sim 40$ кДж/моль и больше, поэтому при температуре 300 К ускорение реакции в при- сутствии катализато- ра достигается в exp $(40\ 000/8,314 \cdot 300) \sim \sim 10^7$ раз и более.

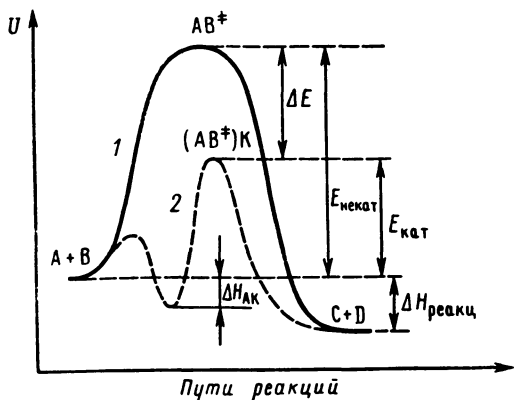


Рис. 15.1. Потенциальные кривые для неката- литического (1) и каталитического (2) гомоген- ных процессов

схемы каталитической реакции легко вывести уравнение, определяющее скорость ее протекания. Скорость всей реакции определяется скоростью распада активированного комплекса на продукты, т. е. уравнением

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4 [(AB^\ddagger)K]. \quad (15.5)$$

Согласно принципу стационарных концентраций,

$$\frac{d[(AB^\ddagger)K]}{dt} = k_3 [AK][B] - k_4 [(AB^\ddagger)K] = 0$$

и

$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1 [A][K] - k_2 [AK] - k_3 [AK][B] = 0. \quad (15.6)$$

Из этих уравнений следует, что

$$[AK] = \frac{k_1 [A][K]}{k_2 + k_3 [B]}$$

и

$$[(AB^\ddagger)K] = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_4 (k_2 + k_3 [B])} \quad (15.6a)$$

Подставляя значение $[(AB^\ddagger)K]$ в уравнение (15.5), получим выражение для скорости гомогенной каталитической реакции:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3 [B]} [K]. \quad (15.7)$$

Из этого уравнения видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, что хорошо согласуется с опытными данными.

Если $k_2 \gg k_3[B]$, скорость реакции оказывается пропорциональной концентрациям катализатора и исходных веществ:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][B][K]. \quad (15.8)$$

В этом случае лишь часть промежуточного вещества превращается в продукты реакции. Промежуточное вещество такого типа называют *промежуточным веществом Аррениуса*.

Если же $k_2 \ll k_3[B]$, уравнение (15.7) принимает вид

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A][K]. \quad (15.9)$$

В этом случае все промежуточное вещество АК превращается в продукты реакции и носит название *промежуточного вещества Вант-Гоффа*.

Примерами гомогенных каталитических реакций являются реакции этерификации и омыления в присутствии кислот, разложения перекиси водорода под действием ионов в растворе, полимеризации олефинов в жидкой фазе под действием серной кислоты, окисления тиосульфат-иона перекисью водорода в кислой среде и многие другие.

При окислении тиосульфат-иона перекисью водорода в присутствии молибденовой кислоты (H_2MoO_4) образующиеся ионы MoO_3^{2-} являются промежуточным веществом Аррениуса. Если же в качестве катализатора взяты ионы йода (I^-), то образующиеся ионы OI^- являются промежуточным веществом Вант-Гоффа.

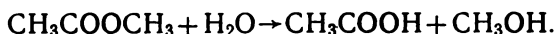
§ 2. Автокаталитические реакции

Возможны случаи гомогенных реакций, особенно в растворах, когда нормальный участок кинетической кривой (см. рис. 15.2) напоминает кинетические кривые разветвленных цепных реакций: наличие периода индукции, выпуклость вниз, характерная для самоускорения. Подобные кривые появляются, если образующийся в ходе реакции продукт оказывает каталитическое действие на реакцию. Такое явление получило название *автокатализа*.

Кинетическое уравнение автокатализа

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \quad (15.10)$$

впервые было получено В. Оствальдом для реакции омыления метилацетата в присутствии заранее добавленной уксусной кислоты:



Уравнение вида (15.10) получается, если никакой затравки в систему не вносится, но параллельно с автокаталитическим

процессом идет как реакция первого порядка некаталитическое превращение веществ. В этом случае можно записать

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a - x) + k_1 (a - x),$$

откуда

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (k_1/k_2 + x) (a - x). \quad (15.11)$$

Это уравнение формально совпадает с уравнением (15.10), только вместо b в нем стоит k_1/k_2 . Разделяя переменные и интегрируя уравнение (15.11), получим

$$x = \frac{k_1 a \{ \exp [(k_1 + k_2 a) t] - 1 \}}{k_2 a + k_1 \exp [(k_1 + k_2 a) t]}. \quad (15.12)$$

Согласно этому уравнению, кривая $x(t)$ имеет точку перегиба при

$$t_{\text{неп}} = \frac{\ln (k_2 a / k_1)}{k_1 + k_2 a}. \quad (15.13)$$

Время $t_{\text{неп}}$, очевидно, уменьшается при увеличении константы скорости k_2 каталитической реакции.

На рис. 15.2 приведены кривые зависимости x от t для различных значений k_2 . В точке перегиба скорость реакции проходит через максимум, поэтому при подстановке значения t из уравнения (15.13) в уравнение (15.12) получим величину x при максимальной скорости:

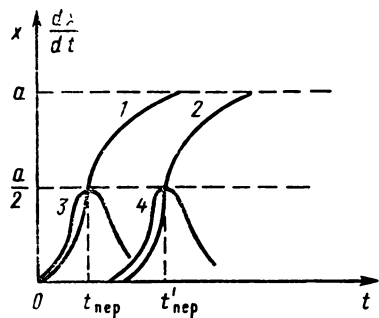
$$x_{w \text{ макс}} = \frac{a - k_1/k_2}{2} \approx \frac{a}{2}. \quad (15.14)$$

Если теперь продифференцировать x в выражении (15.12) по t , можно найти зависимость скорости реакции w от времени:

$$w = \frac{dx}{dt} = \frac{(k_2/k_1 + 1/a) (k_1 + k_2 a) \exp [(k_1 + k_2 a) t]}{\{k_2/k_1 + (1/a) \exp [(k_1 + k_2 a) t]\}^2}. \quad (15.15)$$

Рис. 15.2. Кинетические кривые накопления продукта автокаталитической реакции: 1 — при k_2 , 2 — при $k'_2 < k_2$. Зависимость скорости накопления продукта от времени:

3 — при k_2 , 4 — при $k'_2 < k_2$



К этому уравнению можно прийти следующим образом. Представим сначала x в виде $x = u/v$, где

$$u = k_1 a \{ \exp [(k_1 + k_2 a) t] - 1 \}$$

и

$$v = k_2 a + k_1 \exp [(k_1 + k_2 a) t].$$

Тогда дифференцирование дроби дает

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v \frac{du}{dt} - u \frac{dv}{dt}}{v^2}.$$

Затем находим отдельно du/dt и dv/dt :

$$\frac{du}{dt} = k_1 a (k_1 + k_2 a) \exp[(k_1 + k_2 a) t]$$

и

$$\frac{dv}{dt} = k_1 (k_1 + k_2 a) \exp[(k_1 + k_2 a) t].$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} v \frac{du}{dt} - u \frac{dv}{dt} &= \{k_1 (k_1 + k_2 a) \exp[(k_1 + k_2 a) t]\} \times \\ &\times \{k_2 a^2 + k_1 a \exp[(k_1 + k_2 a) t] - k_1 a \exp[(k_1 + k_2 a) t] + k_1 a\} = \\ &= k_1 a (k_1 + k_2 a)^2 \exp[(k_1 + k_2 a) t]. \end{aligned}$$

После этого определяем v^2 :

$$v^2 = \{k_2 a + k_1 \exp[(k_1 + k_2 a) t]\}^2$$

и находим значение скорости реакции в виде

$$\omega = \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a (k_1 + k_2 a)^2 \exp[(k_1 + k_2 a) t]}{\{k_2 a + k_1 \exp[(k_1 + k_2 a) t]\}^2}.$$

Это выражение тождественно уравнению (15.15). Учитывая затем то, что практически всегда $k_2 a \gg k_1$, пренебрежем вторым слагаемым в знаменателе уравнения (15.15) при $t \rightarrow 0$. В этом случае для начального периода автокаталитической реакции получим следующую зависимость ее скорости от времени:

$$\omega = A e^{\varphi t}, \quad (15.16)$$

где

$$A = \frac{(k_2/k_1 + 1/a) (k_1 + k_2 a)}{(k_2/k_1)^2} \text{ и } \varphi = (k_1 + k_2 a). \quad (15.16a)$$

Эта зависимость аналогична зависимости скорости разветвленной цепной реакции от времени, полученной без учета выгорания исходных веществ, т. е. по существу тоже для начального периода времени.

Если ввести в исходное уравнение автокаталитической реакции (15.10) безразмерные величины $\eta = x/a$ и $\eta_0 = b/a$, то это уравнение примет следующий вид:

$$\frac{d\eta}{dt} = k (\eta_0 + \eta) (1 - \eta). \quad (15.17)$$

При отсутствии затравки ($b=0$ и $\eta_0=0$) последнее уравнение преобразуется в выражение

$$\frac{d\eta}{dt} = k\eta(1-\eta), \quad (15.17a)$$

которое тождественно уравнению разветвленной цепной реакции с учетом выгорания исходных веществ.

Кинетика автокаталитических и разветвленных цепных реакций бывает весьма сходной. Поэтому не всегда легко различать их при анализе, хотя в общем природа их различна.

§ 3. Ферментативные реакции

1. Уравнение Михаэлиса—Ментен. К гомогенным каталитическим реакциям относятся и ферментативные реакции — реакции в присутствии белков, играющих роль биокатализаторов при синтезе белков и обмене веществ в биологических объектах. Скорость ферментативных реакций обычно прямо пропорциональна концентрации фермента (E). При заданной концентрации фермента скорость реакции сначала линейно изменяется с концентрацией субстрата (S), а затем становится независимой от концентрации субстрата (рис. 15.3).

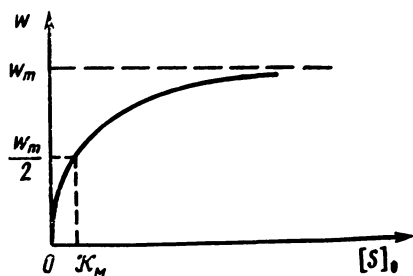
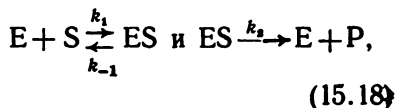


Рис. 15.3. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Наблюдающуюся зависимость можно объяснить, если предположить, что процесс протекает в две стадии:



где ES — комплекс, P — продукт реакции.

Пользуясь принципом стационарных концентраций, запишем

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0. \quad (15.19)$$

Обычно $[S]_0 \gg [E]_0$, поэтому $[ES]$ определяется из уравнения материального баланса по ферменту:

$$[E]_0 = [E] + [ES]. \quad (15.20)$$

Подставляя значение $[E]$ из (15.20) в выражение (15.19) и решая полученное уравнение относительно $[ES]$, найдем

$$[ES] = \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} ([E]_0 - [ES]),$$

откуда

$$[ES](k_{-1} + k_2) = k_1[E]_0[S] - k_1[ES][S]$$

и

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{[E]_0 [S]}{K_M + [S]}. \quad (15.21)$$

Здесь K_M — константа Михаэлиса, равная

$$K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1. \quad (15.22)$$

Скорость образования продукта P равна

$$w = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]}. \quad (15.23)$$

Это уравнение было получено в 1903 г. Анри и в 1913 г. Михаэлисом и Ментен.

При изучении начальных скоростей реакции, когда можно пренебречь расходом субстрата, можно считать, что $[S] \approx [S]_0$, и тогда

$$w_0 = \frac{w_m [S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad (15.23a)$$

где w_m — предельная скорость реакции, равная $w_m = k_2 [E]_0$. Из этого уравнения при $w_0 = w_m/2$ нетрудно получить

$$K_M = [S]_0, \quad (15.23b)$$

что показано на рис. 15.3.

2. Определение кинетических параметров по экспериментальным данным. Значения константы Михаэлиса K_M и предельной скорости реакции w_m находят обычно одним из способов линеаризации зависимости начальной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Самым распространенным является способ Лайнуивера—Берка, заключающийся в построении графика в координатах «двойных обратных величин»:

$$\frac{1}{w_0} = \frac{1}{w_m} + \frac{K_M}{w_m} \frac{1}{[S]_0}. \quad (15.24)$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (рис. 15.4), будет равен $1/w_m$, а тангенс угла наклона прямой равен отношению

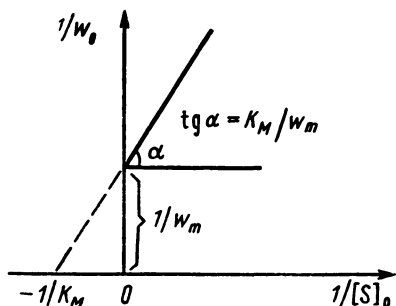


Рис. 15.4. Графический способ определения w_m и K_M по Лайнуиверу — Берку

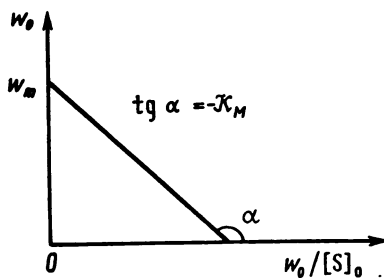


Рис. 15.5. Графический способ определения w_m и K_M по Эди — Хэфсти

K_M/ω_m . Однако константу Михаэлиса K_M чаще определяют по отрицательному отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс, поскольку при $1/\omega_0=0$

$$\frac{1}{\omega_m} = -\frac{K_M}{\omega_m [S]_0},$$

откуда

$$\frac{1}{K_M} = -\frac{1}{[S]_0}. \quad (15.24a)$$

Перепишем уравнение (15.23a) в ином виде:

$$\omega_0 = \frac{\omega_m}{1 + K_M/[S]_0},$$

тогда

$$\omega_0 (1 + K_M/[S]_0) = \omega_m$$

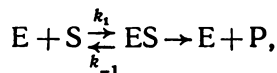
и

$$\omega_0 = \omega_m - K_M \omega_0 / [S]_0. \quad (15.25)$$

В таком виде уравнение впервые было предложено Эди и Хофсти для обработки кинетических данных ферментативных реакций. При графическом построении опытных зависимостей в координатах Эди—Хофсти (рис. 15.5) получающаяся прямая пересекает ось ординат в точке ω_m и имеет тангенс угла наклона, равный $-K_M$.

3. Ингибирование ферментативных реакций. Если в системе присутствуют вещества, способные образовывать неактивные комплексы с катализатором, скорость каталитической реакции уменьшается. Среди многих возможных схем ингибирования обычно выделяют несколько основных.

Одна из них касается *конкурентного ингибирования*, когда реакция идет, как показано ниже:



В этом случае субстрат и ингибитор конкурируют за один и тот же активный центр фермента. В связи с этим вид уравнения Михаэлиса — Ментен не меняется, однако вместо K_M в уравнение (15.23) вводится эффективная константа, так что

$$\omega_{0,J} = \frac{\omega_m [S]_0}{K_{\text{эф}} + [S]_0}, \quad (15.27)$$

где

$$K_{\text{эф}} = K_M (1 + [J]_0 / K_J). \quad (15.28)$$

В свою очередь, $[J]_0$ — начальная концентрация ингибитора и K_J — константа диссоциации комплекса EJ, равная

$$K_J = [E][J]/[EJ]. \quad (15.29)$$

Эту константу можно вычислить по уравнению (15.28), определив сначала $K_{эф}$ (в присутствии ингибитора) и затем K_M (в отсутствие ингибитора). Тогда

$$K_J = \frac{[J]_0}{K_{эф}/K_M - 1}.$$

В случае конкурентного ингибирования зависимость в координатах Лайнуивера—Берка имеет вид пучка прямых, пересекающихся на оси ординат (рис. 15.6). Таким образом, при кон-

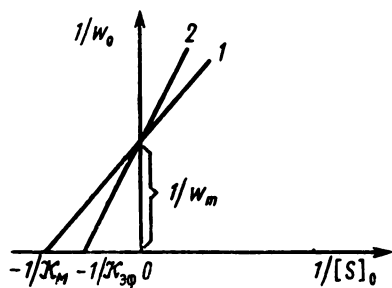


Рис. 15.6. Конкурентное ингибирование ферментативной реакции: 1 — $[I]_0 = 0$; 2 — $[I]_0 > 0$

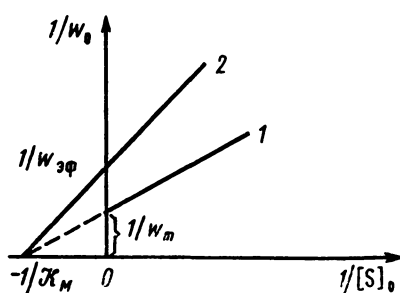


Рис. 15.7. Неконкурентное ингибирование ферментативной реакции: 1 — $[I]_0 = 0$; 2 — $[I]_0 > 0$

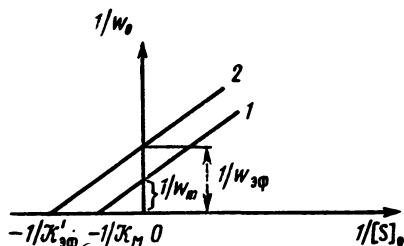
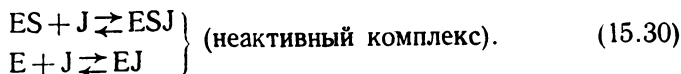


Рис. 15.8. Бесконкурентное ингибирование ферментативной реакции: 1 — $[I]_0 = 0$; 2 — $[I]_0 > 0$

курентном ингибировании параметр w_m уравнения Михаэлиса—Ментен остается неизменным, а константа Михаэлиса становится эффективной и зависит от величин $[J]_0$ и K_J .

Вторая схема описывает *неконкурентное ингибирование*, когда реакция протекает через следующие стадии:



Согласно этой схеме, комплексы ESJ и EJ образуются с одинаковой константой равновесия из ES и J или из E и J , так что

$$K_J = \frac{[ES][J]}{[ESJ]} = \frac{[E][J]}{[EJ]}. \quad (15.31)$$

При этом присоединение субстрата к ферменту происходит независимо от ингибитора к разным частям белка (фермента). Поэтому отсутствует конкуренция за обладание активными центрами фермента, а каталитическая активность фермента из-за малой активности комплексов ESJ и EJ понижается. Для схемы (15.30) начальная скорость реакции равна

$$w_{0,J} = \frac{w_{\text{эф}} [S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad (15.32)$$

где

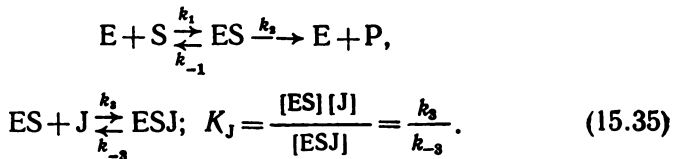
$$w_{\text{эф}} = w_m \frac{K_J}{K_J + [J]_0}. \quad (15.33)$$

Таким образом, при неконкурентном ингибировании константа Михаэлиса остается неизменной, а изменяется максимальная скорость реакции. Величину K_J находят по отношению скоростей реакции в присутствии и отсутствии ингибитора. Действительно, из уравнения (15.33) получим

$$K_J = \frac{[J]_0}{w_m/w_{\text{эф}} - 1}. \quad (15.34)$$

График соответствующей зависимости в координатах Лайнуивера—Берка имеет вид семейства прямых (рис. 15.7), сходящихся в одну точку.

Если ингибитор присоединяется только к комплексу ES, а неактивный комплекс EJ не образуется, говорят о *бесконкурентном ингибировании*. В этом случае реакция запишется в виде



Скорость реакции равна

$$w = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]. \quad (15.36)$$

Концентрация комплекса ES определяется при использовании принципа стационарных концентраций:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] - k_3 [ES][J] + k_{-3} [ESJ] = k_1 [E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (15.37)$$

и уравнения материального баланса:

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ESJ] = [E] + [ES] \left(1 + \frac{[J]}{K_J}\right). \quad (15.38)$$

В результате совместного решения двух последних уравнений получим

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]}{K_M + \left(1 + \frac{[J]}{K_J}\right) [S]}. \quad (15.39)$$

Для начального момента времени найдем

$$\omega_{0,J} = \frac{\omega_{\text{эф}} [S]_0}{K'_{\text{эф}} + [S]_0}. \quad (15.40)$$

где, как и в случае неконкурентного ингибирования,

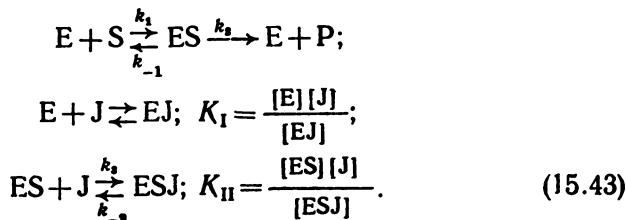
$$\omega_{\text{эф}} = \omega_m \frac{K_J}{K_J + [J]_0}. \quad (15.41)$$

В то же время для $K'_{\text{эф}}$ получаем выражение, отличное от того, которое получилось в случае конкурентного ингибирования, а именно:

$$K'_{\text{эф}} = K_M \frac{K_J}{K_J + [J]_0}. \quad (15.42)$$

Следовательно, в случае бесконкурентного ингибирования оба параметра уравнения Михаэлиса—Ментен (ω_m и K_M) уменьшаются в $\left(1 + \frac{[J]_0}{K_J}\right)$ раза, в связи с чем в координатах Лайнуивера—Берка график зависимости $1/\omega_0$ и $1/[S]_0$ приобретает вид двух параллельных прямых (рис. 15.8).

К *смешанному ингибированию* относится случай ферментативных реакций, в которых константы диссоциации комплексов EJ и ESJ не равны одна другой. Схему такого процесса можно записать в виде



Решая совместно уравнение материального баланса

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [E] + [ES] + [EJ] + [ESJ] = [E] + [ES] + \frac{[E][J]}{K_I} + \\ &+ \frac{[ES][J]}{K_{II}} = [E] \left(1 + \frac{[J]}{K_I}\right) + [ES] \left(1 + \frac{[J]}{K_{II}}\right) \end{aligned} \quad (15.44)$$

и основанное на принципе стационарных концентраций равенство

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] - k_3[ES][J] + k_{-3}[ESJ] = 0, \quad (15.45)$$

получим выражение для стационарной концентрации промежуточного комплекса ES, ответственного за «ведение» процесса:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_2[S](1 + [J]/K_{II}) + (k_{-1} + k_2)(1 + [J]/K_I)}. \quad (15.46)$$

Разделим числитель и знаменатель в уравнении (15.46) на $k_1 \left(1 + \frac{[J]}{K_{II}}\right)$ и подставим это значение [ES] в уравнение для скорости реакции:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]/(1 + [J]/K_{II})}{[S] + K_M(1 + [J]/K_I)/(1 + [J]/K_{II})}. \quad (15.47)$$

Переходя к начальным значениям скорости w_0 и концентраций $[S]_0$ и $[J]_0$, найдем

$$w_0 = \frac{w_{\text{эф}}[S]_0}{K'_{\text{эф}} + [S]_0}, \quad (15.48)$$

где

$$w_{\text{эф}} = k_2[E]_0/(1 + [J]_0/K_{II}) \quad (15.49)$$

и

$$K'_{\text{эф}} = K_M(1 + [J]_0/K_I)/(1 + [J]_0/K_{II}). \quad (15.50)$$

Из соотношения (15.49) видно, что при $[J]_0 > 0$ $w_{\text{эф}} < w_m$. Сопоставляя же значения $K'_{\text{эф}}$ и K_M , увидим, что $K'_{\text{эф}} < K_M$, если $K_I > K_{II}$, и, наоборот, $K'_{\text{эф}} > K_M$, если $K_I < K_{II}$.

На рис. 15.9 в координатах Лайнуивера—Берка показаны оба случая отклонения величины $K'_{\text{эф}}$ от K_M .

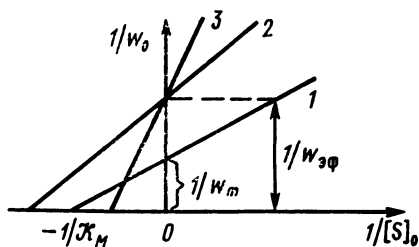


Рис. 15.9. Зависимость $1/w_0$ от $1/[S]_0$ при смешанном ингибировании ферментативной реакции: 1 — $[I]_0 = 0$; 2 — $[I]_0 > 0$, $K_I > K_{II}$; 3 — $[I]_0 > 0$, $K_I < K_{II}$

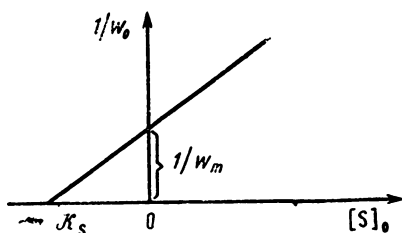
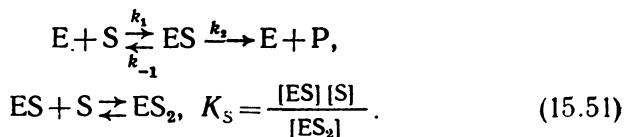


Рис. 15.10. Ингибирование ферментативной реакции субстратом

Особым случаем ингибирования является *ингибирование субстратом*, когда при значительном увеличении концентрации

субстрата начальная скорость реакции, пройдя через максимум, начинает уменьшаться. В качестве одной из схем такой реакции можно представить следующую совокупность процессов:



Решая кинетическое уравнение такой реакции, можно найти

$$w_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0 + [S]_0^2 / K_S}.$$
(15.52)

При невысоких концентрациях субстрата ($[S]_0 \ll K_S$) получим просто уравнение Михаэлиса—Ментен:

$$w_0 = \frac{w_m [S]_0}{K_M + [S]_0}.$$

При высоких концентрациях субстрата ($[S]_0 \gg K_S$) уравнение (15.52) приобретает вид

$$w_0 = \frac{w_m'}{1 + [S]_0 / K_S},$$
(15.53)

линеаризацией которого в координатах $1/w_0$, $[S]_0$ можно найти значения w_m и K_S (рис. 15.10).

Совпадение значений w_m , полученных при графическом определении их с помощью уравнений (15.23а) и (15.53), указывает на достоверность схемы (15.51) для описания реакций, ингибируемых субстратом.

При обработке сложных систем кинетических уравнений с двухкомпонентным ингибированием и (или) с активацией широко используется метод графов (или маршрутов).

Глава 16

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

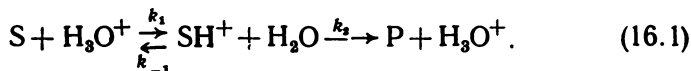
Многие органические реакции ускоряются в присутствии веществ, которые можно отнести к кислотам и основаниям Аррениуса, Бренстеда или Льюиса. В соответствии с этим различают три типа кислотного катализа: специфический, общий и электрофильный и три типа основного катализа: специфический, общий и нуклеофильный.

Если в каталитической реакции участвуют одновременно кислота и основание, имеет место кислотно-основной или соответственно электрофильно-нуклеофильный катализ. Скорость реакции, как обычно в сложной последовательной реакции, определяется скоростью наиболее медленной стадии.

§ 1. Специфический кислотный катализ

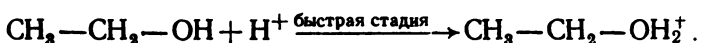
К специфическому кислотному катализу относят реакции, ускоряемые ионами гидроксония (H_3O^+). Активация субстрата в этом случае осуществляется в быстрой стадии внедрения протона в превращаемую часть молекулы. Способность субстрата активироваться определяется его способностью присоединить протон. Следовательно, субстрат должен обладать свойствами основания и притом достаточно слабого, чтобы образующееся промежуточное соединение было неустойчивым.

После присоединения протона к субстрату S возникает активный катион SH^+ , в котором происходит затем относительно медленное отщепление протона, обычно от другого места субстрата с образованием продуктов реакции:

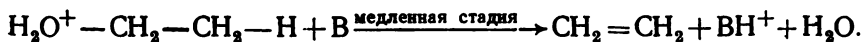


Примерами реакций такого типа являются реакции дегидратации спиртов, кето-энольной изомеризации и т. п. в присутствии сильных кислот.

Пример 1. Дегидратация спирта. В первой стадии происходит протонирование OH -группы в спирте с образованием катиона $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$:

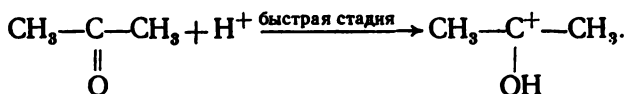


Во второй стадии происходит относительно медленный отрыв протона от группы CH_3 (в присутствии слабого основания B) с образованием молекулы C_2H_4 в качестве продукта реакции и взаимодействие протона со слабым основанием B :

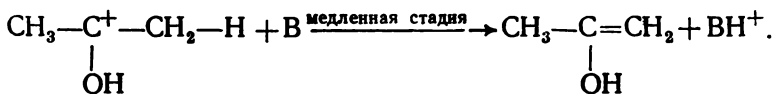


В качестве слабого основания могут быть использованы молекулы воды.

Пример 2. Кето-энольная изомеризация. Первая стадия — быстрое протонирование карбонильной группы CO :

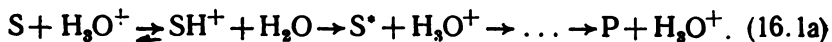


Вторая медленная стадия — отрыв протона от группы CH_3 с образованием энола в качестве продукта реакции и взаимодействие протона со слабым основанием B :



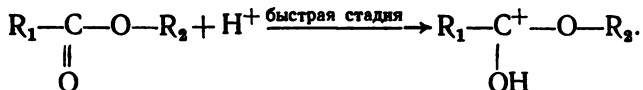
Иногда образующийся в реакции (16.1) катион SH^+ не сразу дает продукты реакции, а участвует в реакциях с другими мо-

лекулами (в том числе и с молекулами растворителя), образуя ряд промежуточных веществ. В таком случае реакция (16.1) приобретает следующий вид:

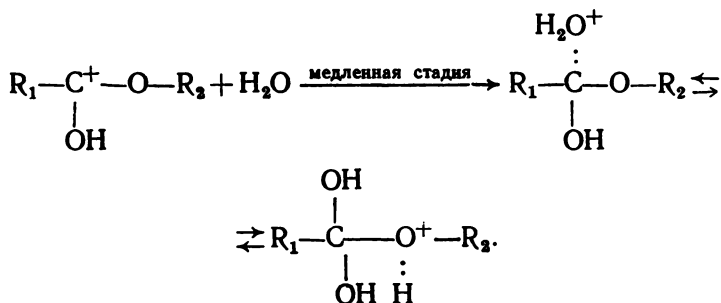


По такому механизму происходит, например, гидролиз сложных эфиров.

Пример 3. Гидролиз сложных эфиров. В первой быстрой стадии идет протонирование СО-группы эфира:



Во второй стадии осуществляется нуклеофильная атака молекулы H_2O на карбонильный атом С с образованием первого промежуточного иона сложного вида:



Образовавшийся ион распадается на молекулу спирта и ион $R_1-C^+(OH)_2$:



В последней стадии происходит отрыв протона от иона при взаимодействии с молекулой воды (или другого слабого основания) с образованием органической кислоты и иона гидроксония:



Эту величину назвали *функцией кислотности Гаммета*. Ниже приводятся значения этой функции в водных растворах серной кислоты различной концентрации.

| | | | | | |
|----------------------------------|------|--------|--------|--------|-----------|
| H_2SO_4 , вес. % | 5 | 50 | 87 | 97 | 99,99 |
| h_0 , моль/л | 0,6 | 10^3 | 10^7 | 10^9 | 10^{11} |
| H_0 | 0,24 | -3,4 | -7 | -9 | -11,1 |

Если учесть, что определяемые значения h_0 на много порядков больше величины $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ясно, почему в концентрированных растворах сильных кислот необходимо пользоваться значениями h_0 (а не $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$) и H_0 (а не pH).

Так как

$$c_{\text{SH}^+} + c_{\text{S}} = c_{\text{S}}^0, \quad (16.7)$$

то с учетом уравнения (16.4) получим

$$c_{\text{SH}^+} = K_b h_0 c_{\text{S}} = K_b h_0 (c_{\text{S}}^0 - c_{\text{SH}^+}),$$

откуда

$$c_{\text{SH}^+} = K_b h_0 c_{\text{S}}^0 / (1 + K_b h_0). \quad (16.8)$$

Решая совместно уравнения (16.2) и (16.8), найдем выражение для скорости реакции (16.1):

$$w = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0} c_{\text{S}}^0 = k_{\text{эф}} c_{\text{S}}^0, \quad (16.9)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0} = \frac{k_2}{1 + \frac{1}{K_b h_0}}. \quad (16.10)$$

Представим это соотношение в виде обратной зависимости:

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_b} \frac{1}{h_0}. \quad (16.11)$$

В этом случае по зависимости $1/k_{\text{эф}}$ от $1/h_0$ графически можно определять отдельно величины k_2 и K_b (рис. 16.1).

Из уравнения (16.10) находим, что если $K_b h_0 \ll 1$, то

$$k_{\text{эф}} = k_2 K_b h_0$$

и

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k_2 K_b + \lg h_0 = \lg k_2 K_b - H_0. \quad (16.12)$$

Если же $K_b h_0 \gg 1$, то

$$k_{\text{эф}} = k_2.$$

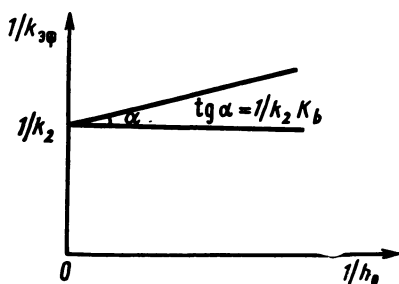
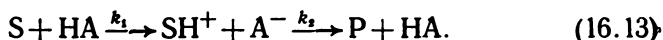


Рис. 16.1. Зависимость $1/k_{\text{эф}}$ от $1/h_0$

§ 3. Общий кислотный катализ

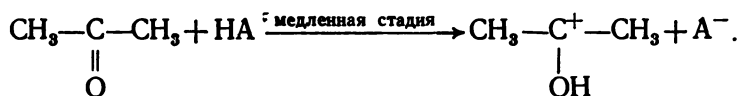
Общий кислотный катализ также осуществляется через внедрение протона в реагирующую молекулу субстрата. Отличие его от специфического катализа заключается в том, что донором протона будет не ион H_3O^+ , а любая кислота Бренстеда типа HA .

В этом случае медленной стадией будет не распад промежуточного иона, а его образование. Схему реакции тогда можно записать в виде

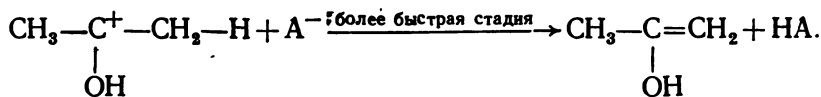


В качестве примера реакции такого типа рассмотрим кето-энольную изомеризацию в присутствии кислот Бренстеда.

Пример 4. Кето-энольная изомеризация. В первой стадии происходит медленное присоединение протона слабой кислоты к карбонильному кислороду с образованием промежуточного катиона SH^+ :

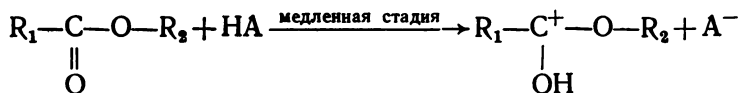


Во второй стадии происходит более быстрый распад промежуточного катиона SH^+ с образованием энола в качестве продукта реакции и кислоты Бренстеда:

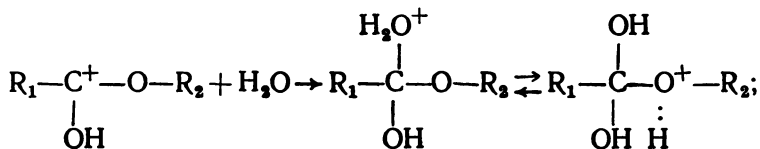


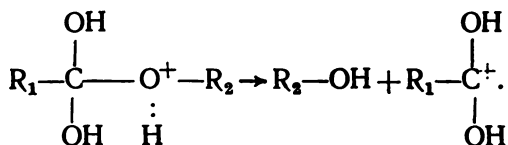
Общий кислотный катализ может сопровождаться вторичными процессами образования промежуточных продуктов, как, например, при реакции гидролиза сложных эфиров.

Пример 5. Гидролиз сложных эфиров. В первой стадии происходит присоединение протона слабой кислоты к субстрату с медленным образованием иона SH^+ :



Вторая и третья стадии — нуклеофильная атака молекулы H_2O на карбонильный С-атом и образование спирта R_2OH :





В четвертой стадии происходит быстрая отдача катионом протона слабому основанию с образованием органической кислоты и кислоты Бренстеда HA :



§ 4. Кинетика реакций общего кислотного катализа

Общий кислотный и основной катализ хорошо изучены на примере реакций в водных растворах. Поэтому в кинетических уравнениях превращения субстрата необходимо учитывать наряду с каталитическим влиянием кислоты (или основания) также и каталитическое влияние ионов H_3O^+ и OH^- и самой воды. В соответствии с этим выражение для скорости реакции типа (16.13) запишется в виде

$$w_{\text{кат}} = (k_{\text{A}}c_{\text{HA}} + k_{\text{H}_3\text{O}^+}c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}})c_{\text{S}} = k_{\text{эф}}c_{\text{S}} \quad (16.14)$$

Если реакция происходит при постоянных pH среды и концентрации катализатора, то она будет вести себя как реакция первого порядка. Эффективная константа скорости такой реакции будет равна

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{A}}c_{\text{HA}} + k_{\text{H}_3\text{O}^+}c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (16.15)$$

При заданном значении pH эта константа линейно зависит от концентрации аниона слабой кислоты (рис. 16.2). Если значения pH меняются, определяют зависимость $k_{\text{эф}}$ от $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и получают из графиков отдельные значения k_{A} , $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и $k_{\text{H}_2\text{O}}$.

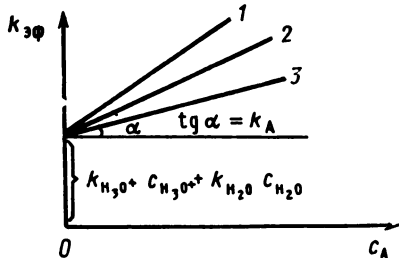
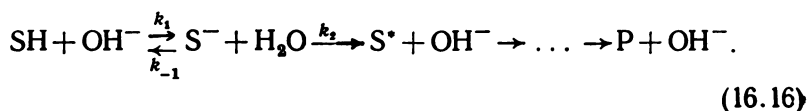


Рис. 16.2. Зависимость $k_{\text{эф}}$ от c_{A^-} :
1 — CH_3COO^- , 2 — HCOO^- , 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$

§ 5. Специфический основной катализ

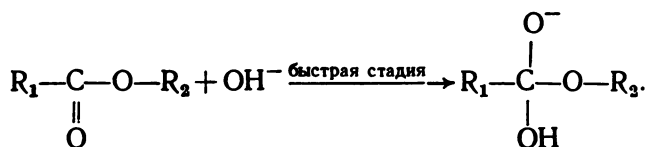
Отличие специфического основного от специфического кислотного катализа заключается в том, что активный промежуточный продукт образуется не при внедрении протона, а при внедрении иона гидроксила или при отрыве протона от моле-

кулы субстрата. В соответствии с этим промежуточный продукт оказывается не катионом, а анионом. Схема реакции в этом случае запишется в виде



В качестве примеров такого типа катализа рассмотрим реакции гидролиза сложных эфиров и альдольной конденсации в присутствии щелочей в водных растворах.

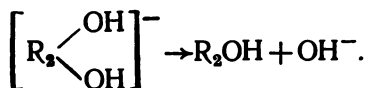
Пример 6. Гидролиз сложного эфира. В первой стадии происходит атака OH^- -иона на карбонильный углерод:



Во второй стадии осуществляется медленная электрофильная атака молекулы H_2O на атом кислорода спиртовой группы OR_2 с образованием органической кислоты и промежуточного иона $\text{R}_2(\text{OH})_2^-$:



Наконец, в последней стадии осуществляется отрыв иона гидроксила от промежуточного иона $\text{R}_2(\text{OH})_2^-$ с образованием молекулы спирта R_2-OH и регенерацией катализатора (OH^- -ионов):

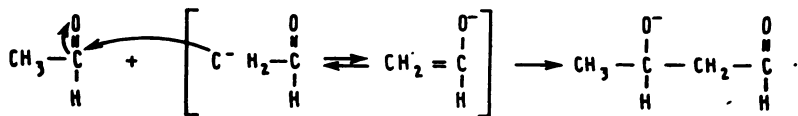


При щелочном гидролизе сложных эфиров в большинстве случаев разрывается связь ацил—кислород.

Пример 7. Альдольная конденсация. В первой стадии реакции конденсации происходит отрыв протона от молекулы субстрата с образованием карбаниона:



Вторая стадия механизма — атака промежуточным карбанионом карбонильного атома второй молекулы альдегида:



Третья стадия — отрыв протона от молекулы воды и регенерация катализатора (ОН⁻-ионов):



Альдольная конденсация в кислой среде протекает через стадию образования энольной формы. Однако в кислой среде, как и в щелочной, конденсация имеет место, если у углеродного атома, соседнего с карбонильной группой, имеется водород. Если же водорода нет, под влиянием щелочи осуществляется процесс иного типа — окислительно-восстановительная реакция Канницаро с образованием кислот и спиртов.

§ 6. Кинетика реакций специфического основного катализа

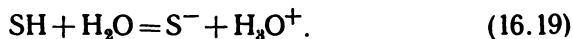
Скорость реакции (16.16) можно представить в виде

$$\omega_{\text{кат}} = k_2 c_{\text{S}^-}. \quad (16.17)$$

Концентрацию активного аниона в разбавленном водном растворе можно вычислить из константы ионизации субстрата SH:

$$K_{\text{SH}} = c_{\text{S}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c_{\text{SH}} \quad (16.18)$$

для реакции ионизации:



Поскольку

$$c_{\text{SH}} + c_{\text{S}^-} = c_{\text{S}}^0. \quad (16.20)$$

то

$$c_{\text{SH}} = c_{\text{S}}^0 - c_{\text{S}^-}$$

и

$$c_{\text{S}^-} = K_{\text{SH}} \frac{c_{\text{SH}}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{K_{\text{SH}}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} (c_{\text{S}}^0 - c_{\text{S}^-}).$$

Из последнего соотношения находим

$$c_{\text{S}^-} = \frac{K_{\text{SH}}/c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1 + K_{\text{SH}}/c_{\text{H}_3\text{O}^+}} c_{\text{S}}^0 = \frac{1}{1 + c_{\text{H}_3\text{O}^+}/K_{\text{SH}}} c_{\text{S}}^0. \quad (16.21)$$

Обозначим $k_{эф}$ в виде

$$k_{эф} = \frac{k_2 K_{SH} / c_{H_2O^+}}{1 + K_{SH} / c_{H_2O^+}} = \frac{k_2}{1 + c_{H_2O^+} / K_{SH}} \quad (16.22)$$

Представим теперь обратную величину $k_{эф}$ в виде зависимости от $c_{H_2O^+}$:

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_{SH}} c_{H_2O^+} \quad (16.23)$$

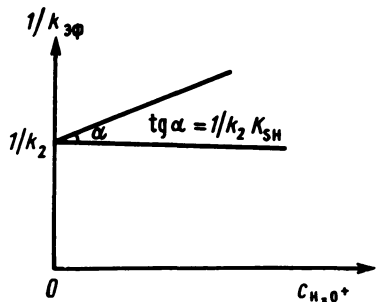


Рис. 16.3. Зависимость $1/k_{эф}$ от $c_{H_2O^+}$

Из графика такой зависимости (рис. 16.3) можно определить k_2 и K_{SH} .

Рассмотрим два крайних случая, вытекающих из уравнения (16.22). В первом случае, когда $K_{SH} / c_{H_2O^+} \ll 1$ ($pK_a \gg pH$), получим

$$k_{эф} = k_2 K_{SH} / c_{H_2O^+}$$

и

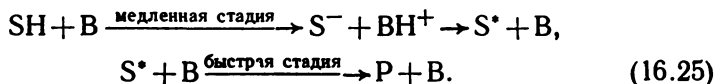
$$\lg k_{эф} = \lg(k_2 K_{SH}) + pH \quad (16.24)$$

Во втором случае, когда $K_{SH} / c_{H_2O^+} \gg 1$ ($pK_a \ll pH$), находим, что

$$k_{эф} = k_2.$$

§ 7. Общий основной катализ

Общий основной катализ осуществляется с помощью оснований Бренстеда, являющихся акцепторами протонов, отрываемых от молекул субстрата SH с образованием промежуточных анионов S⁻ по схеме

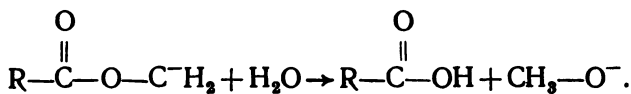


По такому механизму происходят многие реакции гидролиза эфиров, конденсации альдегидов и т. п. Рассмотрим некоторые примеры.

Пример 3. Гидролиз сложных эфиров. В первой (медленной) стадии происходит отрыв протона от радикала эфира $CH_3(R)$ и передача его молекуле слабого основания B:



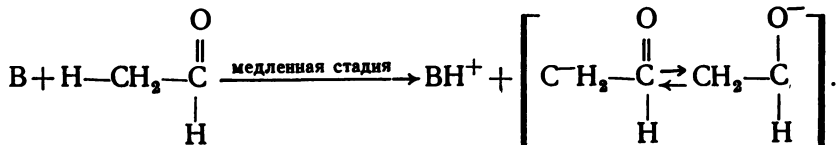
Во второй стадии осуществляется электрофильная атака молекулы воды на атом кислорода спиртовой группы с образованием органической кислоты и иона CH_3O^- :



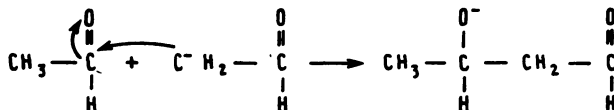
В последней стадии происходит быстрый захват протона от слабой кислоты VH^+ и регенерация основания V :



Пример 9. Конденсация альдегидов. Как и в предыдущем примере, первая стадия состоит в отрыве протона от молекулы субстрата и передаче его молекуле слабого основания V :



Вторая стадия — атака промежуточным карбанионом карбонильного атома C второй молекулы альдегида:



Третья стадия — быстрый захват карбанионом протона от слабой кислоты VH^+ и регенерация основания V :



§ 8. Кинетика реакций общего основного катализа

По аналогии с уравнением (16.14) запишем

$$w_{\text{кат}} = (k_B c_B + k_{OH^-} c_{OH^-} + k_{H_2O} c_{H_2O}) c_{SH} \quad (16.26)$$

При постоянстве pH среды и концентрации катализатора реакция (16.25) будет реакцией первого порядка с эффективной константой скорости:

$$k_{\text{эф}} = k_B c_B + k_{OH^-} c_{OH^-} + k_{H_2O} c_{H_2O} \quad (16.27)$$

При заданном значении pH константа $k_{\text{эф}}$ линейно зависит от концентрации катализатора c_B (рис. 16.4). Если значения pH

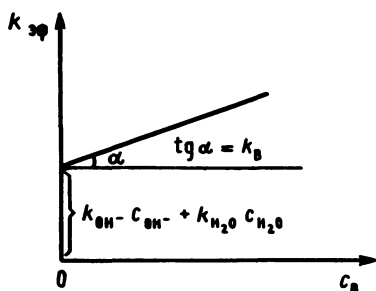


Рис. 16.4. Зависимость $k_{\text{эф}}$ от c_B

меняются, определяют зависимость $k_{эф}$ от pH (c_{OH^-}) и получают из графиков отдельные значения констант скорости k_B , k_{OH^-} и k_{H_2O} .

§ 9. Соотношения Бренстеда

Для общего кислотного и основного катализа Бренстедом были установлены корреляционные соотношения между константами скорости и соответствующими константами ионизации $K_{a,i}$ катализирующих кислот и константами основности $K_{b,i}$ катализирующих оснований:

$$k_{HA,i} = \text{const } K_{a,i}^\alpha$$

и

$$k_{B,i} = \text{const } K_{b,i}^\beta. \quad (16.28)$$

Эти соотношения получили название *соотношений Бренстеда*. Если $\alpha=0,1$, катализатором является растворитель; скорость реакции в этом случае слабо возрастает в растворах даже относительно сильных кислот. Если же $\alpha=0,5$, реакции в буферных растворах ускоряются, в основном под действием недиссоциированных слабых кислот, т. е. налицо случай общего кислотного катализа. Наконец, если $\alpha=1$, каталитическое действие буфера почти целиком определяется содержащимися в нем ионами гидроксония, т. е. реакция может быть отнесена к случаю специфического кислотного катализа.

Аналогичные выводы по значениям показателей β в уравнении (16.28) могут быть применены и к основному катализу.

При постоянной энтропийной составляющей из соотношений Бренстеда следует корреляция между энергиями активации и тепловыми эффектами реакций:

$$E_a = \text{const} + \alpha (\beta) \Delta H. \quad (16.29)$$

Подобная корреляция была получена Хориути и Поляни при сопоставлении потенциальных диаграмм различных реакций и использовании теории активированного комплекса.

Исследуя реакции радикалов, Семенов пришел к подобным соотношениям для экзотермических реакций:

$$E_0 = 48,1 + 0,25 \Delta \bar{H}_\ddagger \text{ кДж/моль}, \quad (16.29a)$$

где E_0 — высота потенциального барьера реакции, и для эндотермических реакций:

$$E_a = 48,1 + 0,75 \Delta H \text{ кДж/моль}. \quad (16.296)$$

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Процессы активации

Любая гетерогенная каталитическая реакция включает в себя несколько последовательно идущих стадий. Обычно она начинается с диффузии реагирующих веществ к поверхности катализатора (внешняя диффузия) и внутрь его пор (внутренняя диффузия). Затем следует адсорбция и сама реакция на поверхности катализатора (в зависимости от ее состояния — на внешней или внутренней поверхности). После этого происходит десорбция и транспорт продуктов реакции от поверхности катализатора в объем. Скорость такой сложной реакции определяется скоростью более медленной стадии.

Катализаторы не вызывают, а ускоряют химические реакции. Ускорение каталитических реакций, (см. рис. 16.1), обусловлено снижением энергии активации по сравнению с энергией активации некаталитической реакции.

Рассмотрим возможные пути некоторой гомогенной реакции без катализатора и на поверхности катализатора (рис. 17.1) без учета диффузионных процессов. Из рисунка видно, что

$$E_{\text{гет.каж}} = E_{\text{гом}} - (-\Delta H_{\text{адс}}^{\ddagger}) \quad (17.1)$$

и

$$k_{\text{гет.каж}}/k_{\text{гом}} = (z_{\text{гет.каж}}/z_{\text{гом}}) \exp \times \left(-\frac{\Delta H_{\text{адс}}^{\ddagger}}{RT} \right). \quad (17.2)$$

В этом случае (без учета диффузии) ускорение реакции обусловлено экзотермическим характером адсорбции активированного комплекса на твердом катализаторе. Однако, как видно из уравнения (17.2), ускорение зависит также от отношения $z_{\text{гет.каж}}/z_{\text{гом}}$, пропорционального числу активных центров на поверхности катализатора. Ясно, что число активных центров меньше числа адсорбционных центров на поверхности носителя и катализатора и зависит от природы и способа приготовления катализатора.

§ 2. Кинетические уравнения элементарных реакций

Мерой каталитической активности обычно считается удельная (на единицу поверхности) скорость (или, что то же самое, константа скорости) исследуемой реакции.

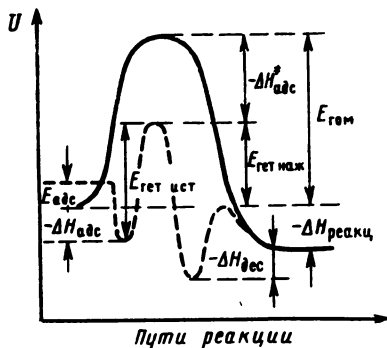
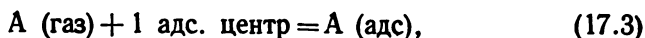


Рис. 17.1. Возможные пути гомогенной каталитической реакции (сплошные кривые) и гетерогенной каталитической реакции (пунктирные кривые)

Без учета диффузии в гетерогенных каталитических реакциях роль одного из реагирующих веществ играет адсорбционный центр. Поэтому для адсорбции некоторого вещества А:



согласно основному постулату химической кинетики,

$$\omega_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p_A \theta_0. \quad (17.4)$$

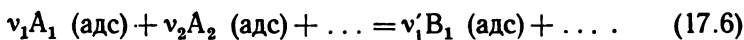
Здесь p_A — парциальное давление вещества А в газовой фазе, θ_0 — доля свободной поверхности.

Аналогично, для процесса (17.3) скорость десорбции будет равна

$$\omega_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta_A, \quad (17.5)$$

где θ_A — доля поверхности, занятой веществом А.

Рассмотрим теперь химическую реакцию в хемосорбционном слое:



Если все молекулы A_i занимают одинаковое число адсорбционных центров, а молекулы B_i — тоже одинаковое (но другое и большее, чем A_i) число адсорбционных центров, то превращение в хемосорбционном слое возможно при наличии недостающего числа свободных центров адсорбции:

$$\Delta n = \Sigma \nu'_i - \Sigma \nu_i. \quad (17.6a)$$

Уравнение (17.6) в этом случае следует переписать в виде

$$\nu_1 A_1 (\text{адс}) + \dots + \Delta n (\text{своб. адс. центров}) = \nu'_1 B_1 (\text{адс}) + \dots \quad (17.7)$$

Скорость гетерогенной каталитической реакции, по определению, есть изменение количества реагента A_i в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора:

$$\omega_s = -\frac{1}{S} \frac{dn_{A_i}}{dt}, \quad (17.8)$$

где S — общая площадь поверхности катализатора, на которой происходит химическая реакция.

Согласно основному постулату химической кинетики, скорость гетерогенной реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций реагирующих веществ и свободных активных центров, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, если реакция (17.7) протекает в одну стадию.

Поверхностные концентрации реагентов и активных центров пропорциональны доле поверхности, приходящейся на соответ-

ствующие вещества θ_i и свободные активные центры θ_0 . Поэтому для реакции (17.7) в расчете на единицу площади поверхности ($S=1$) получим

$$w = k_1 \theta_{A_i}^{v_i} \dots \theta_0^{\Delta n} \quad (17.9)$$

для прямого процесса и

$$w = k_{-1} \theta_{B_i}^{v_i'} \dots \quad (17.10)$$

для обратного процесса. В последнем случае не учитывается множитель $\theta_0^{\Delta n}$, поскольку в правой части уравнения (17.7) не фигурируют активные центры. Если же $\Delta n < 0$, множитель $\theta_0^{\Delta n}$ появится в уравнении (17.10) и исчезнет из уравнения (17.9).

При сопоставлении уравнений (17.4) и (17.5) с уравнениями (17.9) и (17.10) видна аналогия между процессами адсорбции и химическими реакциями в хемосорбционном слое.

Для неоднородных поверхностей каждому типу центров адсорбции соответствует отдельное уравнение вида

$$v_1 A_1 + \Delta n (\text{адс. центр типа } i) = v' B_1 + \dots \quad (17.11)$$

В этом случае общая скорость прямого процесса будет равна

$$w = \sum_i k_i \theta_{A_i}^{v_i} (i) \theta_{0,i}^{\Delta n}, \quad (17.12)$$

а общая скорость обратного процесса равна соответственно

$$w = \sum_i k_i' \theta_{B_i}^{v_i'} (i'). \quad (17.13)$$

§ 3. Кинетические уравнения химических реакций на однородных поверхностях.

Если адсорбционные процессы происходят быстро, величины θ_{A_i} и θ_0 можно вычислить из уравнений адсорбционного равновесия:

$$\theta_{A_i} = \frac{b_{A_i} p_{A_i}}{1 + \sum_i b_{A_i} p_{A_i} + \sum_i b_{B_i} p_{B_i}}$$

и

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_i b_{A_i} p_{A_i} + \sum_i b_{B_i} p_{B_i}}, \quad (17.14)$$

где b — адсорбционные коэффициенты.

Если реакция происходит в одну стадию типа (17.7), то из уравнения (17.12) получим

$$\omega = k \prod_i \left(\frac{b_{A_i} p_{A_i}}{1 + \sum_i b_{A_i} p_{A_i} + \sum_i b_{B_i} p_{B_i}} \right)^{\nu_i} \times \left(\frac{1}{1 + \sum_i b_{A_i} p_{A_i} + \sum_i b_{B_i} p_{B_i}} \right)^{\Delta n}. \quad (17.15)$$

В простейшем случае, когда

$$A(\text{адс}) \rightarrow B(\text{адс}), \Delta n = 0,$$

получаем

$$\omega = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}. \quad (17.16)$$

При слабой адсорбции продуктов реакции ($b_B p_B \ll 1$) по мере увеличения сорбируемости исходного вещества А порядок реакции по веществу А снижается от 1 до 0. В этом случае из уравнения (17.16) можно получить три частных случая:

$$\text{а) при } b_A p_A \ll 1 \quad \omega = k b_A p_A; \quad (17.16\text{а})$$

$$\text{б) при } b_A p_A \sim 1 \quad \omega = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}; \quad (17.16\text{б})$$

$$\text{в) при } b_A p_A \gg 1 \quad \omega = k. \quad (17.16\text{в})$$

Эффективная кажущаяся энергия активации $E_{\text{каж}}$ повышается при этом от $E_{\text{ист}} - \lambda_A$ до $E_{\text{ист}}$, где λ_A — теплота адсорбции вещества А.

При средней адсорбции продукта реакции В, т. е. при значении $b_B p_B \sim 1$, кинетические уравнения усложняются и принимают вид

$$\text{г) при } b_A p_A \ll 1 \quad \omega = k \frac{b_A p_A}{1 + b_B p_B}; \quad (17.16\text{г})$$

$$\text{д) при } b_A p_A \sim 1 \quad \omega = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad (17.16\text{д})$$

$$\text{е) при } b_A p_A \gg 1 \quad \omega = k. \quad (17.16\text{е})$$

Наконец, при сильной адсорбции продукта реакции В, когда $b_B p_B \gg 1 + b_A p_A$, получаем одно уравнение вида

$$\omega = k \frac{b_A p_A}{b_B p_B}. \quad (17.16\text{ж})$$

Рассмотрим теперь случай, когда скорость всего процесса определяется скоростью адсорбции одного из исходных ве-

ществ, например, вещества A_1 . Общая скорость реакции будет равна скорости адсорбции этого вещества:

$$\omega = \omega_{\text{адс}} = k p_{A_1} \theta_0. \quad (17.17)$$

Трудной задачей в таком случае будет вычисление величины θ_0 , поскольку нельзя использовать уравнение изотермы адсорбции.

Если адсорбируемостью A_1 можно пренебречь, величину θ_0 можно определить по изотермам других веществ. Тогда выражение для скорости реакции запишется в виде

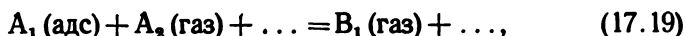
$$\omega = \omega_{\text{адс}} = k \frac{p_{A_1}}{1 + \sum_{i=2} b_{A_i} p_{A_i} + \sum_{i=1} b_{B_i} p_{B_i}}. \quad (17.18)$$

Если адсорбируемостью A_1 пренебречь нельзя, решение уравнения (17.17) можно получить только при небольшом смещении от положения равновесия. Тогда можно представить, что в хемосорбционном слое в каждый момент времени устанавливается химическое равновесие, отвечающее стационарному значению θ_{A_1} и равновесным значениям $\theta_{A_2} \dots \theta_{B_1} \dots$. Концентрации реагирующих веществ изменяются по мере изменения стационарных величин θ_{A_1} .

В этом случае из условий химического адсорбционного равновесия методом последовательных приближений определяют квазистационарные значения θ_{A_1} , а затем и значение θ_0 , необходимое для решения уравнения (17.17).

§ 4. Кинетические уравнения химических реакций на неоднородных поверхностях

Рассмотрим каталитическую реакцию вида



в которой учитывается только адсорбция вещества A_1 .

Для однородной поверхности скорость элементарной реакции можно записать как

$$\omega = k \theta_{A_1} p_{A_2} \dots \quad (17.20)$$

Для неоднородной поверхности необходимо провести суммирование таких выражений для каждого типа участков поверхности, характеризующих своими теплотами адсорбции λ_i :

$$\omega_{\text{общ}} = p_{A_2} \dots \sum k_i \theta_{A_1}^i W_i = p_{A_2} \dots \sum \frac{k_i b_i p}{1 + b_i p} W_i. \quad (17.21)$$

Здесь

$$W_i = n_i / \sum n_i = n_i / N \quad (17.22)$$

относительная доля центров адсорбции i -го типа и $p = p_{A_1}$.

Для «аморфных» поверхностей Лангмюр использовал представление о непрерывном распределении центров и теплот адсорбции. В этом случае вероятность того, что для произвольного центра теплота адсорбции равна λ с точностью до $d\lambda$, будет равна

$$dW(\lambda) = \rho(\lambda) d\lambda. \quad (17.23)$$

Скорость реакции (17.19) можно переписать в виде

$$w = p_{A_1} \dots \int_{\lambda_{\text{мин}}}^{\lambda_{\text{макс}}} k(\lambda) \rho(\lambda) \frac{bp}{1+bp} d\lambda. \quad (17.24)$$

Это уравнение можно решить только в случае, когда $k(\lambda)$ однозначно и непрерывно зависит от теплоты адсорбции.

Если $k(\lambda)$ и $\rho(\lambda)$ — непрерывные функции, можно ввести вспомогательную непрерывную функцию $F(\lambda)$, равную

$$F(\lambda) = k(\lambda) \rho(\lambda), \quad (17.25)$$

что дает возможность привести выражение (17.24) к виду

$$w = p_{A_1} \dots \int_{\lambda_{\text{мин}}}^{\lambda_{\text{макс}}} F(\lambda) \frac{bp}{1+bp} d\lambda. \quad (17.26)$$

Решение этого уравнения выполняется подбором функций $F(\lambda)$. Так, дробный порядок реакции, когда

$$w(p_{A_1}) = kp^{1/n}, \quad (17.27)$$

получается при подстановке $F(\lambda)$ в виде

$$F(\lambda) = k(\lambda) \rho(\lambda) = \text{const } e^{-\lambda/nRT}. \quad (17.28)$$

При рассмотрении различных функций $\rho(\lambda)$ предпочтение отдают экспоненциальному или гауссовому распределению около одного или нескольких значений $\lambda_{\text{оп}}$. При экспоненциальном распределении наблюдается изотерма адсорбции Фрейндлиха:

$$\theta = \text{const } p^{1/m} \quad (17.29)$$

и выполняется корреляционное соотношение Бренстеда:

$$k_i = \text{const } K_i^\alpha,$$

где

$$\alpha = 1/2 - 1/m, \quad m > 2. \quad (17.30)$$

§ 5. Роль диффузии в кинетике гетерогенных каталитических реакций

В реальных гетерогенных каталитических процессах большое влияние на скорость химических превращений оказывают такие макроскопические факторы, как перенос вещества, тепла,

изменение размера и химического состава поверхности. Раздел науки, изучающий влияние макроскопических факторов на скорость химических процессов, получил название макрокинетики.

1. Внешняя диффузионная область. В предшествующих параграфах данной главы была рассмотрена кинетика реакций в мономолекулярном хемосорбционном слое катализатора, когда реакция не тормозится диффузионными процессами. Было показано, что скорость реакции равна

$$\omega_S = kSc_S^n, n \geq 0. \quad (17.31)$$

Здесь c_S — концентрация реагирующего вещества в поверхностном слое, пропорциональная его концентрации у поверхности катализатора.

При протекании химического процесса происходит уменьшение исходных веществ на поверхности катализатора и образование продуктов реакции. Пополнение первых и удаление вторых происходит за счет переноса вещества из объема газовой (или жидкой) фазы и обратно. Механизм этого переноса — обычно диффузионный, так как в отсутствии принудительных потоков он обусловлен наличием градиента концентрации реагентов между объемом и поверхностью.

В соответствии с уравнениями для скорости диффузии

$$\omega_{\text{диф}} = \frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}. \quad (17.32)$$

При установившейся диффузии

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\delta} = -\frac{c_0 - c_S}{\delta} \quad (17.33)$$

и

$$\omega_{\text{диф}} = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c_S). \quad (17.34)$$

Здесь c_0 — объемная концентрация реагента, δ — толщина диффузионного слоя у поверхности катализатора.

При внешнедиффузионном торможении (на непористых катализаторах) скорость реакции зависит от скорости диффузионного потока реагента к поверхности. Поэтому для реакции первого порядка, когда

$$\omega_S = kSc_S,$$

при стационарном состоянии получим

$$\omega_S = \omega_{\text{диф}} \text{ и } kSc_S = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c_S). \quad (17.35)$$

Из этого соотношения находим, что

$$c_S = \frac{1}{1 + \frac{k\delta}{D}} c_0 \quad (17.35a)$$

и соответственно

$$\omega_S = \frac{kS}{1 + \frac{k\delta}{D}} c_0. \quad (17.36)$$

При малых значениях отношения $k\delta/D$ получим

$$\omega_S = kSc_0, \quad (17.37)$$

т. е. кинетическое уравнение реакции первого порядка относительно c_0 . При значениях $k\delta/D > 1$ находим, что

$$\omega_S = \frac{DS}{\delta} c_0, \quad (17.38)$$

т. е. получаем уравнение переноса типа уравнения (17.34) для случая, когда $c_S = 0$.

Первую предельную область, в которой можно пренебречь влиянием макрокинетических факторов, называют *кинетической областью*, вторую — *внешнедиффузионной областью*.

Повышение температуры вызывает значительное увеличение скорости реакции в кинетической области в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = \text{const } e^{-E_A/RT}. \quad (17.39)$$

В то же время коэффициент диффузии слабо ($D \sim T^{1/2}$) зависит от температуры, в связи с чем температурный коэффициент скорости процесса во внешнедиффузионной области близок к единице.

Если в кинетической области реакция может иметь различные порядки, то во внешнедиффузионной области порядок реакции всегда равен единице. Кроме этого, во внешнедиффузионной области обычно наблюдается сильный разогрев катализатора по отношению к окружающему его газу, достигающий сотен градусов. Это и понятно, поскольку механизм теплопередачи в этих условиях аналогичен механизму массопередачи. Поэтому, если затруднен перенос вещества, то затрудняется и перенос тепла, выделяющегося на катализаторе.

Переход процесса во внешнедиффузионную область может произойти при уменьшении линейной скорости потока, повышении концентрации (для реакций второго и третьего порядков) и, особенно, при повышении температуры.

2. Внутренняя диффузионная область. Уравнения Зельдовича и Тиле. Большинство промышленных катализаторов являются пористыми телами, причем площадь поверхности пор часто в десятки тысяч раз превышает площадь внешней, геометрической поверхности катализатора. Поверхность пор особенно каталитически активна, но доступность ее для реагирующих веществ неодинакова: чем глубже внутри катализатора лежит данный участок поверхности, тем труднее осуществляется диффузия к ней веществ сквозь поры.

Основы теории макрокинетики процессов на пористых катализаторах были разработаны в 1939 г. Я. Б. Зельдовичем и независимо от него Е. В. Тиле.

Зельдович рассматривал диффузию в бесконечный слой катализатора как в квазинепрерывную среду с эффективным коэффициентом диффузии $D_{эф}$. Согласно второму закону Фика, число молей, появляющихся в данной точке пространства на единицу объема в единицу времени благодаря диффузии, равно

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{диф} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (17.40)$$

При протекании химической реакции появляется дополнительный отрицательный источник вещества, так что

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{эф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_{эф} c^n. \quad (17.41)$$

В стационарных условиях

$$D_{эф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = k_{эф} c^n. \quad (17.42)$$

Это уравнение решалось при следующих краевых условиях:

$$c = c_0, \quad x = 0 \quad \text{и} \quad c = 0, \quad x = \infty.$$

В результате решения дифференциального уравнения (17.42) было выведено уравнение кинетики реакции на пористых катализаторах с учетом диффузионного торможения:

$$\omega = \frac{3}{r} \sqrt{\frac{2}{n+1} k D_{эф} c_0^{\frac{n+1}{2}}}, \quad (17.42a)$$

где $D_{эф}$ — некоторое эффективное значение коэффициента диффузии, определяемое экспериментально, и r — радиус зерен (гранул) катализатора.

Тиле рассмотрел взаимосвязь каталитического и диффузионного процессов в единичной поре-канале на разном расстоянии от ее устья. В этом случае баланс вещества относится к одной поре радиусом r и длиной $2L$ (рис. 17.2).



Рис. 17.2. Модельная пора катализатора

В связи с этим рассматривается поток вещества dn/dt (моль/с) через любое сечение как для первого закона Фика:

$$\omega_{диф} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{диф} = -\pi r^2 D \frac{dc}{dx}, \quad (17.43)$$

где πr^2 — площадь поперечного сечения поры.

Приращение потока при переходе от сечения 1 к сечению 2 составляет

$$-dw_{\text{диф}} = \pi r^2 D \frac{d^2c}{dx^2} dx. \quad (17.44)$$

Скорость химической реакции на поверхности кольца площадью $2\pi r dx$ равна

$$dw_{\text{хим}} = kc^n 2\pi r dx. \quad (17.45)$$

В стационарных условиях вместо уравнения (17.42) для отдельной поры получим следующее выражение:

$$\pi r^2 D \frac{d^2c}{dx^2} = 2\pi r kc^n, \quad (17.46)$$

откуда

$$r D \frac{d^2c}{dx^2} = 2kc^n. \quad (17.47)$$

Здесь D — истинный коэффициент диффузии вещества в порах ($D_{\text{газ}}$ или $D_{\text{жидк}}$ в зависимости от давления), а константа скорости рассчитывается на единицу длины поры при $n=1$ и имеет размерность см/с.

В качестве краевых условий для решения этого уравнения выбраны следующие:

$$c = c_0, \quad x = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dc}{dx} = 0, \quad x = L \quad (\text{в центре гранулы}). \quad (17.48)$$

Введем безразмерную концентрацию

$$\xi = c/c_0, \quad (17.49)$$

где c_0 — концентрация вещества в газовой фазе у устья поры. Тогда из уравнений (17.47) и (17.49) получаем

$$\frac{rD}{2kc_0^{n-1}} \frac{d^2\xi}{dx^2} = \xi^n. \quad (17.50)$$

Введем безразмерную координату $\eta = x/\varepsilon$, где ε — характеристическая длина поры, равная

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{rD}{2kc_0^{n-1}}}. \quad (17.51)$$

Как видно из этого уравнения, величина ε зависит от значений c_0 , порядка реакции, размера пор и температуры (через D/k). Безразмерная координата η оказывается равной

$$\eta = x \sqrt{\frac{2k}{rD} c_0^{n-1}}. \quad (17.52)$$

Уравнение (17.47) в безразмерных координатах приобретает вид

$$\frac{d^2\xi}{d\eta^2} = \xi^n. \quad (17.53)$$

В качестве краевых условий в соответствии с уравнением (17.48) имеем

$$\xi = 1 \text{ при } \eta = 0 \text{ и } \frac{d\xi}{d\eta} = 0 \text{ при } \eta = L \sqrt{\frac{2k}{rD} c_0^{n-1}} \equiv h. \quad (17.54)$$

Безразмерный параметр h получил в литературе название *параметра Тиле*.

Для реакций первого порядка величины

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{rD}{2k}}, \quad \eta = x \sqrt{\frac{2k}{rD}} \text{ и } h = L \sqrt{\frac{2k}{rD}} \quad (17.55)$$

не зависят от c_0 . Тогда при решении уравнения (17.53) с учетом краевых условий (17.54) получается, что

$$\xi = \frac{c}{c_0} = \frac{ch(h-\eta)}{ch(h)} \text{ при } 0 \leq \eta \leq h, \quad (17.56)$$

где

$$ch(h) = \frac{e^h + e^{-h}}{2}. \quad (17.56a)$$

3. Параметр Тиле как критерий перехода реакции в кинетическую область. Разные значения h соответствуют катализаторам с различными размерами пор или с различной активностью.

При малых значениях h ($h \ll 1$) падение концентрации реагента мало, так что главная часть поры доступна. При значениях $h > 2$ уменьшение концентрации реагента велико и поверхность поры доступна только отчасти. Высокие значения параметра h означают протекание реакции во внутридиффузионной области.

Переход из кинетической во внутридиффузионную область происходит начиная со значений $h \approx 1$, когда $L \approx \varepsilon$.

При больших значениях h решение уравнения (17.56) запишется в виде

$$\xi = e^{-\eta}, \quad 0 \leq \eta \leq \infty. \quad (17.57)$$

В этом случае в центре гранулы становится равным нулю не только $\frac{dc}{dx}$, но и концентрация реагента c .

На рис. 17.3 изображена зависимость $\xi = c/c_0$ от x/L ($=\eta/h$) при разных значениях h .

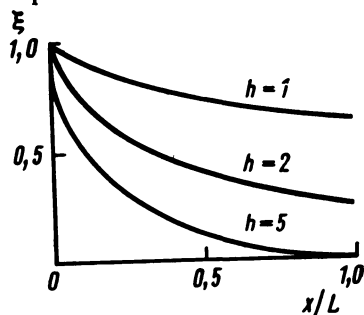


Рис. 17.3. Зависимость $\xi = c/c_0$ от x/L при разных h

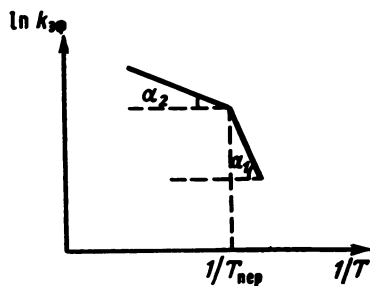


Рис. 17.4. Переход процесса из внутридиффузионной области в кинетическую

Определим теперь скорость реакции во внутридиффузионной области. Скорость реакции в поре катализатора равна скорости диффузии вещества через наружную поверхность гранулы, т. е. через плоскость $x=0$.

Из уравнения (17.56) находим

$$\left(\frac{d\xi}{d\eta}\right)_{\eta=0} = -th(h), \quad (17.58)$$

откуда

$$-\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = -c_0 \frac{d\xi}{d\eta} \frac{d\eta}{dx} = c_0 \frac{h}{L} th(h). \quad (17.59)$$

Во внутридиффузионной области скорость превращения для половины длины поры ($x \leq L$) равна

$$\omega_{\text{внутридиф}} = -\pi r^2 D \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \pi r^2 D c_0 \frac{h}{L} th(h).$$

В кинетической области, когда диффузия в пору не тормозит процесса, т. е. когда для реакции доступна вся поверхность катализатора, для той же половины длины поры скорость реакции будет равна

$$\omega_{\text{кин}} = 2\pi r L k c_0.$$

Отношение этих величин определяет степень использования (долю «доступной») поверхности:

$$f = \frac{\omega_{\text{факт}}}{\omega_{\text{макс}}} = \frac{\omega_{\text{внутридиф}}}{\omega_{\text{кин}}} = \frac{\pi r^2 D c_0 h th(h)}{2\pi r L^2 k c_0}$$

или

$$f = \frac{rD}{2kl^2} h th(h). \quad (17.60)$$

Для реакции первого порядка ($n=1$) имеем

$$h = L \sqrt{\frac{2k}{rD}} \quad \text{и} \quad f = \frac{th(h)}{h}. \quad (17.60a)$$

Перепишем уравнение (17.60a) в несколько ином виде:

$$f = \frac{th(h)}{h} = \frac{1}{h} \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}} \quad (17.60б)$$

и найдем величину f при малых и высоких значениях h .

Так, при малых h ($h \leq 0,5$) после разложения в ряд экспонент получаем $th(h) \approx h$ и $f=1$, т. е. реакция переходит в кинетическую область. При высоких h ($h \geq 2$) можно пренебречь e^{-h} по сравнению с e^h и из уравнения (17.60б) находим, что $f=1/h$.

В последнем случае ($h \geq 2$) скорость реакции для половины длины поры равна (при $n=1$)

$$\omega_{\text{внутридиф}} = f\omega_{\text{кин}} = 2\pi r L k c_0 / h$$

или

$$\omega_{\text{внутридиф}} = \pi r c_0 \sqrt{2rkD} = k_{\text{внутридиф}} c_0. \quad (17.61)$$

Коэффициент диффузии D в газовой фазе слабо зависит от температуры:

$$D_{\text{газ}} = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{\lambda}{3} = \text{const} \cdot T^{1/2}. \quad (17.62)$$

Если $\lambda > 2r$, получаем выражение для коэффициента кнудсеновской диффузии:

$$D_{\text{кнудс}} = \frac{1}{3} \langle v \rangle 2r = \text{const} T^{1/2} \quad (17.62a)$$

Поэтому зависимость $k_{\text{внутридиф}}$ от температуры целиком определяется зависимостью от температуры \sqrt{k} :

$$k_{\text{внутридиф}} \sim \sqrt{k} \text{ и } E_{\text{внутридиф}} \approx E_{\text{кин}}/2. \quad (17.63)$$

Поскольку $h \sim \sqrt{k}$, при понижении температуры (и соответственно при уменьшении величины k) можно достичь значения $h \approx 1$, когда характеристическая длина поры ϵ становится равной L . При этом реакция переходит из внутридиффузионной области в кинетическую и энергия активации реакции достигает значения $E_{\text{кин}}$, т. е. удваивается по величине. На рис. 17.4 это выражено удвоением $\text{tg } \alpha$: $\text{tg } \alpha_1 = 2 \text{tg } \alpha_2$. Такой же переход можно осуществить за счет изменения величин r и L .

Для реакций более высоких порядков ($n > 1$) порядок протекания реакций во внутридиффузионной области уменьшается до значений $(n+1)/2$, когда

$$\omega_{\text{внутридиф}} = \pi r \sqrt{2rkD} c_0^{\frac{n+1}{2}}. \quad (17.64)$$

Так, реакции второго порядка приобретают дробный порядок ($n=3/2$), реакции третьего порядка превращаются в бимолекулярные. Однако величина $E_{\text{внутридиф}}$ составляет всегда примерно $E_{\text{кин}}/2$, как и в реакциях первого порядка.

Выше была рассмотрена кинетика гомогенных и гетерогенных каталитических реакций, протекающих в замкнутом объеме некоторого реактора. На практике же большинство известных каталитических процессов (особенно при гетерогенном катализе) как в промышленности, так и в лабораторных условиях проводится в потоке. Этим обусловлена необходимость рассмотрения кинетики таких процессов в потоке — в простейшем случае — в режиме идеального вытеснения, чему и посвящается следующий параграф данного пособия.

§ 6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в потоке. Режим идеального вытеснения

Пусть реагирующие вещества движутся в реакторе с неподвижным твердым катализатором без перемешивания, т. е. в режиме идеального вытеснения. В этом случае уравнение динамики химической реакции, как и в случае гомогенной реакции, запишется в виде

$$-\frac{\partial (uc_{A_i})}{\partial t} = w + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t}, \quad (17.65)$$

где

$$w = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}, \quad (17.66)$$

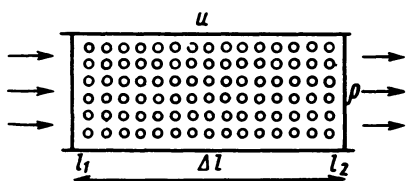
V — объем реактора, свободный от катализатора.

Сопоставляя выражения (17.8) и (17.66), получим связь между скоростями гетерогенной и гомогенной химическими реакциями:

$$w_s = w \frac{V}{S} = w \frac{\kappa \rho \Delta l}{S_{0v} \rho \Delta l} = w \frac{\kappa}{S_{0v}}. \quad (17.67)$$

Здесь S_{0v} — площадь единицы объема катализатора, ρ — общая площадь сечения реактора, Δl — длина слоя катализатора ($\Delta l = l_2 - l_1$) в реакторе и $\kappa = \rho' / \rho$, где ρ' — площадь сечения реактора, свободного от катализатора (рис. 17.5).

Умножая правую и левую части уравнения (17.65) на κ / S_{0v} , получим выражение



$$-\frac{\kappa}{S_{0v}} \frac{\partial (uc_{A_i})}{\partial t} = w_s + \frac{\kappa}{S_{0v}} \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t}. \quad (17.68)$$

Рис. 17.5. Поток веществ в реакторе с неподвижным твердым катализатором

После достижения стационарного состояния в реакторе, когда

$$\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = 0, \quad (17.69)$$

получим из выражения (17.68) следующую формулу:

$$w_s = -\frac{\kappa}{S_{0v}} \frac{d(uc_{A_i})}{dl}. \quad (17.70)$$

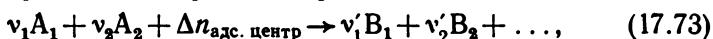
Подставляя в эту формулу значения

$$u = \frac{v}{\kappa\rho} \text{ и } c_{A_i} = \frac{n_{0A_i}(1-x)}{v}, \quad (17.71)$$

где v — объемная скорость потока вещества, получим общее уравнение кинетики гетерогенной каталитической реакции в потоке в режиме идеального вытеснения:

$$w_S = n_{0A_i} \frac{dx}{S_{0V} \rho dt}. \quad (17.72)$$

Для необратимой гетерогенной реакции типа



протекающей в кинетической области в одну стадию, выражением для скорости такой реакции после достижения адсорбционного равновесия будет

$$w_S = n_{0A_i} \frac{dx}{S_{0V} \rho dt} = k' \theta_{A_1}^{v_1} \theta_{A_2}^{v_2} \dots \theta_0^{\Delta n}. \quad (17.74)$$

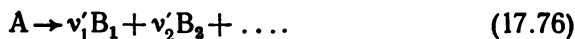
Поскольку величина $S_{0V} \rho$ постоянна для заданных условий опыта, ее можно ввести в выражение константы скорости реакции. В этом случае уравнение (17.74) можно переписать в виде

$$n_{0A_i} \frac{dx}{dt} = k \theta_{A_1}^{v_1} \theta_{A_2}^{v_2} \dots \theta_0^{\Delta n}, \quad (17.75)$$

где

$$k = k' S_{0V} \rho.$$

Допустим, что в реакторе происходит необратимая реакция первого порядка — типа крекинга:



В таком случае уравнение кинетики (17.75) можно записать как

$$n_{0A} \frac{dx}{dt} = k \theta_A. \quad (17.77)$$

В результате крекинга углеводородов кроме газа и легколетучих продуктов образуются высокомолекулярные продукты, сильно адсорбирующиеся на поверхности катализатора. Поэтому реакцию каталитического крекинга следует рассматривать как гетерогенную реакцию первого порядка, в которой наблюдается сильная адсорбция продуктов реакции при слабой адсорбции исходных веществ. В соответствии с этим из уравнения (17.14) получим

$$\theta_A = \frac{b_A \rho_B}{\sum b_{B_i} \rho_{B_i}} = \frac{b_A (1-x) \rho}{\sum \{b_{B_i} (v'_i x \rho)\}} = \frac{b_A}{\sum v'_i b_{B_i}} \frac{1-x}{x}, \quad (17.78)$$

где x — доля прореагировавшего исходного вещества.

Подставив это значение θ_A в уравнение (17.77) найдем

$$\frac{dx}{dl} = k \frac{b_A}{n_{0A} \sum v_i' b_{B_i}} \frac{1-x}{x}. \quad (17.79)$$

После его интегрирования от 0 до x и от 0 до l получим

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{x' dx'}{1-x'} &= \int_0^x \frac{1-(1-x')}{1-x'} dx' = \\ &= \int_0^x \frac{dx'}{1-x'} - \int_0^x dx' = \ln(1-x)^{-1} - x \end{aligned}$$

и затем выражение

$$-\ln(1-x) - x = k \frac{b_A l}{n_{0A} \sum v_i' b_{B_i}}. \quad (17.80)$$

Перепишем последнее выражение в виде зависимости константы скорости реакции от x :

$$k = n_{0A} \frac{\sum v_i' b_{B_i}}{b_A l} [-\ln(1-x) - x]. \quad (17.81)$$

Для определения константы скорости реакции представим уравнение (17.81) в следующем виде:

$$n_{0A} x = -n_{0A} \ln(1-x) - k \frac{b_A l}{B}, \quad (17.82)$$

где $B = \sum v_i' b_{B_i}$.

Теперь, если в качестве переменных взять

$$Y = n_{0A} x \quad \text{и} \quad X = -n_{0A} \ln(1-x), \quad (17.82a)$$

то из графической зависимости Y от X можно определить кажущуюся константу скорости крекинга в потоке:

$$k_{\text{каж}} = k \frac{b_A l}{B}. \quad (17.83)$$

На рис. 17.6 изображена зависимость Y от X для крекинга газойля на алюмосиликатном катализаторе при различных температурах.

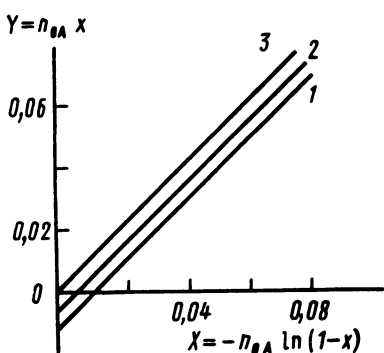


Рис. 17.6. Кинетика каталитического крекинга газойля (по данным Г. М. Панченкова и Е. П. Кузнецовой): 1—490; 2—475; 3—450° С

Раздел V

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ

Глава 18

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗАХ

§ 1. Время релаксации. Простейшее релаксационное уравнение

При отклонении некоторой величины q от равновесного значения q_0 возникают факторы, стремящиеся вернуть ее к равновесному значению. Так, в результате явлений переноса происходит выравнивание температур и концентраций.

Скорость приближения величины q к равновесному значению q_0 пропорциональна ее отклонению от равновесного значения:

$$-\frac{dq}{dt} = k(q - q_0), \quad (18.1)$$

где k — коэффициент пропорциональности. Обратная величина коэффициента пропорциональности

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (18.1a)$$

есть время достижения равновесного значения.

Решение уравнения (18.1) имеет вид

$$q - q_0 = (q - q_0)_{t=0} e^{-t/\tau}, \quad (18.2)$$

где $(q - q_0)_{t=0}$ — отклонение от равновесного значения в начальный момент времени. В соответствии с этим уравнением τ имеет смысл *времени релаксации*. Если при $t=0$ и $q=0$, то из уравнений (18.1) и (18.1a) получается *релаксационное уравнение*

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{q_0}{\left(\frac{dq}{dt}\right)_{q=0, t=0}}. \quad (18.2a)$$

В состоянии, далеко от равновесного, оно не всегда справедливо, однако и в этом случае его можно использовать для оценки величины времени релаксации.

В применении к процессам переноса (обмена) энергии уравнение (18.2a) можно записать

$$\tau = \frac{E_0}{\left(\frac{dE}{dt}\right)_{E=0, t=0}}. \quad (18.2b)$$

§ 2. Поступательная релаксация

Наиболее быстрым процессом, связанным со столкновениями, является обмен энергией между поступательными степенями свободы.

Пусть неподвижный в начале опыта газ В составляет небольшую примесь в газе А, имеющем температуру T , причем для простоты решения задачи предположим газ В одноатомным.

Вследствие столкновений с частицами А (которые могут быть молекулами или атомами) газ В переходит из некоторого начального состояния в состояние с температурой T . При этом в равновесном состоянии полная энергия одноатомного газа В в 1 см^3 станет равной

$$E_0 = \frac{3}{2} kT n_B, \quad (18.3)$$

где n_B — плотность частиц газа В.

Для вычисления dE/dt используем модель жестких шаров диаметром d_A для газа А и диаметром d_B для газа В. Приращение энергии частиц В равно

$$\frac{dE}{dt} \Big|_{E=0} = n_B \int \Delta \varepsilon_\tau z_0(v) dv. \quad (18.4)$$

Здесь $z_0(v) dv$ — частота столкновений одной частицы В массой m_B с частицами А массой m_A , имевшими начальные скорости, распределенные в интервале от v до $v+dv$; $\Delta \varepsilon_\tau$ — энергия, передаваемая неподвижной частице В при одном столкновении с частицей А.

Из теории столкновений при лобовом ударе жестких шаров следует

$$\frac{\Delta \varepsilon_\tau}{\varepsilon} = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2}. \quad (18.5)$$

где

$$\varepsilon = \frac{m_A v^2}{2}. \quad (18.5a)$$

Тогда

$$\Delta\varepsilon_\tau = \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \varepsilon. \quad (18.5b)$$

Усреднение $\Delta\varepsilon_\tau$ по всем прицельным параметрам уменьшает $\Delta\varepsilon_\tau$ в два раза.

Поскольку считается, что молекулы А имеют максвелл-большмановское распределение по скоростям поступательного движения, получим

$$z_0(v) dv = n_A \pi d_{A,B}^2 v f(v) dv, \quad (18.6)$$

где

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_A v^2}{2kT}\right) v^2 dv. \quad (18.6a)$$

Уравнение (18.6) можно привести к виду

$$z_0(v) dv = n_A d_{A,B}^2 (2\pi)^{1/2} \left(\frac{m_A}{kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_A v^2}{2kT}\right) v v^2 dv. \quad (18.6b)$$

Из уравнений (18.4), (18.5b) и (18.6b) получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{E=0} &= n_B \int_0^\infty \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \varepsilon n_A d_{A,B}^2 (2\pi)^{1/2} \times \\ &\times \left(\frac{m_A}{kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_A v^2}{2kT}\right) v^2 v dv. \end{aligned} \quad (18.7)$$

Поскольку $m_A v^2/2 = \varepsilon$, $v^2 = 2\varepsilon/m_A$ и $v dv = d\varepsilon/m_A$, то из уравнения (18.7) найдем

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{E=0} &= n_B \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} n_A d_{A,B}^2 (2\pi)^{1/2} \times \\ &\times \left(\frac{m_A}{kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} \frac{2\varepsilon d\varepsilon}{m_A m_A}. \end{aligned} \quad (18.7a)$$

Введем новую переменную $\xi = \varepsilon/kT$, для чего умножим и разделим правую часть уравнения (18.7a) на $(kT)^3$. В результате получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{E=0} &= n_B \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} n_A d_{A,B}^2 (2\pi)^{1/2} \times \\ &\times \left(\frac{m_A}{kT} \right)^{3/2} 2 \frac{(kT)^3}{m_A^2} \int_0^\infty \xi^2 e^{-\xi} d\xi. \end{aligned}$$

Интеграл в правой части этого уравнения равен $\Gamma(3) = 2\Gamma(2) = 2$, тогда

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{E=0} = 2n_B \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} kTz. \quad (18.8)$$

Здесь

$$z = n_A d_{A,B}^2 (2\pi)^{1/2} 2 \left(\frac{kT}{m_A}\right)^{1/2} = d_{A,B}^2 \left(\frac{8\pi kT}{m_A}\right)^{1/2} n_A \quad (18.9)$$

есть полное число столкновений частицы В с частицами А в единице объема в единицу времени.

Если теперь в уравнение (18.26) подставить значение E_0 из уравнения (18.3) и выражение (18.8) для dE/dt , то получим формулу для времени установления поступательной релаксации или, что то же самое, для времени релаксации (установления) максвелл—большмановского распределения:

$$\tau_n = \frac{3}{2} kT n_B \left/ \left[2n_B \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} kTz \right] \right.$$

или

$$\tau_n = \frac{3}{4} \frac{(m_A + m_B)^2}{4m_A m_B} \frac{1}{z}. \quad (18.10)$$

Если учесть усреднение $\Delta \varepsilon_T$ по всем прицельным параметрам, то множитель $3/4$ нужно заменить на $3/2$.

При $m_A = m_B$ формула (18.10) принимает вид

$$\tau_n \approx 1/z \equiv \tau_0, \quad (18.10a)$$

где τ_0 — время свободного пробега, равное 10^{-12} — 10^{11} с при нормальных условиях. Таким образом, установление равновесного распределения по поступательным степеням свободы в газе В происходит за время между двумя столкновениями.

При $m_B \gg m_A$ (m_A — ударяющая частица, например электрон) время релаксации будет гораздо больше времени между столкновениями:

$$\tau_n \approx \frac{m_B}{m_A} \tau_0 > \tau_0, \quad (18.10b)$$

поскольку обмен поступательной энергией между легкой и тяжелой частицами затруднен. Аналогичный эффект проявляется и при соотношении $m_A \gg m_B$:

$$\tau_n \approx \frac{m_A}{m_B} \tau_0 > \tau_0. \quad (18.10b)$$

§ 3. Вращательная релаксация

Рассмотрим систему, состоящую из одноатомного газа А и небольшого количества молекул ВС, аппроксимируемых моделью жестких ротаторов. Допустим, что скорости центров

масс частиц ВС обладают максвелл—больцмановским распределением, соответствующим температуре поступательных степеней свободы газа А. Тогда, после столкновения и приведения молекул ВС в равновесное состояние, их средняя энергия, приходящаяся на две вращательные степени свободы n_{BC} роторов, будет равна

$$E_{0,вр} = kT_A n_{BC}. \quad (18.11)$$

Скорость передачи энергии из поступательных степеней свободы во вращательные $(dE_{вр}/dt)_{E_{вр}=0}$ определим из задачи столкновения ротора с атомом. Столкновениями роторов между собой пренебрегаем из-за малой концентрации ($n_{BC} \ll n_A$).

Для простоты будем считать, что все столкновения происходят в условиях, наиболее благоприятствующих переходу поступательной энергии во вращательную. При таких столкновениях налетающий атом А движется вдоль прямой, проходящей через атом ротора, перпендикулярно оси ротора (рис. 18.1). Процесс столкновения происходит настолько быстро, что в момент удара правый атом ротора не приобретает скорости, поэтому столкновение атома и ротора можно рассматривать как центральный удар налетающей частицы А (m_A) и атома В ротора ($m_{BC}/2$).

При таком упругом ударе налетающий атом передает ротору энергию

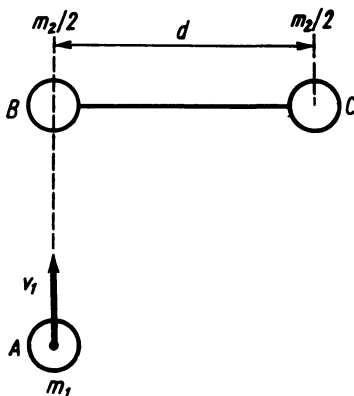


Рис. 18.1. Столкновение атома с ротором

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4m_A (m_{BC}/2)}{(m_A + m_{BC}/2)^2}, \quad (18.11a)$$

которая распределяется между его поступательными и вращательными степенями свободы.

В случае равных масс частиц ($m_A = m_{BC} = m$) скорость испытывающего столкновение атома ротора после удара будет равна

$$v_B = \frac{4}{3} v_A. \quad (18.12)$$

Действительно, из уравнения (18.11a)

$$\frac{mv_B^2/2}{2} \Big/ \frac{mv_A^2}{2} = \frac{8}{9}; \quad \left(\frac{v_B}{v_A}\right)^2 = \frac{16}{9}.$$

Распределение энергии между вращением и поступательным движением ротора можно вычислить, если определить угло-

вую скорость вращения ротатора. В момент удара мгновенная ось вращения ротатора проходит через правый атом, поэтому

$$v_B = \omega d = \frac{4}{3} v_A, \quad (18.12a)$$

а вращательная энергия равна

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{\mu d^2 \omega^2}{2} = \frac{\mu v_B^2}{2} = \frac{16}{9} \frac{\mu v_A^2}{2} = \frac{4}{9} \frac{m v_A^2}{2} = \frac{4}{9} \varepsilon, \quad (18.13)$$

так как

$$I = \mu d^2, \quad \mu = \frac{\frac{m}{2} \frac{m}{2}}{\left(\frac{m}{2} + \frac{m}{2}\right)^2} = \frac{m}{4}. \quad (18.13a)$$

Энергия поступательных степеней свободы ротатора равна

$$E_{\text{пост}} = \Delta\varepsilon - E_{\text{вр}} - \frac{4m \frac{m}{2}}{\left(m + \frac{m}{2}\right)^2} \varepsilon - E_{\text{вр}} = \frac{8}{9} \varepsilon - \frac{4}{9} \varepsilon = \frac{4}{9} \varepsilon \quad (18.14)$$

или

$$E_{\text{пост}} = \frac{2}{9} m v_A^2. \quad (18.14a)$$

Полученный результат можно сформулировать в следующем виде. При столкновении ротатора с частицей сравнимой массы вращательные степени свободы приобретают энергию, сравнимую по порядку величины с энергией, получаемой поступательными степенями свободы ротатора.

Поскольку средние значения энергии вращательных и поступательных степеней свободы молекул, а также энергия, передаваемая при каждом столкновении этим степеням свободы, имеют один порядок, то одного порядка оказываются и времена вращательной и поступательной релаксаций.

Вообще говоря, время вращательной релаксации $\tau_{\text{вр}}$ несколько больше времени поступательной релаксации, поскольку не каждое столкновение сопровождается вращательным возбуждением. В частности, при лобовом столкновении ротатора с атомом вращательная энергия не меняется. В связи с этим

$$\tau_{\text{вр}} \geq \tau_{\text{п}}, \quad (18.15)$$

причем $\tau_{\text{вр}}$ лишь немного больше $\tau_{\text{п}}$.

Таким образом, вращательная релаксация происходит за времена порядка среднего времени свободного пробега. Экспериментальные данные, полученные ультразвуковыми методами для O_2 и N_2 при комнатных температурах, дают зна-

чение $\tau_{вр} \approx 5\tau_{п}$. Время вращательной релаксации легких молекул значительно больше $\tau_{п}$. Так, для H_2 при комнатной температуре $\tau_{вр} \approx 300\tau_{п}$ и составляет 10^{-8} с. Увеличение $\tau_{вр}$ в этом случае является следствием малой эффективности процесса обмена между вращательной и поступательными степенями свободы ввиду больших вращательных квантов энергии у молекулы H_2 .

§ 4. Колебательная релаксация

Рассмотрим двухатомные молекулы ВС, составляющие небольшую примесь в одноатомном газе А. Будем считать, что центры масс сталкивающихся частиц имеют максвелл—большмановское распределение по скоростям с температурой после столкновения T_A .

Процесс колебательной релаксации в обычных условиях сопровождается возбуждением лишь первых колебательных уровней, поэтому молекулы можно принять за гармонические осцилляторы. Среднее значение колебательной энергии таких молекул при температуре T равно

$$E_{0,кол} = n\hbar\omega \frac{e^{-\hbar\omega/kT}}{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})}, \quad (18.16)$$

где n — плотность частиц ВС; ω — круговая частота осциллятора ($см^{-1}$); $\hbar = hc$; c — скорость света в вакууме.

Для определения времени колебательной релаксации в соответствии с формулой (18.26) необходимо определить приращение колебательной энергии в единицу времени $(dE_{кол}/dt)_{E_{кол}=0}$ на одно столкновение.

Предположим, что имеет место лобовое столкновение атома А с осциллятором ВС, наиболее благоприятное для возбуждения колебаний (рис. 18.2).

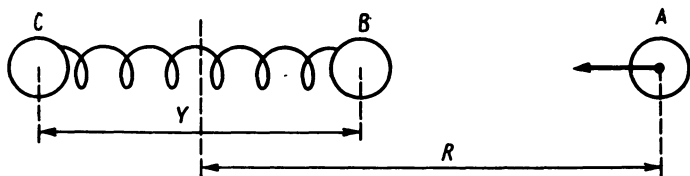


Рис. 18.2. Столкновение атома с осциллятором

Полный запас колебательной энергии осциллятора равен

$$H = \frac{my^2}{2} + \frac{ky^2}{2} = \frac{my^2}{2} + \frac{m\omega^2 y^2}{2}, \quad (18.17)$$

где $\omega^2 = k/m$; y — отклонение колебательной координаты от равновесного значения ($y = Y - Y_0$); m — приведенная масса осцил-

лятора ВС; $m = m_B m_C / (m_B + m_C)$. Соответствующее уравнение движения имеет вид

$$m\ddot{y} + m\omega^2 y = F(t) \quad (18.18)$$

или

$$\ddot{y} + \omega^2 y = \frac{1}{m} F(t), \quad (18.18a)$$

где $F(t)$ — возмущающая сила, действующая на осциллятор со стороны атома. Если осциллятор в начальный момент времени находится в состоянии покоя, то

$$y(-\infty) = 0 \text{ и } \dot{y}(-\infty) = 0. \quad (18.18б)$$

Величина энергии, переданной атомом А осциллятору ВС, в соответствии с уравнением (18.17) будет равна

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\text{кол}} = \frac{m}{2} (\dot{y}^2 + \omega^2 y^2). \quad (18.19)$$

Проинтегрируем уравнение (18.18a), для чего сначала перепишем его в виде

$$\frac{d}{dy} (\dot{y} + i\omega y) - i\omega (\dot{y} + i\omega y) = \frac{1}{m} F(t)$$

или

$$\frac{d\xi}{dt} - i\omega \xi = \frac{1}{m} F(t), \quad (18.20)$$

где $\xi = \dot{y} + i\omega y$. Решение уравнения (18.20) с учетом начальных условий (18.18б) имеет вид

$$\xi = e^{i\omega t} \int_{-\infty}^t \frac{1}{m} F(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (18.20a)$$

Подставляя значение ξ из уравнения (18.20a) в уравнение (18.19), найдем

$$\Delta \varepsilon = \frac{m}{2} |\xi|_{t=-\infty}^2 = \frac{1}{2m} \left| \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (18.21)$$

Таким образом, величина переданной энергии определяется квадратом модуля компоненты Фурье силы $F(t)$ с частотой, равной собственной частоте системы. Для расчета $\Delta \varepsilon$ надо конкретизировать вид потенциала межмолекулярного взаимодействия, т. е. вид возмущающей силы $F(t)$. Предположим, что этот потенциал описывается суммой экспоненциальных выражений типа

$$V = C e^{-\alpha r_{ij}}, \quad (18.22)$$

соответствующих взаимодействию атома А с каждым из атомов молекулы ВС. Здесь r_{ij} — расстояние между центрами масс атома А и каждого из атомов мишени ВС; $\alpha = (2-5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку $\alpha Y_0 \gg 1$ (Y_0 — равновесное значение внутримолекулярной координаты Y), взаимодействием атомов А и С можно пренебречь. Тогда

$$V(R, Y) = C e^{-\alpha r_{AB}}, \quad (18.23)$$

где

$$r_{AB} = R - \lambda Y, \quad \lambda = m_C / (m_B + m_C). \quad (18.23a)$$

Перейдем теперь от координат R и Y к координатам r и y :

$$r = R - R_0, \quad y = Y - Y_0,$$

получим

$$r_{AB} = r + R_0 - \lambda y - \lambda Y_0 = (R_0 - \lambda Y_0) + (r - \lambda y), \quad (18.23b)$$

где значение R_0 соответствует координате точки поворота атома А при $Y = Y_0$.

В новых переменных потенциал имеет вид

$$V(r, y) = W_0 e^{-\alpha(r - \lambda y)}. \quad (18.23b)$$

Предэкспоненциальный множитель W_0 можно оценить из условия, что при $r - \lambda y = 0$ вся кинетическая энергия превращается в потенциальную:

$$W_0 = \mu v^2 / 2,$$

где μ и v — приведенная масса и относительная скорость частиц А и ВС до столкновения.

В обычных условиях на нижних колебательных уровнях амплитуда колебаний мала по сравнению с радиусом действия межмолекулярных сил, поэтому $\alpha y \ll 1$ и

$$V(r, y) = W_0 e^{-\alpha r} (1 + \lambda \alpha y) \quad (18.23r)$$

или

$$V(r, y) = W_0 e^{-\alpha r}. \quad (18.23d)$$

В этом случае колебания молекулы ВС оказывают незначительное влияние на траекторию относительного движения центров масс частиц А и ВС, которую можно определить из классического уравнения движения

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{dV(r, 0)}{dr} \quad (18.24)$$

или

$$\frac{dr}{dt} = \left\{ \frac{2}{\mu} [W_0 - V(r)] \right\}^{1/2}. \quad (18.25)$$

Решим это уравнение, для чего введем новую переменную

$$z = e^{\alpha r/2} \quad (18.25a)$$

и прологарифмируем ее: $\ln z = \alpha r/2$, тогда

$$r = 2 \ln(z)/\alpha. \quad (18.25б)$$

Продифференцировав r по t , с учетом уравнения (18.25) получим

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2}{\alpha z} \frac{dz}{dt} = \left\{ \frac{2}{\mu} [W_0 - V(r)] \right\}^{1/2}. \quad (18.25в)$$

Возведем в квадрат это выражение и решим его относительно $(dz/dt)^2$:

$$\left(\frac{dz}{dt} \right)^2 = \frac{\alpha^2}{2\mu} [W_0 - V(r)] z^2. \quad (18.26)$$

Учитывая, что из уравнений (18.23д) и (18.25а)

$$V(r) z^2 = W_0 e^{-\alpha r} e^{\alpha r} = W_0,$$

найдем

$$\left(\frac{dz}{dt} \right)^2 = \frac{W_0 \alpha^2}{2\mu} (z^2 - 1).$$

После дифференцирования этого выражения по t найдем

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -\frac{W_0 \alpha^2}{2\mu} z.$$

Решением уравнения при начальных условиях ($r=0$, $z=1$ при $t=0$) будет следующее выражение:

$$z = ch \left(\frac{W_0 \alpha^2}{2\mu} \right)^{1/2} t. \quad (18.27)$$

Учитывая, что из уравнения (18.23в) $W_0 = \mu v^2/2$, найдем

$$\frac{W_0 \alpha^2}{2\mu} = \frac{\alpha^2 v^2}{4} \text{ и } z = ch \left(\frac{\alpha v t}{2} \right),$$

откуда

$$sch \left(\frac{\alpha v t}{2} \right) = z^{-1} = e^{-\alpha r/2}; \quad e^{-\alpha r} = sch^2 \left(\frac{\alpha v t}{2} \right). \quad (18.27a)$$

Из уравнений (18.23г) и (18.27а) сила, действующая на осциллятор, равна

$$F(t) = -\frac{\partial V}{\partial y} = -\alpha W_0 \lambda sch^2 \left(\frac{\alpha v t}{2} \right). \quad (18.28)$$

Величина переданной энергии в соответствии с уравнением (18.21)

$$\Delta \varepsilon = \frac{1}{2m} (\alpha W_0 \lambda)^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega t} dt}{ch^2 \left(\frac{\alpha v t}{2} \right)} \right|^2. \quad (18.29)$$

Прежде, чем вычислять интеграл в этом выражении, представим $e^{-i\omega t}$ в виде

$$e^{-i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$$

и введем новую переменную $x = \alpha v t / 2$. Тогда

$$t = \frac{2}{\alpha v} x; \quad dt = \frac{2}{\alpha v} dx, \quad \omega t = \frac{2\omega}{\alpha v} x,$$

$$\cos(\omega t) dt = \frac{2}{\alpha v} \cos \left(\frac{2\omega}{\alpha v} x \right) dx = \frac{2}{\alpha v} \cos px dx,$$

где $p = 2\omega/\alpha v$. В этом случае интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega t} dt}{ch^2 \left(\frac{\alpha v t}{2} \right)}$ преобразуется в форму

$$\frac{2}{\alpha v} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\cos px + i \sin px)}{ch^2 x} dx = \frac{2}{\alpha v} 2 \int_0^{\infty} \frac{\cos px}{ch^2 x} dx, \quad (18.29a)$$

так как $\int_{-\infty}^{\infty} [(\sin px)/ch^2 x] dx = 0$. Учитывая, что

$$\int_0^{\infty} \frac{\cos px}{ch^2 x} dx = \frac{1}{2} \frac{\pi p}{sh(\pi p/2)}, \quad (18.29б)$$

и подставляя вместо p его значение, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega t}}{ch^2 \left(\frac{\alpha v t}{2} \right)} dt = \frac{2}{\alpha v} \left(\frac{2\pi\omega}{\alpha v} \right) \frac{1}{sh \left(\frac{\pi\omega}{\alpha v} \right)} = \frac{4\pi\omega}{\alpha^2 v^2} / sh \left(\frac{\pi\omega}{\alpha v} \right). \quad (18.29в)$$

Последний результат позволяет записать $\Delta \varepsilon$ в виде

$$\Delta \varepsilon = \frac{(\alpha W_0 \lambda)^2}{2m} \left[\frac{4\pi\omega}{\alpha^2 v^2} / sh \left(\frac{\pi\omega}{\alpha v} \right) \right]^2. \quad (18.30)$$

В обычных условиях столкновения адиабатичны, т. е. период колебаний ($\tau \sim 1/\omega$) гораздо меньше продолжительности столкновения ($\tau_{ст} \sim 1/\alpha v$). В этом случае $1/\omega \ll 1/\alpha v$, откуда $\omega/\alpha v \gg 1$. Обозначая $\xi = \omega/\alpha v$ (ξ — адиабатический параметр Мессу), найдем, что для адиабатических столкновений $\xi \gg 1$, тогда

$$sh \left(\frac{\pi\omega}{\alpha v} \right) = \frac{e^{\pi\omega/\alpha v} - e^{-\pi\omega/\alpha v}}{2} = \frac{e^{\pi\omega/\alpha v}}{2}.$$

В связи с этим выражение для переданной энергии приобретает вид

$$\Delta \varepsilon = \frac{8\pi^2 \omega^2 W_0^2 \lambda^2}{\alpha^2 m v^4} 4e^{-2\pi\omega/\alpha v} \quad (18.30a)$$

или

$$\Delta \varepsilon = \frac{8\pi^2 \omega^2 \mu^2 \lambda^2}{\alpha^2 m} e^{-2\pi\omega/\alpha v}, \quad (18.30b)$$

где $W_0 = \mu v^2/2$. В таком виде $\Delta \varepsilon$ точно совпадает с выражением, полученным квантовомеханическим методом при $\xi \gg 1$.

Учитывая, что относительные скорости поступательного движения частиц А и ВС имеют максвелл-болцмановское распределение, запишем выражение для приращения колебательной энергии в виде

$$\left. \frac{dE_0}{dt} \right|_{E_0=0, t=0} = n_{BC} \int_0^{\infty} \Delta \varepsilon z_0(v) dv. \quad (18.31)$$

Разделим и умножим правую часть этого уравнения на $z\hbar\omega$:

$$\left. \frac{dE_0}{dt} \right|_{E_0=0, t=0} = \frac{n\hbar\omega z}{z} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \varepsilon}{\hbar\omega} z_0(v) dv. \quad (18.31a)$$

Величина

$$P_{01} = \frac{1}{z} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \varepsilon}{\hbar\omega} z_0(v) dv \quad (18.31b)$$

имеет смысл вероятности перехода молекулы с нулевого колебательного уровня на первый при одном столкновении. С учетом этого выражения уравнение (18.31a) приобретает вид

$$\left. \frac{dE_0}{dt} \right|_{E_0=0, t=0} = n\hbar\omega P_{01} z. \quad (18.32)$$

Обычно в теории колебательной релаксации употребляется величина P_{10} , являющаяся вероятностью перехода молекулы с первого колебательного уровня на нулевой при одном столкновении. Вероятности P_{10} и P_{01} связаны *условием детального равновесия*:

$$P_{01} = P_{10} e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (18.33)$$

Вычислим теперь значение P_{10} с учетом условия (18.33) и уравнений (18.31b), (18.6б) и (18.9):

$$P_{10} = \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{z} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \varepsilon}{\hbar\omega} z_0(v) dv = \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{2n_A d^3 (2\pi)^{1/2} (kT/\mu)^{1/2}} \times$$

$$\times \int_0^{\infty} \frac{\Delta \varepsilon}{\hbar \omega} n_A d^2 (2\pi)^{1/2} (\mu/kT)^{3/2} e^{-\mu v^2/2kT} v^2 v dv$$

или

$$P_{10} = \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega/kT}}{2\hbar \omega} \int_0^{\infty} \Delta \varepsilon e^{-\mu v^2/2kT} v^3 dv. \quad (18.34)$$

Учитывая соотношение (18.30б), найдем

$$P_{10} = \frac{4\pi^2 \omega^2 \mu^4 \lambda^2}{\alpha^2 m (kT)^2 \hbar \omega} e^{\hbar \omega/kT} \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{2\pi \omega}{\alpha v} - \frac{\mu v^2}{2kT} \right] v^3 dv. \quad (18.34a)$$

Подынтегральное выражение имеет максимум, положение которого определяется из условия минимума показателя экспоненты

$$\frac{d}{dv} \left[\frac{2\pi \omega}{\alpha v} + \frac{\mu v^2}{2kT} \right] = 0,$$

откуда

$$v^* = \left(\frac{2\pi kT \omega}{\alpha \mu} \right)^{1/3}. \quad (18.35)$$

Основной вклад в интеграл уравнения (18.34a) вносит область в окрестности значений v^* . Поэтому

$$P_{10} \approx \exp \left[-\frac{2\pi \omega}{\alpha v^*} - \frac{\mu v^{*2}}{2kT} \right] \equiv \exp(-3\gamma_0), \quad (18.36)$$

где

$$\gamma_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi \omega}{\alpha v^*} + \frac{\mu v^{*2}}{2kT} \right) = \frac{\pi \omega}{\alpha v^*} = \left(\frac{\pi^2 \mu \omega^2}{2\alpha^2 kT} \right)^{1/3}. \quad (18.36a)$$

Поскольку $P_{10} \approx \exp(-3\gamma_0)$, а $\gamma_0 \sim T^{-1/3}$, то

$$\ln P_{10} \sim -T^{-1/3}. \quad (18.37)$$

При комнатной температуре обычно $\gamma_0 = 5-10$ для различных газов, поэтому $P_{10} \ll 1$. Так, для азота и кислорода $P_{10}(\text{N}_2-\text{N}_2) = 10^{-12}$ и $P_{10}(\text{O}_2-\text{O}_2) = 10^{-8}$. С ростом температуры P_{10} резко возрастает и достигает значения для кислорода при 2000 К $\sim 10^{-4}$, а при 3000 К $\sim 10^{-3}$.

Подставляя в формулу (18.2б) выражения для E_0 , $(dE/dt)_{E=0}$ и P_{01} из уравнений (18.1б), (18.32) и (18.33), получим уравнение для времени колебательной релаксации:

$$\tau_{\text{кол}} = \frac{E_0}{\frac{dE}{dt} \Big|_{E=0}} = \frac{n\hbar \omega e^{-\hbar \omega/kT}}{(1 - e^{-\hbar \omega/kT})} \frac{1}{n\hbar \omega P_{10} e^{-\hbar \omega/kT}}$$

или

$$\tau_{\text{кол}} = \frac{1}{z P_{10} [1 - \exp(-\hbar \omega/kT)]}. \quad (18.38)$$

Это уравнение точно совпадает с полученным в квантовой теории и известно в литературе под названием *формулы Ландау—Теллера*.

Поскольку $P_{10} \ll 1$ и $\hbar\omega > kT$, время колебательной релаксации $\tau_{\text{кол}}$ много больше, чем $\tau_{\text{вр}}$ и $\tau_{\text{п}}$, порядок которых $\sim z^{-1}$. Температурная зависимость $\tau_{\text{кол}}$ имеет вид

$$\ln \tau_{\text{кол}} (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \equiv \ln P_{10}^{-1} \sim T^{-1/3} \quad (18.39)$$

и выполняется для большинства газов в широком диапазоне температур.

§ 5. Время установления равновесной диссоциации

Начальная стадия диссоциации в системе, в которой распадающиеся молекулы ВС составляют небольшую примесь, описывается уравнением

$$\frac{dn_{\text{BC}}}{dt} = -(k_{\text{дис}}N)n_{\text{BC}}, \quad (18.40)$$

где n_{BC} — плотность числа диссоциирующих частиц, N — плотность частиц А нейтрального газа. Время установления равновесной диссоциации по порядку величины равно

$$\tau_{\text{дис}} \sim (k_{\text{дис}}N)^{-1}. \quad (18.41)$$

Конкретный расчет $k_{\text{дис}}$ требует знания механизма диссоциации. В обычных условиях термическая диссоциация происходит при столкновении молекул, энергия которых (внутренняя плюс кинетическая) превышает энергию диссоциации. Если процесс диссоциации не нарушает равновесного распределения в системе, то

$$k_{\text{дис}} = Pz_0 e^{-D/kT}, \quad (18.42)$$

где P — стерический фактор; z_0 — число столкновений диссоциирующей молекулы ВС с атомами А в 1 с при $N=1$.

Из уравнений (18.41) и (18.42) следует

$$\tau_{\text{дис}} \approx \frac{1}{Pz_0 e^{-D/kT}}, \quad (18.43)$$

где $z = z_0N$.

Сравнивая уравнения (18.43) и (18.38), находим, что $\tau_{\text{дис}} > \tau_{\text{кол}}$, если $Pe^{-D/kT} < P_{10}$. В обычных условиях оба неравенства хорошо выполняются. Так, для диссоциации O_2 в смеси O_2 и Ag при 5000 К $\tau_{\text{дис}}/\tau_{\text{кол}} = 60$. При низких температурах это отношение увеличивается.

Проведенное рассмотрение позволяет установить последовательность релаксационных процессов в газах. Сначала за время одного столкновения устанавливается максвелл-больц-

мановское распределение частиц по скоростям поступательного движения. Далее за время нескольких десятков (а для легких молекул — за время нескольких сотен) столкновений устанавливается вращательное равновесие.

Затем за времена нескольких тысяч и десятков тысяч столкновений устанавливается равновесное распределение молекул по колебательным состояниям. Наиболее медленным является процесс установления равновесной диссоциации, так что можно записать следующую «иерархию» времен релаксации:

$$\tau_{\text{п}} < \tau_{\text{вр}} \ll \tau_{\text{кол}} < \tau_{\text{дис}}. \quad (18.44)$$

Глава 19

ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

§ 1. Введение

При столкновениях молекул в общем случае происходит изменение их колебательного и вращательного состояний, причем увеличение внутренней энергии (активация) или уменьшение ее (деактивация) сопровождается противоположным изменением поступательной энергии (так называемые *VRT-процессы*).

Если при колебательных переходах вращательные состояния молекул меняются незначительно, то такие процессы считаются процессами обмена колебательной и поступательной энергиями (*VT-процессы*).

Наконец, при столкновении молекул возможны обмен колебательными квантами между молекулами (*межмолекулярный VV-обмен*) и перераспределение колебательной энергии между различными модами (видами колебаний) внутри одной из сталкивающихся молекул (*внутримолекулярный VV'-обмен*).

Рассмотрим динамические особенности указанных процессов:

- а) *VRT-* и *VT-*процессы — на примере столкновения двухатомной молекулы с атомом;
- б) межмолекулярный *VV-*обмен — на примере столкновения двух двухатомных молекул;
- в) внутримолекулярный *VV'-*обмен — на примере столкновения трехатомной молекулы с атомом. Полученные результаты с небольшими поправками можно переносить на более сложные случаи.

§ 2. Обмен колебательной и поступательной энергиями

Для расчета сечения колебательного перехода представим двухатомную молекулу в виде изотропной колеблющейся сферы (модель «дышащих» сфер), амплитуда которой отождествля-

ется с амплитудой колебания атома в молекуле. В этом приближении

$$\sigma_{nn'}(E) = \pi R_0^2 \frac{1}{E} \int_0^E P_{nn'}(E_r) dE_r, \quad (19.1)$$

где R_0 — радиус наибольшего сближения при лобовом столкновении; $E_r = E(1 - b^2/R_0^2)$ — радиальная кинетическая энергия. Обычно R_0 отождествляют с газокинетическим радиусом пары.

Для одноквантовых адиабатических переходов гармонических осцилляторов с внешней силой, учитывающей только короткодействующие взаимодействия (отталкивание), согласно экспоненциальному закону

$$V = e^{-\alpha R}, \quad (19.2)$$

средняя вероятность переходов хорошо описывается формулой Ландау—Теллера:

$$P_{n+1,n} \equiv P_{n+1,n}^{J-T} = (n+1) P_{10}^{J-T}. \quad (19.3)$$

В этой формуле P_{10}^{J-T} определяется соотношениями (18.34) или (18.36).

При столкновении с атомом ангармонического осциллятора изменяется его силовая постоянная. Этот эффект учитывается введением в выражение для P_{10} дополнительного множителя A_1 :

$$A_1 = J_1^2 (2\sqrt{m})/m, \quad (19.4)$$

где $J_1^2 (2\sqrt{m})$ — функция Бесселя; $m = \text{ctg}^2 \beta$; β — угол скоса тупика в потенциальной поверхности системы А—В—С при малых

R , $m = \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B + m_C) m_B}$. Множитель A_1 меньше единицы и стремится к ней при малых значениях m .

Вторая поправка на ангармоничность обусловлена зависимостью частоты колебаний от номера уровня n и учитывается введением в формулу (19.3) дополнительного множителя A_2 :

$$A_2 = \gamma^n, \quad (19.5)$$

где

$$\gamma = \exp [2(\theta')^{1/3} x_e + \theta x_e], \quad (19.6)$$

x_e — постоянная ангармоничности.

Для молекулы N_2 при 300 К и $n=5-6$ $\gamma^n \approx 10$. Безразмерные параметры θ' и θ определяются формулами

$$\theta' = \frac{4\pi^2 \omega^2 \mu}{\alpha^2 kT} \quad \text{и} \quad \theta = \frac{\hbar \omega}{kT}, \quad (19.7)$$

где

$$\mu = \frac{(m_A + m_B) m_C}{m_A + m_B + m_C} \quad (19.8)$$

приведенная масса системы $AB+C$; $1/\alpha$ — характеристический радиус действия потенциала.

Если потенциал взаимодействия при больших R характеризуется притяжением, надо вводить поправку B на дальнедействующие силы, зависящую от вида потенциала межмолекулярного взаимодействия. Тогда для вероятности одноквантовой дезактивации получается следующее выражение:

$$P_{n+1,n} = (n+1) \gamma_{10}^n P_{10}, \quad (19.9)$$

где

$$P_{10} = P_{10}^{n-T} A_1 B. \quad (19.10)$$

Для потенциала Морзе при условии $(\theta')^{1/3} \gg 1$

$$B = \exp \left[\frac{4}{\pi} (\theta')^{1/6} (\theta^*)^{1/2} \right], \quad (19.11)$$

где $\theta^* = \varepsilon/kT$ — глубина потенциальной ямы, деленная на kT .

При отклонении от адиабатичности интеграл по энергиям (19.1) нельзя вычислять приближенно, а необходимо прибегать либо к численному усреднению вероятностей, либо пользоваться некоторыми интерполяционными формулами.

Температурная зависимость $P_{n+1,n}$ дается выражением

$$\ln P_{n+1,n} = -AT^{-1/3} + C, \quad (19.12)$$

известным в литературе как *зависимость Ландау — Теллера*.

Если условия таковы, что $\gamma=1$, то из системы кинетических уравнений для населенностей отдельных колебательных состояний можно вычислить константу скорости колебательной релаксации:

$$k_{\text{кол}} \equiv \frac{1}{\tau_{\text{кол}}} = z P_{10} (1 - e^{-\theta}), \quad (19.13)$$

а затем по макроскопической величине $k_{\text{кол}}$ восстановить среднюю вероятность дезактивации первого колебательного уровня.

При достаточно высоких температурах перестает выполняться условие адиабатичности

$$(\theta')^{1/3} \gg \theta, 1. \quad (19.14)$$

При этом наряду с одноквантовыми переходами все в большей степени начинают осуществляться многоквантовые переходы. Расчет вероятностей переходов в этих условиях представляет сложную задачу.

Однако если применимо диффузионное приближение ($\theta \ll 1$) и отклонения от равновесия невелики, то можно вычислить константу скорости $k_{\text{кол}}$ через средний квадрат переданной энергии ΔE и колебательную теплоемкость $C_{\text{кол}}$:

$$k_{\text{кол}} \equiv \frac{1}{\tau_{\text{кол}}} = \frac{z \langle (\Delta E)^2 \rangle}{2kT^2 C_{\text{кол}}}, \quad (19.15)$$

где

$$C_{\text{кол}} = k\theta^2 e^{-\theta} (1 - e^{-\theta})^{-2}; \quad (19.16)$$

k — константа Больцмана.

При низких температурах роль поправочных членов в экспоненте (19.6) и множителя B все больше возрастает по сравнению с главным членом и при условии $(\theta')^{1/3} \approx \theta$ уже нельзя пользоваться формулами (19.9) и (19.10) для расчета вероятности одноквантовой дезактивации. Поскольку передаваемая энергия ΔE при этих условиях становится сопоставимой с поступательной энергией, нарушается применимость полуклассического приближения. Усреднение по энергиям должно производиться более корректно, вследствие чего произведение $A_1 A_2 B$ в уравнении (19.9) заменяется на более общую функцию аргументов θ' , θ и θ^* .

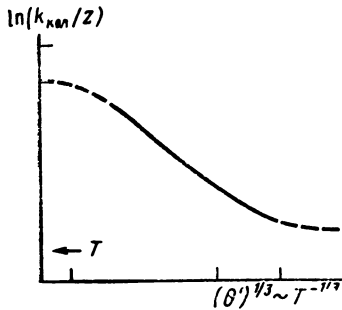


Рис. 19.1. Зависимость $\ln(k_{\text{кол}}/z)$ от параметра Ландау — Теллера при постоянных отношениях θ'/θ и θ'/θ^*

На рис. 19.1 показан общий характер температурной зависимости скорости колебательной релаксации. Сплошная часть кривой отвечает температурной зависимости Ландау — Теллера с небольшими отклонениями при низких температурах. Пунктирные участки отвечают упомянутым выше областям низких (справа) и высоких (слева) температур.

§ 3. Колебательно-вращательные переходы

Наиболее простым приближением в теории VRT -процессов является полуклассическое приближение, в котором колебания молекул описываются с помощью соотношений квантовой механики, а относительное движение молекулы и атома и вращение молекулы — с помощью уравнений классической механики. Так, результаты полуклассического расчета скорости колебательной релаксации молекулы H_2 в гелии при $T > 1000$ даются формулой

$$\ln k_{\text{кол}} = -\frac{10^6}{T^{1/3}} + \text{const},$$

удовлетворительно воспроизводящей высокотемпературные опытные данные, согласно которым

$$-\ln p\tau = -\frac{95,11}{T^{1/3}} + \text{const}.$$

При $T < 500$ К необходимо учитывать квантовый характер вращения и обратное действие колебаний на относительное движение сталкивающихся частиц и вращение молекулы.

Релаксация сильно асимметричных молекул (например, галогеноводородов HX) не описывается моделью дышащих сфер. Динамические квантовые расчеты сечений таких процессов очень сложны, поскольку требуют учета большого числа каналов релаксации. Чаще всего приходится ограничиваться полуклассическими расчетами, в которых большая роль отводится в колебательной дезактивации вращению, причем доля колебательной энергии, превращаемой в поступательную и вращательную, определяется конфигурацией комплекса сталкивающихся молекул.

§ 4. Межмолекулярный колебательный обмен

В процессах межмолекулярного обмена часто оказывается достаточным учитывать только обмен одним колебательным квантом. Если две сталкивающиеся молекулы AB и CD моделируются гармоническими осцилляторами, то вероятность обмена

$$AB(n+1) + CD(m-1) = AB(n) + CD(m) \quad (19.17)$$

дается формулой

$$Q_{n+1,n}^{m-1,m} = (n+1) m Q_{10}^{01}, \quad (19.18)$$

где вероятность Q_{10}^{01} определяется аналогично P_{10} [см. уравнение (18.36)], с той только разницей, что все величины в P_{10} , относящиеся к одному осциллятору, необходимо заменить на величины, относящиеся к двум осцилляторам. В частности, для неусредненных по максвелл-большцмановскому распределению вероятностей получается

$$Q_{10}^{01} \sim \left| \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-\Delta\omega t} dt \right|^2, \quad (19.19)$$

где

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar} |E_1^{AB} + E_0^{CD} - E_0^{AB} - E_1^{CD}|. \quad (19.19a)$$

Оценки показывают, что в отличие от $P_{10} = \frac{\Delta e}{\hbar\omega} \approx e^{-2\omega\tau_{ст}}$ вероятность $Q_{10}^{01} \approx \frac{1}{(\omega\tau_{ст})^2}$. Таким образом, $Q_{10}^{01} \gg P_{10}$. Формула (19.18) может быть легко обобщена на случай ангармонических осцилляторов путем введения зависимости *дефекта резонанса* $\Delta\omega$ от номеров колебательных уровней n и m молекул AB и CD :

$$Q_{n+1,n}^{m-1,m} = (n+1) m Q_{10}^{01} (\Delta\omega_{mn}), \quad (19.20)$$

где

$$\Delta\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} |E_{n+1}^{AB} + E_{m-1}^{CD} - E_n^{AB} - E_m^{CD}|. \quad (19.21)$$

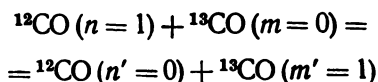
Основная проблема при вычислении неусредненной вероятности обмена квантами заключается в выборе потенциала взаимодействия и траектории относительного движения. Для VT- и VRT-процессов основной вклад в вероятности перехода дает сравнительно небольшой участок траектории в области точки поворота, так что для этих процессов важна отталкивательная часть потенциала.

Для VV-процессов вклад в интеграл (19.20) обязан большому участку траектории, поэтому возникает вопрос о более детальном рассмотрении как потенциала, определяющего траекторию, так и взаимодействия, ответственного за колебательные переходы. Эти вопросы стали широко обсуждаться в литературе после того, как для ряда таких процессов была обнаружена отрицательная температурная зависимость вероятностей квазиравновесных переходов.

В настоящее время установлено, что вероятность $Q_{n+1,n}^{m-1,m}$ определяется одновременно короткодействующими силами отталкивания и дальнедействующими силами притяжения. Для квазирезонансных переходов вклад короткодействующих сил в $Q_{n+1,n}^{m-1,m}$ пропорционален T , а вклад дальнедействующих сил пропорционален $1/T$. Таким образом, получается

$$Q_{n+1,n}^{m-1,m} = C_1 T + \frac{C_2}{T}. \quad (19.22)$$

Из этого выражения видно, что вероятность $Q_{n+1,n}^{m-1,m}$ немонотонно зависит от температуры. Так, для столкновения

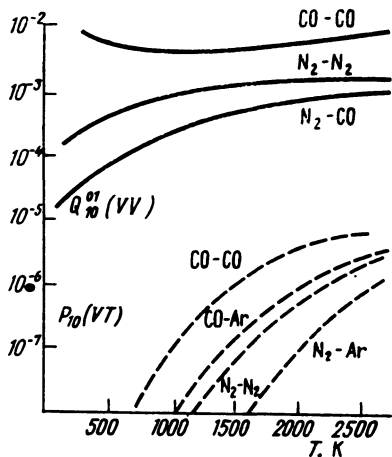
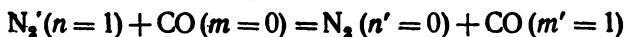


при $T < 500$ К основной вклад дает диполь-дипольное взаимодействие, конкуренция которого с обменным отталкиванием

Рис. 19.2. Зависимость вероятности некоторых VV и VT-процессов от температуры

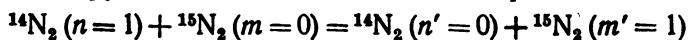
приводит к нерезкому минимуму вероятности Q_{10}^{01} при $T \sim 700$ К (рис. 19.2).

Дефект резонанса для процесса



составляет $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, так что соответствующая вероятность растет с температурой, отражая вклад короткодействующих сил отталкивания.

При квадрупольном взаимодействии за процесс



опять же ответственны короткодействующие силы отталкивания и вероятность также растет с ростом температуры (см. рис. 19.2).

§ 5. Внутримолекулярный колебательный обмен

Простейшая картина внутримолекулярного VV' -обмена может быть построена при моделировании многоатомной молекулы системой гармонических осцилляторов и учете возмущения, вызывающего при столкновении переходы между состояниями различных мод.

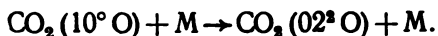
Если исходное состояние находится в Ферми-резонансе с состоянием другой моды, а столкновения обеспечивают быстрое распределение энергии по компонентам Ферми-дублета, то время релаксации энергии, запасенной в обеих модах, можно вычислить по формуле (19.15).

В этом случае $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ вычисляется при учете всех процессов активации, а полная колебательная теплоемкость $C_{\text{кол}}$ — при учете структуры истинного колебательного спектра. На практике, однако, при расчете $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ следует учитывать самые низкочастотные колебания, а при расчете $C_{\text{кол}}$ истинный колебательный спектр может быть с достаточной точностью заменен спектром независимых мод.

Тогда константа скорости колебательной релаксации $k_{\text{кол}}$ мод, находящихся между собой в резонансе, может быть выражена через константу скорости релаксации низкочастотной моды $k_{\text{кол}}^*$, ее теплоемкость C^* и полную колебательную теплоемкость учитываемых мод:

$$k_{\text{кол}} = k_{\text{кол}}^* \left(\frac{C^*}{C_{\text{кол}}} \right). \quad (19.23)$$

В качестве примера такого типа приведем релаксацию деформационной моды CO_2 ($\omega_2 = 667,0 \text{ см}^{-1}$) и ее валентной симметричной моды ($\omega_1 = 1333,5 \text{ см}^{-1}$), равновесие между которыми обеспечивается выравниванием населенностей компонент Ферми-дублета:



Если в многоатомной молекуле имеются слабосвязанные группы мод, то для описания релаксации надо вводить кинетические коэффициенты внутримолекулярного VV' -обмена, полученные с учетом ангармоничности колебаний и многих конкурирующих механизмов обмена.

§ 1. Общий вид кинетических уравнений для VT-процессов

Рассмотрим простейший случай колебательной релаксации при VT-обмене малой примеси двухатомных молекул в инертном газе. Обозначим через x_n число молекул на n -м колебательном уровне в единице объема ($\sum_{n=0}^{\infty} x_n = N$), а через P_{mn} — вероятность колебательного перехода $m \rightarrow n$, отнесенную к одному столкновению молекулы с атомом инертного газа:

$$A + BC(m, i) = A + BC(n, j).$$

Если число столкновений, испытываемое молекулой в единицу времени, равно z , то скорость релаксации при VT-обмене описывается системой уравнений:

$$\left(\frac{dx_n}{dt} \right)_{VT} = z \sum_m P_{mn} x_m - z \sum_m P_{nm} x_n; \quad m \neq n; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (20.1)$$

Здесь учитываются только бинарные столкновения молекул с атомами, другими видами столкновений (молекул с молекулами или трех частиц) пренебрегают.

Решение динамической задачи позволяет определить сечение неупругого столкновения двухатомной молекулы с атомом:

$$\sigma(nj | mi; |\vec{v}_{BC} - \vec{v}_A|).$$

Это сечение связано с вероятностью P_{mn} соотношением

$$z P_{mn} x_m = \sum_{i,j} \int |\vec{v}_{BC} - \vec{v}_A| \sigma(nj | mi; |\vec{v}_{BC} - \vec{v}_A|) \times \\ \times f_{BC}(mi; \vec{v}_{BC}) f_A(\vec{v}_A) d\vec{v}_{BC} d\vec{v}_A, \quad (20.2)$$

где $f_{BC}(mi; \vec{v}_{BC})$ — функция распределения молекул по скоростям, а также по колебательным (m) и вращательным (j) состояниям, причем

$$\int \sum_i f_{BC}(mi; \vec{v}_{BC}) d\vec{v}_{BC} = x_m. \quad (20.3)$$

Поскольку вероятности колебательных переходов, как правило, меньше вероятности вращательных переходов и вероятностей обмена энергией между поступательными степенями свободы, то процесс колебательной релаксации (в нулевом приближении) рассматривается на фоне равновесных распределений энергии по вращательным и поступательным степеням свободы.

При малых уровнях колебательного возбуждения можно воспользоваться моделью гармонических осцилляторов с одно-квантовыми переходами ($m=n\pm 1$). Тогда для вероятностей процессов переходов можно записать следующие выражения:

$$P_{mn} = \begin{cases} (n+1) P_{10}, & m = n+1, \\ n P_{10}, & m = n-1, \\ 0, & m \neq n \pm 1. \end{cases} \quad (20.4)$$

При максвелл-больцмановском распределении молекул по скоростям вероятности прямых P_{mn} и обратных P_{nm} колебательных переходов связаны соотношением детального равновесия:

$$P_{mn} e^{-e_m/kT} = P_{nm} e^{-e_n/kT}. \quad (20.5)$$

Для оценки числа столкновений z можно использовать модель жестких сфер, для которой

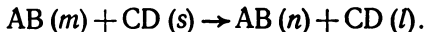
$$z = d_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} n. \quad (20.6)$$

§ 2. Кинетические уравнения для VV-обмена

При столкновениях двухатомных молекул между собой наряду с VT-процессами происходит еще VV-обмен между колебательными степенями свободы. Если вероятности VV- и VT-обменов малы, то в первом приближении их можно считать независимыми. Тогда изменение населенности x_n при VV-обмене будет равно

$$\left(\frac{dx_n}{dt} \right)_{VV} = \frac{z}{N} \left(\sum_{msl} Q_{mn}^{sl} x_s x_m - \sum_{msl} Q_{nm}^{ls} x_l x_n \right), \quad (20.7)$$

где $n, m, s, l=0, 1, 2, \dots$. Здесь Q_{mn}^{sl} — вероятность VV-обмена, отнесенная к одному столкновению, при котором две сталкивающиеся молекулы в колебательных состояниях m и s переходят после столкновения в состояния n и l , например:



Число всех столкновений в единицу времени, приводящих к образованию молекул в n -м колебательном состоянии или к опустошению этого состояния, равно соответственно

$$\frac{z}{N} \sum_{msl} Q_{mn}^{sl} x_s x_m \text{ и } \frac{z}{N} \sum_{msl} Q_{nm}^{ls} x_l x_n \quad (20.7a)$$

(за счет переходов со всех остальных уровней на уровень n или с уровня n на все остальные).

Вероятности VV-обмена связаны соотношением детального равновесия:

$$Q_{mn}^{sl} \exp\left(-\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{kT}\right) = Q_{nm}^{ls} \exp\left(-\frac{\varepsilon_l + \varepsilon_n}{kT}\right), \quad (20.8)$$

где T — температура поступательных степеней свободы.

Учитывая уравнения (20.1) и (20.7), можно записать полную систему кинетических уравнений, описывающих изменение населенности x_n при VT - и VV -процессах:

$$\frac{dx_n}{dt} = z \left(\sum_m P_{mn} x_m - \sum_m P_{nm} x_n \right) + \frac{z}{N} \left(\sum_{msl} Q_{mn}^{sl} x_s x_m - \sum_{msl} Q_{nm}^{ls} x_l x_n \right), \quad (20.9)$$

где $m, n, s, l = 0, 1, 2, \dots$

§ 3. Свойства кинетических уравнений

1. Сохранение числа частиц при VT -процессах. Из физических соображений ясно, что процесс колебательной релаксации не меняет полного числа молекул в системе. Так, если сложить уравнения (20.1) для всех дискретных уровней (от 0 до ∞ — для гармонического осциллятора), то получается

$$\frac{dN}{dt} = z \left(\sum_{nm} P_{mn} x_m - \sum_{nm} P_{nm} x_n \right) = 0. \quad (20.10)$$

В этом можно убедиться, если в одном из слагаемых правой части уравнения поменять местами индексы суммирования m и n .

Рассмотрим в более общем случае, какие же величины сохраняются при релаксации в VT -процессах. Для этого умножим каждое из уравнений (20.1) на некоторую функцию φ_n , характеризующую какой-либо молекулярный признак, и просуммируем их по всем n . В таком случае получим

$$\bar{\varphi} = \sum_n \varphi_n x_n, \quad (20.11)$$

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dt} = z \sum_{nm} \varphi_n P_{mn} x_m - z \sum_{nm} \varphi_n P_{nm} x_n. \quad (20.12)$$

Если φ_n зависит от времени, то вместо $d\bar{\varphi}/dt$ следует писать $\Sigma \varphi_n (dx_n/dt)$. После перемены индексов суммирования в одном из слагаемых уравнения (20.12) найдем

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dt} = z \sum_{nm} (\varphi_m - \varphi_n) P_{nm} x_n \quad (20.13)$$

или

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dt} = z \sum_{nm} (\varphi_n - \varphi_m) P_{mn} x_m.$$

Отсюда ясно, что

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dt} = \frac{1}{2} z \sum_{nm} (\varphi_n - \varphi_m) (P_{mn} x_m - P_{nm} x_n). \quad (20.13a)$$

Это уравнение называется *уравнением переноса для VT-процессов*. При произвольных x_m сумма в правой части уравнения (20.13a) равна нулю, если $\varphi_n = \varphi_m$, т. е. когда $\varphi_n = \text{const}$.

Назовем функцию φ_n , обращающую в нуль правую часть уравнения (20.13a), *сумматорным инвариантом*. При столкновении частиц инвариантами являются пять величин: число частиц, полная энергия и три компоненты импульса. Законы сохранения для последних четырех величин включают скорости и не могут быть получены из системы уравнений (20.1). Остается только закон сохранения для числа частиц, поэтому сумматорным инвариантом системы (20.1) является только единица или некоторое постоянное число.

2. Сохранение числа частиц при VV-обмене. Процессы VV-обмена, как и VT-процессы, не изменяют полного числа частиц в системе. В этом случае, как и в уравнении (20.10):

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{VV} = \frac{z}{N} \left(\sum_{mnsi} Q_{mn}^{si} x_s x_m - \sum_{mnsi} Q_{nm}^{is} x_i x_n \right) = 0. \quad (20.14)$$

Аналогично можно написать *уравнение переноса для VV-обмена*:

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{z}{N} \sum_{mnsi} (\varphi_n + \varphi_l - \varphi_m - \varphi_s) (Q_{mn}^{si} x_m x_s - Q_{nm}^{is} x_n x_i). \quad (20.15)$$

Сумматорный инвариант определяется из условия

$$\varphi_m + \varphi_s = \varphi_n + \varphi_l. \quad (20.16)$$

Однако при VV-обмене в специальных моделях число частиц не единственный сумматорный инвариант оператора столкновений (20.7). Так, в системе гармонических осцилляторов наиболее вероятен процесс, при котором сохраняется полная колебательная энергия

$$\varepsilon_m + \varepsilon_s = \varepsilon_n + \varepsilon_l, \quad (20.17)$$

что соответствует уравнению

$$m + s = n + l \quad (20.18)$$

или сумматорному инварианту

$$\varphi_n = \text{const } n. \quad (20.19)$$

Для ангармонических осцилляторов наиболее вероятны одноквантовые процессы при малом дефекте резонанса $\Delta\varepsilon$. В этом

случае закон сохранения колебательной энергии не выполняется:

$$\epsilon_m + \epsilon_s = \epsilon_{m \pm 1} + \epsilon_{s \mp 1} + \Delta \epsilon \quad (20.20)$$

и $\Delta \epsilon$ передается или забирается из колебательных степеней свободы. Вместе с тем выполняется закон сохранения числа квантов:

$$m + s = (m \pm 1) + (s \mp 1). \quad (20.21)$$

Поэтому выражение (20.19) будет сумматорным инвариантом и при одноквантовых VV -процессах.

3. Стационарное состояние при VT -процессах. С течением времени процесс колебательной релаксации приводит к равновесному (или стационарному) состоянию, в котором населенность определяется из уравнения (20.1), когда $dx/dt=0$. Необходимым и достаточным условием обращения в нуль таких производных является соотношение

$$x_n = x_m \exp\left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{kT}\right); \quad m, n = 0, 1, 2 \dots, \quad (20.22)$$

выражающее принцип детального равновесия между любыми состояниями m и n . Из этого соотношения следует больцмановское распределение

$$x_n = x_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right), \quad (20.23)$$

в котором температура определяется из уравнения (20.5).

Если термостат вместе с релаксирующей примесью составляет изолированную систему, то в уравнениях (20.5) и (20.23) T будет температурой, соответствующей максвелл-больцмановскому распределению частиц по поступательным степеням свободы и больцмановскому распределению частиц по колебательным степеням свободы.

При отсутствии максвелл-больцмановского распределения частиц по скоростям в термостате (в случае неизолированной системы) температура T в больцмановских множителях соотношений (20.5) и (20.23) уже не будет выражаться через среднеквадратичную скорость атомов в термостате.

4. Стационарное состояние при VV -обмене. Стационарному состоянию системы (20.7) соответствует распределение, удовлетворяющее условию

$$x_m x_s \exp\left(\frac{\epsilon_m + \epsilon_s}{kT}\right) = x_n x_l \exp\left(\frac{\epsilon_n + \epsilon_l}{kT}\right). \quad (20.24)$$

Этому соотношению отвечает равновесное больцмановское распределение (20.23), являющееся стационарным решением оператора столкновений для VT -процессов и справедливое для любой молекулярной модели при VV -обмене.

Однако для специальных молекулярных моделей уравнение (20.24) имеет дополнительные решения, которые соответствуют уже не равновесному, а стационарному распределению. Так, при столкновении гармонических осцилляторов выполняется условие (20.17), учитывая которое можно получить из уравнения (20.24) соотношение

$$x_m x_s = x_n x_l, \quad (20.25)$$

или, что то же самое,

$$\ln x_m + \ln x_s = \ln x_n + \ln x_l. \quad (20.26)$$

Из этого соотношения видно, что $\ln x_n$ является сумматорным инвариантом столкновений, который можно переписать в виде линейной комбинации известных сумматорных инвариантов C_1 и ϵ_n :

$$\ln x_n = C_1 + C_2 n, \quad (20.27)$$

откуда

$$x_n = C_1' e^{C_2 n}. \quad (20.28)$$

Постоянные C_1 и C_2 определяются по известному числу частиц и полному запасу колебательной энергии:

$$N = \sum_n C_1' e^{C_2 n} \quad (20.28a)$$

и

$$E = \hbar\omega \sum_n n C_1' e^{C_2 n}, \quad (20.28b)$$

которые известны из начальных условий. С учетом этих соотношений можно переписать уравнение (20.28) в следующем виде:

$$x_n = x_0 \exp(-\epsilon_n/kT_0), \quad (20.29)$$

где $x_0 = e^{C_1}$ и $\epsilon_n = n\hbar\omega$. С другой стороны, можно показать, что

$$\exp(-\hbar\omega/kT_0) = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad (20.29a)$$

где $\alpha = E/N\hbar\omega$ — среднее число колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу.

Таким образом, для гармонических осцилляторов VV -обмен приводит не к равновесному, а к стационарному распределению (20.29), полученному впервые А. И. Осиповым и К. Е. Шулером.

Для ангармонических осцилляторов, если ограничиться одноквантовыми переходами, можно в соответствии с уравнением (20.24) записать выражение

$$x_m x_s \exp\left(\frac{\epsilon_m + \epsilon_s}{kT}\right) = x_{m\pm 1} x_{s\mp 1} \exp\left(\frac{\epsilon_{m\pm 1} + \epsilon_{s\mp 1}}{kT}\right). \quad (20.30)$$

Обозначив через

$$x'_i = x_i e^{e_i/kT}, \quad (20.30a)$$

получим

$$x'_m x'_s = x'_{m\pm 1} x'_{s\mp 1}. \quad (20.30b)$$

В соответствии с соотношениями (20.27) и (20.28) имеем

$$\ln x'_n = C_1 + C_2 n \quad (20.31)$$

или

$$x'_n = e^{C_1} e^{C_2 n} = e^{C_1 - \gamma n}, \quad (20.31a)$$

где $\gamma = -C_2$. Учитывая соотношение (20.30a) и выражение $x_0 = e^{C_1}$, найдем

$$x_n = x_0 \exp\left(-\gamma n - \frac{\varepsilon_n}{kT}\right). \quad (20.32)$$

Распределение (20.32) впервые было получено в работе *Тринора, Рича и Рема* и вошло в литературу под их именами. Параметр γ не зависит от номера уровня и может быть выражен, например, через эффективную колебательную температуру первого уровня, определяемую из условия

$$x_1 = x_0 e^{-e_1/kT_1}. \quad (20.33)$$

В этом случае

$$\gamma = \frac{\varepsilon_1}{kT_1} - \frac{\varepsilon_1}{kT} \quad (20.34)$$

и распределение (20.32) можно записать в виде

$$x_n = x_0 \exp\left(-\frac{n\varepsilon_1}{kT_1} + \frac{n\varepsilon_1 - \varepsilon_n}{kT}\right). \quad (20.35)$$

Таким образом, для ангармонических осцилляторов одно-квантовый VV -обмен приводит к стационарному неравновесному распределению вида (20.32), которое даже и по форме не совпадает с распределением Больцмана.

Перепишем уравнение (20.35) в несколько ином виде:

$$x_n = x_0 \exp\left\{-n \left[\frac{\varepsilon_1}{kT_1} - (n-1) \frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right]\right\}. \quad (20.35a)$$

Отсюда видно, что наиболее сильные отклонения от больцмановского распределения имеют место на верхних уровнях при больших значениях T_1 (что соответствует большому запасу колебательной энергии), малой температуре поступательных степеней свободы и для молекул с большой ангармоничностью $\Delta\varepsilon$.

При соотношении $(T_1/T) > 1$ верхние уровни перенаселены по сравнению с больцмановским распределением. Для гармонических осцилляторов ($\Delta\varepsilon=0$) последнее слагаемое в показателе уравнений (20.35) и (20.35a) обращается в нуль и они превращаются в уравнение (20.29).

Следует обратить внимание на то, что восходящая ветвь распределения (20.35а), как правило, в реальных условиях не образуется, поскольку в этой области квантовых чисел VT -обмен более эффективен, чем VV -обмен. Наблюдающееся в опытах платообразное распределение обусловлено (при доминирующей роли резонансных VV -процессов) наличием канала диссипации колебательной энергии. Эта диссипация в общем случае может определяться не только VT -процессами, но также и радиационными переходами и, иногда, диссоциацией молекул.

§ 4. Релаксация колебательной энергии

При экспериментальном исследовании релаксационных процессов интерес часто представляет не населенность, а колебательная энергия или колебательная температура (если она имеет смысл). Среднюю колебательную энергию единицы объема можно записать в виде

$$E = \sum_n \epsilon_n x_n(t), \quad (20.36)$$

где ϵ_n — колебательная энергия n -го уровня; $\epsilon_0=0$. Выражение (20.36) аналогично соотношению (20.11), поэтому, используя одно из уравнений переноса вида (20.13), запишем

$$\frac{dE}{dt} = z \sum_{nm} (\epsilon_m - \epsilon_n) P_{nm} x_n. \quad (20.37)$$

1. Одноквантовые переходы в системе с гармоническими осцилляторами. При малых уровнях колебательного возбуждения можно считать, что разрешены только переходы между соседними колебательными уровнями, а двухатомную молекулу с хорошим приближением можно смоделировать гармоническим осциллятором. В этом случае

$$\epsilon_n = n\hbar\omega \text{ и } E = \hbar\omega \sum_n n x_n(t). \quad (20.38)$$

Представим теперь уравнение (20.37) в виде

$$\frac{dE}{dt} = z\hbar\omega \sum_n (P_{n,n+1} x_n - P_{n,n-1} x_n). \quad (20.39)$$

С учетом уравнений (20.4) и (20.5) получим

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= z\hbar\omega \sum_n [(n+1) P_{01} x_n - n P_{10} x_n] = \\ &= z\hbar\omega P_{10} \sum_n [(n+1) e^{-\theta} - n] x_n = z\hbar\omega P_{10} \sum_n [e^{-\theta} - n(1 - e^{-\theta})] x_n = \end{aligned}$$

$$= zP_{10} (1 - e^{-\theta}) \sum_n \left[\frac{\hbar\omega e^{-\theta}}{1 - e^{-\theta}} x_n - n\hbar\omega x_n \right]$$

или

$$\frac{dE}{dt} = zP_{10} (1 - e^{-\theta}) \left[\frac{N\hbar\omega e^{-\theta}}{1 - e^{-\theta}} - E \right], \quad (20.40)$$

где $\theta = \hbar\omega/kT$.

Поскольку равновесное значение колебательной энергии (при $dE/dt=0$) из уравнения (20.40) равно

$$E_{\infty} = N \frac{\hbar\omega e^{-\theta}}{1 - e^{-\theta}}, \quad (20.41)$$

то уравнение (20.40) можно переписать иначе:

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{E - E_{\infty}}{\tau}, \quad (20.42)$$

где

$$\tau = [zP_{10} (1 - e^{-\theta})]^{-1} \quad (20.43)$$

есть время колебательной релаксации. Уравнение (20.42) называется *релаксационным уравнением*.

В системе гармонических осцилляторов VV -обмен не меняет полной колебательной энергии, поэтому вклад в релаксацию колебательной энергии вносят только VT -процессы.

2. Учет ангармоничности. С повышением уровня колебательного возбуждения необходимо учитывать ангармонические эффекты. Соответствующие поправки в вероятностях переходов определяются выражением (19.9), поэтому

$$P_{n,n+1} = (n+1) P_{01} \gamma^n. \quad (20.44)$$

В этом уравнении поправка A_1 в силу (19.9) и (19.10) введена в множитель P_{01} .

С учетом слабой ангармоничности для оценки колебательной энергии можно воспользоваться выражением (20.36), считая, что

$$x_n = \frac{N e^{-n\theta(t)}}{Q_v} = N e^{-n\theta(t)} [1 - e^{-\theta(t)}]. \quad (20.45)$$

Здесь

$$\theta(t) = \frac{\hbar\omega}{kT_v(t)}, \quad n\hbar\omega = \epsilon_n, \quad (20.45a)$$

$T_v(t)$ — текущая колебательная температура.

В этом случае, как показал С. А. Лосев с сотрудниками, релаксационное уравнение сохраняет вид (20.42) с несколькими выражением для времени релаксации:

$$\tau = [zP_{10} (1 - e^{-\theta})]^{-1} \left[\frac{1 - \gamma e^{-\theta(t)}}{1 - e^{-\theta(t)}} \right]^2. \quad (20.46)$$

Отсюда видно, что для слабоангармонических осцилляторов время релаксации уменьшается с ростом колебательной температуры. Действительно, поскольку $\gamma > 1$ ($\gamma^n \sim 10$ при $n=5-6$), то зависимость τ от T_v определяется уменьшением числителя в фигурной скобке уравнения (20.46) с ростом T_v .

Глава 21

КИНЕТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ УРОВНЯМ

Зависимость населенностей x_n от времени определяется из решения системы уравнений (20.1) для VT-процессов и (20.7) — для VV-обмена. Решения этих уравнений возможны лишь при известных вероятностях переходов P_{mn} и Q_{mn}^{sl} или по крайней мере при известных зависимостях этих вероятностей от квантовых чисел m , n , s и l . В явном виде P_{mn} и Q_{mn}^{sl} вычисляются лишь для некоторых молекулярных моделей.

§ 1. Вид кинетических уравнений в системе гармонических осцилляторов при одноквантовых переходах

1. VT-процессы. Для этих процессов систему уравнений (20.1) можно записать в виде

$$\frac{dx_n}{dt} = z \{P_{n+1,n} x_{n+1} - P_{n,n+1} x_n + P_{n-1,n} x_{n-1} - P_{n,n-1} x_n\}. \quad (21.1)$$

Учитывая, что

$$P_{n+1,n} = (n+1) P_{10} \quad \text{и} \quad P_{n,n+1} = (n+1) P_{01}, \quad (21.2)$$

получим

$$\frac{dx_n}{dt} = z \{(n+1) P_{10} x_{n+1} - (n+1) P_{01} x_n + n P_{01} x_{n-1} - n P_{10} x_n\}. \quad (21.3)$$

Используя соотношение

$$P_{10} e^{-\theta} = P_{01}, \quad (21.4)$$

где $\theta = \hbar\omega/kT$, найдем

$$\frac{dx_n}{dt} = z P_{10} \{(n+1) x_{n+1} - [(n+1) e^{-\theta} + n] x_n + n e^{-\theta} x_{n-1}\}. \quad (21.5)$$

Это уравнение сохраняет в процессе релаксации вид больцмановской функции распределения.

Пусть в начальный момент времени

$$x_n(0) = \frac{N}{Q_v} e^{-n\theta_0} = N (1 - e^{-\theta_0}) e^{-n\theta_0}, \quad (21.6)$$

где $\vartheta_0 = \hbar\omega/kT_0$; T_0 — начальная колебательная температура осцилляторов. Будем искать решение уравнения (21.5) в виде

$$x_n(t) = N [1 - e^{-\vartheta(t)}] e^{-n\vartheta(t)}; \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (21.7)$$

где

$$\vartheta(t) = \frac{\hbar\omega}{kT_v(t)}.$$

Продифференцировав уравнение (21.7) по времени, получим

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} &= N e^{-\vartheta} e^{-n\vartheta} \frac{d\vartheta}{dt} - N n (1 - e^{-\vartheta}) e^{-n\vartheta} \frac{d\vartheta}{dt} = \\ &= N \{(n+1) e^{-(n+1)\vartheta} - n e^{-n\vartheta}\} \frac{d\vartheta}{dt}. \end{aligned} \quad (21.8)$$

Подставляя соотношения (21.7) и (21.8) в уравнение (21.5), найдем

$$\begin{aligned} N \{(n+1) e^{-(n+1)\vartheta} - n e^{-n\vartheta}\} \frac{d\vartheta}{dt} &= z P_{10} N (1 - e^{-\vartheta}) \times \\ \times \{(n+1) e^{-(n+1)\vartheta} - [(n+1) e^{-\vartheta} + n] e^{-n\vartheta} + n e^{-\vartheta} e^{-(n-1)\vartheta}\} &= \\ = z P_{10} N (1 - e^{-\vartheta}) \left\{ [(n+1) e^{-(n+1)\vartheta} - n e^{-n\vartheta}] - \right. & \\ \left. - \frac{e^{-\vartheta}}{e^{-\vartheta}} [(n+1) e^{-(n+1)\vartheta} - n e^{-n\vartheta}] \right\}. & \end{aligned} \quad (21.9)$$

После сокращения подобных членов получаем уравнение, определяющее зависимость ϑ (или колебательной температуры T_v) от времени:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = z P_{10} (1 - e^{-\vartheta}) (e^{-\vartheta} - e^{-\vartheta_0}) e^{\vartheta}. \quad (21.10)$$

Это уравнение имеет решение

$$\vartheta(t) = \ln \left[\frac{e^{-t/\tau} (1 - e^{\vartheta_0 - \vartheta_0}) - e^{\vartheta_0} (1 - e^{-\vartheta_0})}{e^{-t/\tau} (1 - e^{\vartheta_0 - \vartheta_0}) - (1 - e^{-\vartheta_0})} \right], \quad (21.11)$$

где τ — время релаксации, определяемое уравнением (20.43).

Решение (21.11) показывает, что в процессе колебательной релаксации гармонических осцилляторов (с начальными условиями (21.6)) меняется только колебательная температура, а форма бoльцмановской функции распределения сохраняется.

Это свойство уравнений вида (21.5) впервые установлено Е. В. Монролом и К. Е. Шулером и названо ими *канонической инвариантностью*. Сохранение бoльцмановского распределения в процессе релаксации облегчает экспериментальное изучение неравновесного состояния, поскольку оно характеризуется одним параметром T_v , а не набором населенностей x_n .

2. VV-обмен. При столкновении гармонических осциллято-

ров наиболее вероятными оказываются одноквантовые переходы, вероятности которых определяются выражениями

$$\begin{aligned} Q_{n+1,n}^{l,l+1} &= (l+1)(n+1)Q_{10}^{01}, \\ Q_{n-1,n}^{l,l-1} &= n/Q_{01}^{10} \text{ и } Q_{10}^{01} = Q_{01}^{10} = Q_{10}. \end{aligned} \quad (21.12)$$

С учетом одноквантовых переходов можно записать уравнение (20.7) в виде

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx_n}{dt}\right)_{VV} &= \frac{z}{N} \left\{ \left(\sum_l Q_{n+1,n}^{l,l+1} x_l\right) x_{n+1} - \left(\sum_l Q_{n,n+1}^{l+1,l} x_{l+1}\right) x_n + \right. \\ &\left. + \left(\sum_l Q_{n-1,n}^{l+1,l} x_{l+1}\right) x_{n-1} - \left(\sum_l Q_{n,n-1}^{l,l+1} x_l\right) x_n \right\}. \end{aligned} \quad (21.13)$$

Выражения, стоящие в круглых скобках, упрощаются, если использовать соотношения (21.12), например:

$$\sum_l Q_{n+1,n}^{l,l+1} x_l = (n+1)Q_{10} \sum_l (l+1)x_l = (n+1)Q_{10}N(1+\alpha), \quad (21.14)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_l l x_l \quad (21.15)$$

среднее число колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу. С учетом уравнения (21.14) выражение (21.13) принимает вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx_n}{dt}\right)_{VV} &= zQ_{10} \{ (n+1)(1+\alpha)x_{n+1} - \\ &- [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1} \}. \end{aligned} \quad (21.16)$$

Обозначим

$$\frac{\alpha}{1+\alpha} = e^{-\phi} \quad (21.17)$$

и вынесем за фигурные скобки в уравнении (21.16) множитель $(1+\alpha)$. Получим соотношение

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx_n}{dt}\right)_{VV} &= zQ_{10}(1+\alpha) \{ (n+1)x_{n+1} - \\ &- [(n+1)e^{-\phi} + n]x_n + ne^{-\phi}x_{n-1} \}, \end{aligned} \quad (21.18)$$

подобное уравнению (21.5). Следовательно, для системы гармонических осцилляторов с одноквантовыми переходами операторы столкновений при VT- и VV-процессах совпадают по виду.

3. Общий случай VT- и VV-процессов. Запишем систему уравнений

$$\frac{dx_n}{dt} = zP_{10} \{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1}\} + zQ_{10}(1+\alpha) \{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1}\}. \quad (21.19)$$

Решение этой системы получено Рэнкиным и Лайтом, которые показали, что система обладает свойством канонической инвариантности.

Обычно

$$Q_{10} \gg P_{10} \quad (21.20)$$

и соответственно

$$\tau_{VV} \ll \tau_{VT} \left(\tau_{VV} \sim \frac{1}{zQ_{10}}, \tau_{VT} \sim \frac{1}{zP_{10}} \right). \quad (21.21)$$

Благодаря этому решение уравнений (21.19) значительно упрощается.

В процессе колебательной релаксации можно выделить быструю (VV-обмен) и медленную (VT-процесс) стадии. Стационарное решение системы (21.18) для первой стадии исследовано выше и имеет вид больцмановского распределения с колебательной температурой, определяемой запасом колебательных квантов в данный момент времени, т. е.

$$x_n = x_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT_v}\right), \quad (21.22)$$

где

$$\epsilon_n = n\hbar\omega; \quad \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT_v}\right) = \frac{\alpha}{1+\alpha}.$$

Вторая медленная стадия процесса колебательной релаксации описывается системой уравнений в шкале времени τ_{VT} . Решение уравнений (21.19) можно искать в виде больцмановской функции распределения (21.7) с температурой, определяемой к данному времени запасом колебательной энергии. При таком выборе решения вторая скобка в (21.19) обращается в нуль и задача сводится к решению уравнения (21.5), в котором θ и P_{10} будут функциями времени. Для изолированной системы гармонических осцилляторов зависимость θ ($\theta = \hbar\omega/kT$) от времени определяется из закона сохранения полной энергии:

$$\frac{3}{2}kT + \frac{\hbar\omega}{e^{\theta} - 1} = \text{const}. \quad (21.23)$$

§ 2. Ангармонические осцилляторы

Решение системы (20.1) для ангармонических осцилляторов проводится обычно численными методами. Для одноквантовых переходов между эквидистантными уровнями влияние ангармо-

ничности можно учесть, если все вероятности переходов пред-
ставить, например, в форме

$$P_{n,n+1} = (n+1)P_{01}e^{\alpha n}, \quad (21.24)$$

где α — некоторый параметр, отличный от нуля.

Для системы слабоангармонических осцилляторов уравнения (20.1) и (20.7) уже не обладают канонической инвариантностью, однако выражение (21.7) будет приближенным решением уравнения (20.1) в масштабе τ_{VT} (с точностью до членов τ_{VV}/τ_{VT}). Это обстоятельство значительно упрощает изучение релаксационных процессов, поскольку для описания неравновесных населенностей колебательных уровней требуется (кроме общей плотности частиц) только одна переменная — колебательная температура.

§ 3. Стационарные распределения молекул в неизолированных системах

1. Радиационные осцилляторы. В изолированных системах стационарные состояния совпадают с равновесными. При учете радиационных переходов, которые имеют место для гетероядерных молекул, в уравнении (20.1) вместо zP_{mn} следует написать

$$z\bar{P}_{mn} = zP_{mn} + (A_{,nn} + B_{mn}\rho) \quad (21.25)$$

и

$$z\bar{P}_{nm} = zP_{nm} + B_{nm}\rho, \quad m > n. \quad (21.26)$$

Здесь A_{mn} , B_{mn} и B_{nm} — коэффициенты Эйнштейна; ρ — плотность энергии излучения. В равновесном состоянии ρ — планковская функция распределения — имеет вид

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]} = \frac{A_{mn}x_n}{B_{nm}x_m - B_{mn}x_n}. \quad (21.27)$$

Если учесть связь между коэффициентами Эйнштейна A_{mn} , B_{mn} и B_{nm} в уравнении (21.27) и соотношение детального равновесия (20.5), то можно записать

$$\bar{P}_{mn}e^{-\epsilon_m/kT} = \bar{P}_{nm}e^{-\epsilon_n/kT}. \quad (21.28)$$

Из этого уравнения следует, что в равновесном (стационарном) состоянии населенность x_n определяется больцмановской функцией распределения

$$x_n = x_0 e^{-\epsilon_n/kT}.$$

Иное положение возникает в системе, которая может обмениваться энергией с окружающей средой. В этом случае стационарное распределение уже не будет совпадать с равновесным.

При низких давлениях газа, когда можно пренебречь плотностью собственного излучения ρ , система уравнений (21.1) запишется в виде

$$\frac{dx_n}{dt} = z\bar{P}_{n+1,n}x_{n+1} - zP_{n,n+1}x_n + zP_{n-1,n}x_{n-1} - z\bar{P}_{n,n-1}x_n. \quad (21.29)$$

Здесь

$$z\bar{P}_{n+1,n} = zP_{n+1,n} + A_{n+1,n} \quad (21.30)$$

и для гармонических осцилляторов

$$A_{n+1,n} = (n+1)A_{10}. \quad (21.31)$$

Если учесть совместно соотношения (21.2) и (21.31), то можно записать стационарное решение уравнения (21.1) в виде

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = \frac{zP_{01}}{zP_{10} + A_{10}}. \quad (21.32)$$

Это решение соответствует обычному больцмановскому распределению

$$x_n = x_0 e^{-n\hbar\omega/kT_v} \quad (21.33)$$

с колебательной температурой T_v , определяемой из выражения

$$\frac{1}{T_v} = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \frac{zP_{10} + A_{10}}{zP_{01}} = \frac{1}{T} + \frac{k}{\hbar\omega} \ln \left(1 + \frac{A_{10}}{zP_{10}} \right), \quad (21.34)$$

в котором учтено, что

$$\ln \frac{P_{10}}{P_{01}} = \frac{\hbar\omega}{kT}. \quad (21.35)$$

Таким образом, для гармонических осцилляторов радиационные переходы не искажают в стационарном состоянии вид больцмановской функции распределения, а только понижают колебательную температуру $\frac{1}{T_v} > \frac{1}{T}$. Следует отметить, что стационарное состояние в системе радиационных осцилляторов возможно лишь при условии $T = \text{const}$, что обеспечивает поток энергии из поступательных степеней свободы в колебательные, компенсирующий потерю энергии осциллятора за счет спонтанного излучения.

2. Системы с источниками колебательно-возбужденных частиц. В химической кинетике известно много реакций, продукты которых образуются в колебательно-возбужденных состояниях (например, реакции атомов галогенов с молекулами галогеноводородов). Возникновение колебательно-возбужденных частиц нарушает равновесное колебательное распределение. Колебательная релаксация в этом случае будет описываться системой уравнений:

$$\frac{dx_n}{dt} = z(P_{n+1,n}x_{n+1} - P_{n,n+1}x_n + P_{n-1,n}x_{n-1} - P_{n,n-1}x_n) + N^*\delta_{nr}. \quad (21.36)$$

Здесь N^* — мощность источника, т. е. число возбужденных частиц с энергией ε_r , возникающих в единицу времени в единице объема; δ_{nr} — символ Кронекера. В таких системах формируется квазистационарное распределение вида

$$x_n(t) = tN^*f_n^0 + f_n, \quad (21.37)$$

где f_n^0 — бoльцмановская функция, а f_n — функция возмущения, не зависящая от времени. В практических задачах бoльцманизированные частицы, описываемые первым членом уравнения (21.37), обычно уводятся из системы целиком с помощью какой-либо реакции. Поэтому свойства системы определяются неравновесной функцией f_n .

Многие реакции диссоциации идут через колебательно-возбужденные состояния, т. е. сопровождаются исчезновением возбужденных молекул. Такие процессы можно рассматривать как колебательную релаксацию в системе с отрицательными источниками частиц. Отрицательные источники частиц также приводят к нарушению бoльцмановского распределения, однако в отличие от положительных источников область возмущения охватывает не весь диапазон квантовых чисел, а сосредоточена в интервале порядка kT около уровня z , где действует отрицательный источник.

3. Поле резонансного лазерного излучения. В настоящее время наиболее мощным селективным способом воздействия на молекулы является накачка энергии с помощью резонансного лазерного излучения или электронного удара. Возникающие под влиянием такого воздействия стационарные распределения могут заметно отличаться от бoльцмановского.

Рассмотрим сначала предельный случай — колебательную релаксацию гармонических осцилляторов (с конечным числом уровней $l+1$) под действием резонансного лазерного ИК-излучения высокой интенсивности. Ограничимся одноквантовыми переходами и заменим в уравнениях (21.25) и (21.26) вероятности zP_{mn} и zP_{nm} соответственно на B_{mnr} и B_{nmr} , где $m=n+1$. Поскольку

$$B_{n+1,n} = B_{n,n+1} = (n+1)B_{10}, \quad (21.38)$$

то система (21.1) примет вид

$$\frac{1}{B_{10r}} \frac{dx_n}{dt} = (n+1)x_{n+1} - (2n+1)x_n + nx_{n-1}, \quad (21.39)$$

где $n=0, 1, 2, \dots$. При $n=l$ член $(l+1)x_{l+1} - (l+1)x_l$ должен быть опущен, так как $B_{l,l+1}=0$.

В стационарном состоянии системе (21.39) удовлетворяет решение

$$x_n = \text{const} \quad (21.40)$$

или с учетом нормировки

$$x_n = \frac{N}{l+1}. \quad (21.40a)$$

Решение (21.40) соответствует равновероятному распределению молекул по колебательным состояниям, т. е. больцмановскому распределению с бесконечно высокой колебательной температурой. Оно формально получается из уравнения (21.5), если положить $\theta=0$, а вместо zP_{10} написать $B_{10} \rho$.

Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу, равняется в этом случае

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^l nx_n}{N} = \frac{\hbar\omega l}{2} = \frac{D}{2}, \quad (21.41)$$

где $D = \hbar\omega l$ — энергия диссоциации молекулы.

В реальном случае резонансная ступенчатая накачка вплоть до границы диссоциации мало вероятна из-за расстройки резонанса вследствие ангармоничности. Более типичным является возбуждение нескольких уровней, например, возбуждение первых уровней (переходом $0 \rightarrow k$ или одноступенчатыми переходами $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots k$). Стационарное распределение при таком возбуждении (для $k=1$) впервые было исследовано Р. В. Хохловым с сотрудниками.

В этом случае при одноступенчатой накачке ($0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots k$) стационарное распределение на уровнях $0-k$ будет приближаться к равновероятному виду (21.40).

При накачке $0 \rightarrow k$ на некоторых промежуточных уровнях $n < k$ может возникнуть инверсная населенность. На колебательных уровнях с $n > k$ во всех случаях формирование стационарного распределения будет происходить под действием VT -процессов и вследствие этого на таких уровнях вид распределения будет больцмановским независимо от молекулярной модели.

Спонтанное излучение гармонических осцилляторов не изменяет больцмановского распределения, а лишь уменьшает колебательную температуру. Для ангармонических молекулярных моделей спонтанное излучение искажает вид больцмановского распределения.

Аналогичная картина будет наблюдаться и при электронной накачке, но поскольку она менее селективна, чем оптическая накачка, то стационарные распределения будут иметь вид суперпозиций нескольких распределений для разных селективных накачек.

Раздел VI

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С НЕТЕРМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРОМ АКТИВАЦИИ

Глава 22

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Основные законы фотохимии

В фотохимических реакциях, происходящих под действием света, главным источником активации молекул является световая энергия. Поэтому фотохимически активным может быть только свет, поглощаемый данным веществом.

В 1817 г. Т. Гротгус сообщил о своем наблюдении, что химическое изменение веществ производит только свет, окраска которого является дополнительной к цвету вещества, т. е. свет, поглощаемый веществом. В 1830 г. Дж. Дрепер дал более четкую формулировку, по существу, того же закона: «Только поглощаемый веществом свет может произвести его химическое превращение».

В 1904 г. Я. Вант-Гофф сформулировал количественную закономерность, лежащую в основе кинетики фотохимических реакций, согласно которой «количество фотохимически измененного вещества пропорционально поглощенной энергии света».

Можно представить этот важный закон в следующем виде. За время dt концентрация фотохимически реагирующего вещества изменится на $dc < 0$, где c — текущая концентрация. С другой стороны, если фотохимическая система представляет собой однородный поглощающий слой толщиной l , то, согласно закону Бугера—Ламберта—Бера, ежесекундно поглощается энергия

$$\delta I = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\epsilon c l}). \quad (22.1)$$

Здесь I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через поглощающий слой толщиной l света соответственно; ϵ — мольный коэффициент поглощения (для окрашенных органических соединений в максимуме поглощения $\epsilon \sim 10^3 \div 10^4$); c — концентрация поглощающего вещества.

Согласно закону Вант-Гоффа,

$$-dc = \text{const} (I_0 - I) dt = \text{const} I_0 (1 - e^{-\epsilon c l}) dt$$

или

$$-\frac{dc}{dt} = \text{const} I_0 (1 - e^{-\epsilon c l}). \quad (22.2)$$

Выражение (22.2) можно рассматривать как математическую формулировку закона Вант-Гоффа и сделать следующие выводы.

Во-первых, если поглощающий слой тонок, т. е. равен dx , количество энергии, поглощаемой в секунду, равно $\delta I = I_0 \epsilon c dx$. Тогда

$$-\frac{dc}{dt} = (\text{const} I_0 \epsilon dx) c = kc, \quad (22.3)$$

т. е. реакция имеет первый порядок по поглощаемому веществу. Аналогичные соотношения будут наблюдаться при малых c или ϵ .

Во-вторых, если $\epsilon c l$ велико (толстый поглощающий слой или большой коэффициент поглощения), то

$$-\frac{dc}{d\epsilon} = \text{const} I_0. \quad (22.4)$$

Теперь весь световой поток поглощается и скорость реакции не зависит от концентрации (нулевой порядок по веществу), но пропорциональна интенсивности падающего света.

В 1912 г. А. Эйнштейн сформулировал известный закон квантовой эквивалентности, согласно которому «каждый поглощенный квант света вызывает изменение одной молекулы».

Обозначая число первичных актов через δN^* , полное количество поглощенной энергии через δI и величину кванта через $h\nu$, можно представить закон Эйнштейна в виде соотношения

$$\delta N^* = \delta I / h\nu. \quad (22.5)$$

Если δI выразить в «эйнштейнах» (один эйнштейн равен числу фотонов, поглощенных одним молем, т. е. числу Авогадро), то $\delta N^* = \delta I$, где δN^* — число молей.

§ 2. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов

В общем случае эффективность фотохимического действия света можно охарактеризовать некоторой величиной

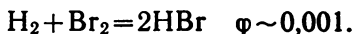
$$\varphi = \delta N / \delta N^*, \quad (22.6)$$

названной квантовым выходом и представляющей собой число прореагировавших молекул на один поглощенный квант энергии.

Согласно закону эквивалентности Эйнштейна, квантовый выход должен быть равен единице. Однако, как показывают опытные данные, в большинстве случаев вследствие протекания вторичных процессов число прореагировавших молекул не совпадает с числом первичных фотохимических актов. Измерения квантового выхода реакций дают значения, лежащие в очень широком диапазоне, — от 10^{-3} до 10^6 . Так, если в реакции



то в родственной ей реакции



Отклонение квантового выхода от единицы не означает отклонения от закона Эйнштейна. Как показывают опыты, фотохимическое превращение складывается из первичного процесса, протекающего в результате поглощения кванта света, и следующих за ним вторичных процессов, которые идут уже без участия света. Квантовый выход первичного процесса (φ_1) называется *первичным квантовым выходом* и в соответствии с законом Эйнштейна должен быть равен единице. Первичный процесс состоит в образовании электронно-возбужденных молекул, которые обычно диссоциируют с образованием свободных атомов или радикалов.

Вторичные процессы протекают в результате вступления в реакцию образовавшихся в первичном процессе атомов или радикалов или же в результате их дезактивации и рекомбинации. Квантовый выход вторичных процессов называется *вторичным квантовым выходом* (φ_2) и, в соответствии с опытными данными, может быть выше или ниже единицы (как и *общий квантовый выход* φ , равный произведению $\varphi = \varphi_1 \varphi_2$).

§ 3. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул

Молекулы реагирующего вещества под действием света обычно переходят в электронно-возбужденное состояние¹.

Большинство молекул содержит четное число электронов, которые в молекулах с ковалентными связями спарены, спины этих электронов — антипараллельны ($\uparrow\downarrow$) и результирующий спин $s=0$. В этом случае мультиплетность состояния молекулы равна $2s+1=1$, т. е. система *синглетна*. Синглетные состояния

¹ В последние два десятилетия в связи с созданием высокоинтенсивных источников резонансного лазерного излучения в видимой и ИК-спектральных областях удалось осуществить колебательное возбуждение молекул вплоть до их диссоциационного предела (см. гл. 23).

обозначают символом S . Фотовозбуждение (от неселективных источников видимого или УФ-спектрального диапазона) переводит электроны на более высокий энергетический уровень. В соответствии с правилами отбора Вигнера оптически разрешенным будет переход в другое состояние без изменения мультиплетности системы. Однако возможны и такие переходы, когда спин электрона становится параллельным партнеру, так что результирующий спин будет равен единице, а мультиплетность состояния равна трем. Состояние системы будет *триплетным* и обозначается символом T .

Схема физических процессов, вызванных возбуждением и дезактивацией молекулы, показана на рис. 22.1. Вслед за погло-

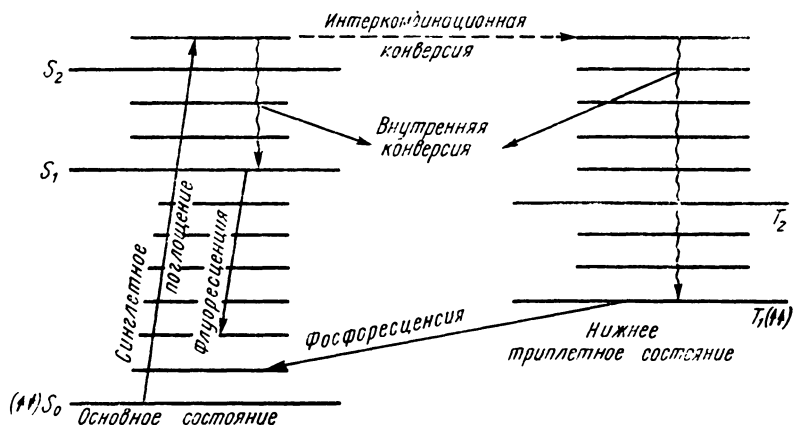


Рис 22.1. Схема уровней и электронных переходов, вызванных фотовозбуждением

щением фотонов, переводящих молекулы на более высокий электронный уровень, могут последовать переходы на низшие уровни, в результате чего происходит испускание излучения. Излучательные переходы между синглетными состояниями называются *флуоресценцией*.

Если испускание является единственным способом дезактивации электронно-возбужденной молекулы (низкие давления, малая длина оптического пути), то величина, обратная константе скорости высвечивания, называется естественным временем жизни τ_0 возбужденного состояния. Естественное время жизни флуоресценции для разных молекул лежит в интервале от 10^{-9} до 10^{-6} с.

Переход из состояния одной мультиплетности в состояние с другой мультиплетностью (*интеркомбинационный переход*) согласно правилам отбора запрещен. Но так как реальные состояния не являются чисто синглетными или триплетными, то эти переходы происходят, но с меньшей вероятностью (в 10^3 — 10^6

раз), чем переходы между состояниями одинаковой мультиплетности, и играют большую роль в дезактивации электронно-возбужденных молекул.

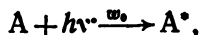
Интеркомбинационный переход обычно совершается с одного колебательного уровня синглетного электронного состояния на некоторый колебательный уровень той же энергии триплетного состояния. Этот процесс является адиабатическим. Такой безызлучательный переход называют интеркомбинационной конверсией.

Триплетные состояния молекул являются метастабильными. Время пребывания в этих состояниях больше, чем в синглетных состояниях, и излучательный переход с триплетного уровня в синглетный уровень может длиться до 10^{-3} с, а иногда даже до нескольких секунд. Излучательные переходы между состояниями разной мультиплетности называются *фосфоресценцией*.

§ 4: Пути первичного превращения электронно-возбужденной молекулы

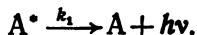
Если молекула А поглощает квант света, то можно представить следующие возможности ее первичного превращения.

0. Начальный акт поглощения:

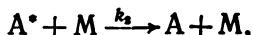


где $\omega_0 = \Phi \delta I$ (Φ — первичный квантовый выход); если δI выражена в эйнштейнах в секунду, то $\dim\{\omega_0\} = \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$.

1. Флуоресценция (или фосфоресценция):

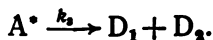


2. Дезактивация при соударении или на стенке (или обмен энергией):

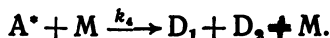


где $M = A$ или B .

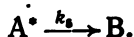
3. Прямая спонтанная диссоциация:



4. Диссоциация, индуцированная столкновением:



5. Внутренняя конверсия или изомеризация:



6. Иногда возможна реакция с другими молекулами:



Применяя принцип стационарных концентраций к молекулам A^* , находим

$$\frac{d[A^*]}{dt} = w_0 - (k_1 + k_2[M] + k_3 + k_4[M] + k_5 + k_6[B])[A^*] = 0,$$

откуда

$$[A^*] = \frac{w_0}{k_1 + k_2 + k_5 + (k_2 + k_4)[M] + k_6[B]}.$$

Скорость превращения молекул A^* равна

$$w = \frac{\varphi \delta I (k_5 + k_6 + k_4[M] + k_6[B])}{k_1 + k_2 + k_5 + (k_2 + k_4)[M] + k_6[B]}. \quad (22.7)$$

Для ее вычисления надо оценить соотношения скоростей реакций 1—6.

Часто дело облегчается тем, что существенное значение имеют не более двух или трех из перечисленных процессов и тогда появляется возможность оценить хотя бы приближенно относительные значения констант скорости этих процессов. Большую помощь при этом может оказать исследование спектра поглощения молекул.

На рис. 22.2 показаны три типа кривых потенциальной энергии

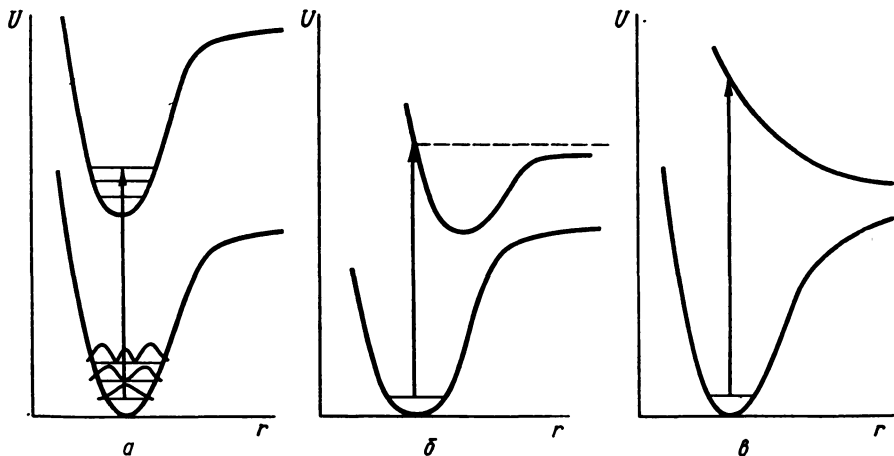


Рис. 22.2. Три типа электронных переходов при поглощении света двухатомной молекулой: *a* — диссоциация отсутствует или незначительная; *б* — диссоциация велика; *в* — каждый акт поглощения фотона сопровождается диссоциацией (HF , HCl , HBr , HI и др.)

гии двухатомных молекул в нормальном (нижние кривые с глубоким минимумом) и электронно-возбужденном состояниях (верхние кривые). Сплошной спектр поглощения (рис. 22.2, *б*, *в*) указывает на то, что состояние A^* неустойчиво и молекула быстро диссоциирует, т. е. процесс 3 доминирует над остальными.

ми. Наоборот, дискретный спектр указывает на медленный характер процессов 3 и 4, которые могут быть исключены из рассмотрения общей схемы превращения.

§ 5. Кинетика флуоресценции

Изучение кинетики флуоресценции позволяет определить ряд важных величин, характеризующих химический процесс: время жизни возбужденных молекул, число и природу возбужденных состояний, скорость интеркомбинационной конверсии, сечение тушения флуоресценции, первичный квантовый выход и т. п.

Рассмотрим упрощенный механизм Штерна—Фольмера, часто используемый при практических исследованиях. Допустим, что за начальным актом поглощения света

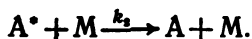


следуют три первичных процесса.

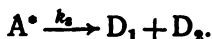
1. Флуоресценция:



2. Дезактивация (или обмен энергией):



3. Реакция:



Пусть число квантов флуоресценции, испускаемых в 1 см^3 в 1 с, равно

$$I_{\text{фл}} = k_1 [A^*].$$

Тогда, если условия стационарности применимы к рассматриваемому объему, получим

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \varphi \delta I - (k_1 + k_3 + k_2 [M]) [A^*] = 0,$$

откуда

$$[A^*] = \frac{\varphi \delta I}{k_1 + k_3 + k_2 [M]}$$

и

$$I_{\text{фл}} = k_1 [A^*] = \frac{k_1 \varphi \delta I}{k_1 + k_3 + k_2 [M]}.$$

Заменяя M на p (давление тушащего газа) и деля $\varphi \delta I$ на $I_{\text{фл}}$, найдем

$$\frac{\varphi \delta I}{I_{\text{фл}}} = 1 + \frac{k_3}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p. \quad (22.8)$$

Отношение числа поглощенных квантов к числу квантов, испускаемых путем флуоресценции, является мерой тушения флуоресценции и называется *тушением*. Если измерить зависимость тушения флуоресценции от давления поглощающего вещества $[M]$, то, согласно уравнению (22.8), графическое изображение этой зависимости должно быть представлено прямой линией (рис. 22.3). Угловым коэффициентом прямой равен отношению констант $\operatorname{tg} \alpha = k_2/k_1$, а отрезок OA равен $|OA| = 1 + k_3/k_1$.

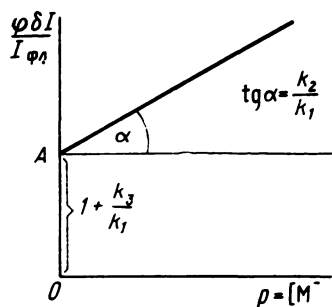


Рис. 22.3. Зависимость тушения флуоресценции от концентрации поглощающего вещества

Таким образом, механизм Штерна—Фольмера позволяет определить k_2/k_1 , k_3/k_1 , а следовательно, и k_2/k_3 . Найденные отношения можно использовать для вычисления первичного квантового выхода Φ_1 . Действительно, поскольку

$$\frac{d[D_1]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_2\varphi\delta I}{k_1 + k_2 + k_3[M]},$$

то

$$\Phi_1 = \frac{d[D_1]}{dt} / \varphi\delta I = \frac{1}{1 + \frac{k_2 + k_3[M]}{k_1}}, \quad \Phi_1 \leq 1. \quad (22.9)$$

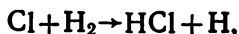
§ 6. Вторичные процессы при фотохимических реакциях

Если в результате первичного фотохимического акта образуются атомы и радикалы, то вторичные процессы, следующие за первичным актом, представляют собой их взаимодействие с теми или иными молекулами. Эти процессы могут приводить к развитию или прекращению реакции. В соответствии с этим общий квантовый выход

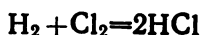
$$\varphi = \varphi_1\varphi_2 = \delta N / \delta N^* \quad (22.10)$$

может быть больше или меньше единицы.

Примером процесса первого типа является стадия



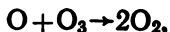
следующая за фотодиссоциацией молекулы Cl_2 в реакции



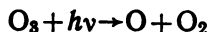
и приводящая к развитию цепей:



Процессом второго типа является реакция



следующая за распадом молекулы O_3 :



в реакции фотолиза озона видимым светом.

Процессы прекращения реакции могут заключаться во взаимодействии атомов (или радикалов) с молекулами продуктов реакции или примесей, со стенкой реакционного сосуда (гетерогенный обрыв реакции) или во взаимодействии атомов между собой (рекомбинация в присутствии третьего тела), например:



или



Природа обрывающих реакцию процессов часто может быть установлена на основании характера получающейся из опыта зависимости скорости фотохимической реакции от интенсивности света. Так, если единственным источником атомов является первичный фотохимический акт, условие стационарности их концентрации можно представить в виде

$$\frac{dn}{dt} = \varphi\delta I - \Sigma k_i n - k_S n - K_M n^2 = 0. \quad (22.11)$$

Здесь $\Sigma k_i n$ — сумма скоростей всех процессов взаимодействия атомов с молекулами того или иного сорта; $k_S n$ — скорость гетерогенного обрыва реакции на стенке (S); $k_M n^2$ — скорость рекомбинации в присутствии третьего тела M .

Величина δI пропорциональна интенсивности падающего света. Поэтому если тройная рекомбинация атомов не играет заметной роли в их балансе, то членом $k_M n^2$ в равенстве (22.11) можно пренебречь. Вследствие этого стационарная концентрация атомов n , а следовательно, и скорость реакции

$$w = k_i n = \frac{\varphi\delta I}{k_S + \Sigma k_i} = \text{const } I_0 \quad (22.12)$$

оказываются пропорциональными первой степени интенсивности света.

Когда основным обрывающим реакцию процессом является рекомбинация атомов, в равенстве (22.11) можно пренебречь вторым и третьим членами, в соответствии с чем стационарная концентрация и скорость реакции будут пропорциональны квадратному корню из интенсивности света:

$$w = k_i n = k_i \sqrt{\frac{\varphi\delta I}{k_M}} = \text{const } \sqrt{I_0}. \quad (22.13)$$

Если все слагаемые в равенстве (22.11) сравнимы между собой, то закон зависимости скорости реакции от интенсивности света более сложен.

§ 7. Кинетика реакций фотопереноса протона

При поглощении света молекулой органического соединения и переходе ее в электронно-возбужденное (обычно синглетное) состояние происходит перераспределение электронной плотности. В частности, в молекулах, содержащих гетероатомы N, O, S, происходит повышение или понижение плотности неподеленной пары электронов у гетероатома.

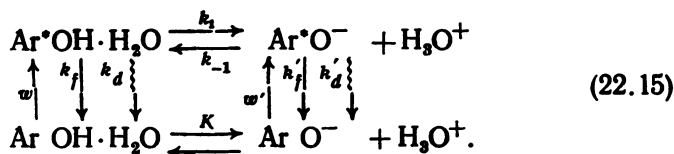
Вследствие этого часто наблюдается значительное изменение кислотно-основных свойств органической молекулы. Разница в рК основного и возбужденного состояний может достигать нескольких порядков.

Согласно теории переноса заряда, такой скачок в кислотности является следствием смешивания конфигурации соответствующего электронно-возбужденного состояния с возможной конфигурацией состояния с переносом заряда, которое обладает большей энергией. Величина смешивания тем больше, чем меньше разница в энергиях двух состояний, поэтому

$$\Delta pK(S_0-S_1) > \Delta pK(S_0-T). \quad (22.14)$$

Впервые реакции фотопереноса протона в водных растворах были открыты и изучены Т. Ферстером в 1950 г. на примере оксипроизводных пирена и нафталина. Резкое возрастание кислотности этих соединений при фотовозбуждении приводит к их диссоциации за время жизни возбужденного состояния с образованием возбужденных ионов сопряженного основания и иона гидроксония.

А. Веллер предложил общую схему всех темновых и фотохимических процессов, происходящих в водных растворах ароматических оксисоединений, в виде



Здесь ω и ω' — скорости поглощения света молекулами и ионами; k_f и k'_f — константы скорости флуоресценции; k_d и k'_d — константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденных молекул и ионов соответственно; K — константа протолитической диссоциации молекулы $\text{AgOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в основном состоянии.

Аналогично можно нарисовать подобную схему и для оснований (например, для акридина), у которых протоно-акцепторные свойства в возбужденном состоянии выражены сильнее, чем в основном.

Как показал Веллер, константы скорости ионизации ароматических оксисоединений в возбужденном состоянии слабо за-

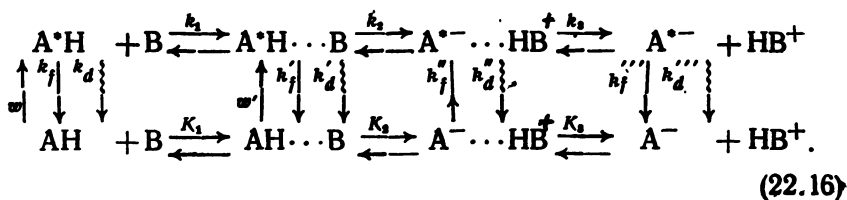
всят от природы этих соединений, но зависят от природы растворителя и от температуры. Это является доказательством того, что в полярных растворителях лимитирующей стадией реакции фотопереноса протона является переориентация молекул растворителя, требующая энергии активации.

Реакции возбужденных ароматических оксисоединений с анионами карбоновых кислот, являющихся более сильными акцепторами протона, чем вода и спирты, протекают с более высокими скоростями, чем диссоциация, и, по-видимому, лимитируются диффузией.

В апротонных растворителях при взаимодействии ароматических окси- и аминсоединений с основаниями и кислотами в основном состоянии образуются комплексы с водородной связью, ионные пары, в которых ионы разделены или не разделены молекулами растворителя (в зависимости от силы кислоты или основания и полярности растворителя).

Аналогично основному состоянию, в возбужденном состоянии могут образовываться возбужденные комплексы с водородной связью, возбужденные ионные пары и возбужденные сольватированные ионы.

Общая схема процесса в апротонных растворителях может быть представлена следующим образом:



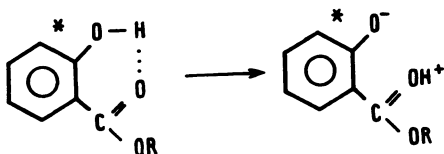
Здесь k_f' , k_f'' , k_f''' — константы скорости флуоресценции; k_d' , k_d'' , k_d''' — константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденного комплекса с водородной связью, возбужденной ионной пары и возбужденного иона соответственно; K_1 , K_2 , K_3 — константы равновесия образования этих соединений в основном электронном состоянии.

Возбужденная ионная пара может образовываться двумя путями: а) при реакции возбужденной молекулы флуорофора с основанием (*динамическая модель*) или б) при возбуждении комплексов с водородной связью, если последние образуются уже в основном состоянии (*статическая модель*).

Природа продукта фотопереноса протона в значительной степени зависит от растворителя. Так, в ароматических растворителях (бензоле, толуоле и др.) взаимодействие возбужденных молекул 2-нафтола и 3-оксипирена с триэтиламинном и диэтиламиноном приводит к образованию возбужденных ионных пар. В алифатических растворителях при этом образуется возбужденный комплекс с водородной связью.

Реакции фотопереноса протона могут происходить не только между двумя молекулами кислоты и основания, но и между фрагментами одной и той же молекулы, соединенными водородной связью. Первую реакцию внутримолекулярного фотопереноса протона наблюдал Веллер на примере салициловой кислоты и ее эфиров.

При возбуждении в таких системах происходит перенос протона от гидроксильной группы к карбонильной с образованием возбужденного продукта:



Для гетероатомных кислот и оснований реакция фотопереноса протона протекает в ряде случаев *адиабатически*, т. е. с сохранением электронного возбуждения. Однако и в таких процессах наблюдается индуцированная кислотно-основным взаимодействием безызлучательная дезактивация возбужденных молекул, происходящая на различных стадиях реакции, в том числе и в самом акте переноса протона.

§ 8. Различие в кинетике фотохимических и термических реакций

Для сравнения рассмотрим в качестве примера реакцию образования бромистого водорода. Механизм фотосинтеза включает следующие элементарные стадии:

0. $\text{Br}_2 + h\nu = \text{Br} + \text{Br}, \quad k_0,$
1. $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H} - 69,9 \text{ кДж}, \quad k_1,$
2. $\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br} + 172,0 \text{ кДж}, \quad k_2,$
3. $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br} + 69,9 \text{ кДж}, \quad k_3,$
4. $\text{Br} + \text{Br} + \text{M} = \text{Br}_2 + \text{M}, \quad k_4.$

Применение принципа стационарных концентраций к атомам брома и водорода приводит к следующему выражению для скорости реакции:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{фото}} &= \left\{ \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \right\}_{\text{фото}} = \frac{2k_1 [\text{H}_2] [\text{Br}]}{1 + k_2 [\text{HBr}]/k_3 [\text{Br}_2]} = \\ &= \frac{2k_1 [\text{H}_2] \sqrt{\varphi \delta I}}{\sqrt{k_4 \rho} \{1 + k_2 [\text{HBr}]/k_3 [\text{Br}_2]\}}, \end{aligned} \quad (22.17)$$

где

$$\rho = [\text{M}] \text{ и } [\text{Br}] = \sqrt{\varphi \delta I / k_4 \rho}.$$

Для термической реакции получаем

$$\omega_{\text{терм}} = \left\{ \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \right\}_{\text{терм}} = \frac{2k_1 [\text{H}_2] [\text{Br}]}{1 + k_2 [\text{HBr}] / k_2 [\text{Br}_2]} = \frac{2k_1 \sqrt{K} [\text{H}_2] \sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k_2 [\text{HBr}] / k_2 [\text{Br}_2]}, \quad (22.18)$$

где

$$[\text{Br}] = \sqrt{K [\text{Br}_2]}.$$

Сравним скорости фотохимической и термической реакций брома с водородом:

$$\omega_{\text{фото}} / \omega_{\text{терм}} = \sqrt{\phi \delta I / k_4 \rho} / \sqrt{K [\text{Br}_2]}. \quad (22.19)$$

Таким образом, измеряя скорости обеих реакций при одинаковых ρ и T , можно определить значение k_4 , а по зависимости скорости фотохимической реакции от температуры можно из уравнений (22.17) и (22.19) определить и константу скорости k_1 .

Довольно большая эндотермичность процесса (1), являющегося основным вторичным процессом фотосинтеза HBr, и обусловленное ею высокое значение энергии активации являются причиной низкого квантового выхода реакции (см. выше).

Нетрудно заметить, что при одновременном воздействии температуры и света концентрация атомов брома будет превышать равновесную концентрацию. Стационарная концентрация атомов брома в этом случае определяется уравнением

$$[\text{Br}]_{\text{стац}} = \sqrt{K [\text{Br}_2] + \phi \delta I / k_4 \rho} \quad (22.20)$$

или в ином виде:

$$[\text{Br}]_{\text{стац}}^2 = [\text{Br}]_{\text{равн}}^2 + \phi \delta I / k_4 \rho. \quad (22.20a)$$

Из этого соотношения видно, что

$$[\text{Br}]_{\text{стац}}^2 - [\text{Br}]_{\text{равн}}^2 = \text{const } I, \quad (22.21)$$

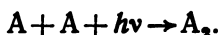
т. е. чем больше интенсивность света, тем больше превышение стационарной концентрации атомов брома над равновесной.

§ 9. Основные типы фотохимических превращений

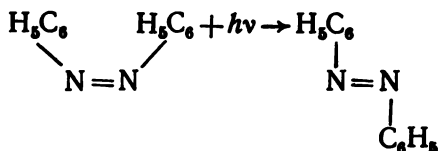
В заключение приведем основные типы фотохимических реакций, детально исследованные различными авторами и подробно изложенные в различных монографиях по фотохимии.

Фотодиссоциация, чему благоприятствуют отталкивательные кривые в возбужденных состояниях, а также изменение равновесного межъядерного расстояния при возбуждении.

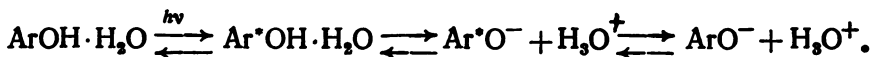
Фотоприсоединение, например реакция фотодимеризации антрацена:



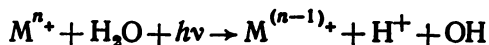
Фотоперегруппировка — изомеризация различного характера, например:



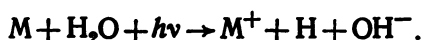
Фотоперенос протона, происходящий вследствие значительного изменения кислотности органических соединений при их возбуждении в синглетное состояние, например в реакции



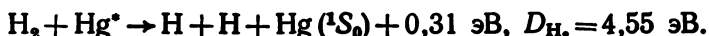
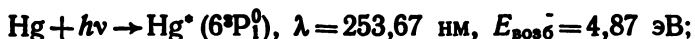
Фотоперенос электрона, приводящий к окислению или восстановлению молекул, например фотоокисление воды:



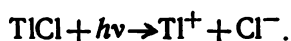
или фотовосстановление воды:



Фотосенсибилизация, или превращение вещества при столкновении его с частицами другого вещества, возбуждаемого светом:



Фотоионизация атомов или молекул:



Глава 23

СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ ИК-ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. Система гармонических осцилляторов

Рассмотрим направленное воздействие резонансного лазерного ИК-излучения, вызывающего селективный разогрев колебательных мод молекул. Если считать, что частота излучения совпадает с частотой перехода с уровня $n=0, j=j_0$ на уровень $n=1, j=j_1$ (j_0, j_1 — вращательные квантовые числа), то действие излучения на колебательную моду описывается добавлением в правую часть уравнения

$$\frac{dx_n}{dt} = zP_{10} \{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1}\} + zQ_{10} \{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1}\} \quad (23.1)$$

слагаемых $\pm (W_{01}x_0 - W_{10}x_1)$, причем плюс вводится для уровня $n=1$, а минус — для уровня $n=0$. Здесь, как и раньше, $\theta = \hbar\omega/kT$, W_{01} и W_{10} — вероятности переходов, пропорциональные интенсивности излучения I . Полученную систему уравнений можно проанализировать в двух случаях: 1) когда $\tau_{\text{нмп}} \ll \tau_{\text{vv}} (\sim I/zQ_{10})$ и 2) когда $\tau_{\text{нмп}} \gg \tau_{\text{vt}} (\sim I/zP_{10})$.

В первом случае спустя время $\tau > \tau_{\text{vv}} \gg \tau_{\text{нмп}}$ в системе устанавливается больцмановское распределение. Необходимая для получения максимальной температуры $T_v^{\text{макс}} \sim 0,9\epsilon_1$ интенсивность излучения весьма велика и равна при атмосферном давлении нескольким десяткам киловатт на квадратный сантиметр для CO_2 ($\epsilon_1 = 3380 \text{ K}$) и N_2O ($\epsilon_1 = 3210 \text{ K}$). Здесь и далее в тексте вместо энергии рассматривается соответствующая ей абсолютная температура.

Во втором случае ($\tau_{\text{нмп}} \gg \tau_{\text{vt}}$) стационарное решение уравнения (23.1) с дополнительными слагаемыми имеет вид

$$x_n \geq 1 = x_1 \exp[-(n-1)\epsilon_1/T_v],$$

$$x_1 \approx \left[\alpha + \left(\frac{W_{10}}{zQ_{10}^0} \right) \right] \left[1 + \alpha + \left(\frac{W_{10}^1}{zQ_{10}^1} \right) \right]^{-1} x_0. \quad (23.2)$$

Здесь

$$\frac{\alpha}{1+\alpha} = \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{T_v}\right)$$

и

$$\alpha = \frac{x_1}{N \left[1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{T_v}\right) \right]^2}. \quad (23.3)$$

Из уравнения (23.2) видно, что при любой интенсивности излучения распределение на уровнях выше первого является больцмановским с колебательной температурой T_v , определяемой запасом колебательных квантов α . Однако при интенсивностях излучения, таких, что $W_{10}/zQ_{10} \ll \alpha$, распределение будет больцмановским с температурой T_v на всех уровнях, включая уровни 0 и 1. В этом случае связь между интенсивностью излучения и получаемой колебательной температурой T_v можно определить непосредственно из уравнения для колебательной энергии. Так, для достаточно низких температур газа ($e^{-\epsilon_1/T} \ll 1$) имеем

$$W_{10} \approx zP_{10} \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{T_v}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{T_v}\right) \right]^{-3}, \quad (23.4)$$

т. е. при $W_{10} = zP_{10}$ получаем $T_v = 0,8\epsilon_1$. По оценкам В. Т. Платоненко с сотрудниками, для достижения такой колебательной температуры необходимо иметь сравнительно небольшие плот-

ности излучения ($\sim 3 \cdot 10^{-2}$ Вт/см² (мм рт. ст.)² для колебания ν_3 молекул CO₂ и N₂O и $2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см² (мм рт. ст.)² для колебания молекулы CO). Такие интенсивности сейчас легко получают и к настоящему времени имеется много экспериментов, в которых при воздействии лазерного излучения на молекулы осуществляются химические реакции.

§ 2. Система ангармонических осцилляторов

Следует отметить, что если в ряде случаев модель гармонического осциллятора можно успешно использовать для определения колебательной энергии молекул, то для расчета скорости реакции с участием высоковозбужденных молекул гармоническую модель следует применять с осторожностью. Из-за VT-процессов, существенных для верхних уровней ангармонических осцилляторов, относительная населенность определяется в основном газовой температурой и поэтому резко падает с ростом номера уровня.

Вследствие этого в двухатомных молекулах трудно достичь заметных скоростей неравновесной ($T_1/T > 1$) диссоциации при низких температурах газа и больших запасах колебательной энергии. Применение в таких случаях гармонической модели может привести к значительному (на несколько порядков величины) завышению скорости неравновесной диссоциации.

В многоатомных молекулах из-за взаимодействия различных мод VT-процессы и даже радиационный распад верхних уровней будут слабо влиять на их населенности. При больших запасах колебательной энергии эти населенности могут быть значительными, обеспечивающими большую скорость неравновесной диссоциации даже при малых (порядка комнатной) температурах газа. Так, в работе Н. В. Карлова с сотрудниками при комнатной температуре обнаружена заметная скорость диссоциации VCl₃ при накачке энергии излучения CO₂-лазера в одну из колебательных мод.

При постоянном запасе колебательной энергии ($T_1 = \text{const}$) константа скорости неравновесной диссоциации многоатомных молекул вследствие ангармоничности не увеличивается с ростом T , а падает в противоположность обычной аррениусовской зависимости.

Учет ангармоничности важен и при расчете неравновесного запаса колебательной энергии в случае, если этот запас существенно зависит от самой скорости реакции.

§ 3. Столкновительная диссоциация

Колебательное возбуждение особенно эффективно, если реакция имеет энергию активации. Чтобы выяснить роль колебательной энергии E_n , введем параметр $\delta \ll 1$ и запишем выражение для константы скорости реакции с уровня n в виде

$$k_n = \begin{cases} k(T) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left(\frac{\delta E_n}{kT}\right), & E_a > \delta E_n, \\ k(T), & E_a \leq \delta E_n, \end{cases} \quad (23.5)$$

где $k(T)$ — константа скорости термической реакции.

При наличии квазистационарного режима в однокомпонентной системе установится распределение населенностей, определяемое средним запасом колебательных квантов α и общей плотностью молекул $N(t)$. Тогда для населенностей колебательных уровней молекул можно искать решение системы уравнений в виде

$$N_n(t) = N(t) f_n(\alpha), \quad \sum_{n=0}^r f_n = 1, \quad (23.6)$$

где f_n — колебательная функция распределения. Здесь дополнительно учтена поправка χ_n на диссоциацию с граничного уровня r и возбуждение нижних уровней лазерным излучением:

$$f_n = f_n^0 (1 + \chi_n). \quad (23.7)$$

В этом уравнении f_n^0 — равновесная колебательная функция распределения, соответствующая колебательной температуре T_v .

Если T_v отличается от T ($T_v > T$) и реакция идет по механизму колебательного возбуждения, то в уравнении (23.5) T необходимо заменить на T_v , что приведет к увеличению скорости диссоциации.

Изменение скоростей реакций при селективном разогреве колебаний приводит к смещению химического равновесия, благодаря чему можно получить значительные концентрации продуктов реакции и достичь полной конверсии исходных молекул.

§ 4. Пороговые эффекты в столкновительных лазеро-химических реакциях

Реакции, протекающие при возбуждении ИК-лазерным излучением резонансных колебаний молекул, экспериментально осуществлены впервые в начале 70-х годов. Так, в работе С. В. Майера с сотрудниками в 1970 г. была проведена реакция взаимодействия метанола с бромом под действием излучения непрерывного HF-лазера ($\lambda = 2,64\text{—}2,87$ мкм) мощностью 90 Вт. В 1971 г. были опубликованы работы Н. Г. Басова с сотрудниками о химических реакциях в различных смесях при резонансном возбуждении колебаний молекул N_2F_4 , NHF_2 , CF_3NF_2 , BCl_3 и SiH_4 излучением непрерывного CO_2 -лазера ($\lambda = 10,6$ мкм) мощностью 20—200 Вт.

Интересной особенностью большинства лазеро-химических реакций с участием многоатомных молекул является их пороговый характер по интенсивности излучения, который зависит от давления смеси (рис. 23.1).

В настоящее время предложено несколько механизмов объяснения пороговых эффектов. Один из них основан на предположении об обычном протекании реакций и возникновении тепловой неустойчивости молекулярного газа. Эта неустойчивость обусловлена нагревом газа в результате VT-релаксации колебательно-возбужденных молекул и резкой температурной зависимостью времени τ_{VT} этой релаксации. При некоторой интенсивности излучения I температура газа T еще относительно мала и не весь поток энергии, поступающий в колебания, идет на нагрев газа, поскольку величина τ_{VT} превосходит характерное время $\tau_{диф}$ диффузии колебательно-возбужденных молекул из облучаемого объема. Небольшое увеличение I с небольшим первоначальным ростом T (вследствие роста давления) может привести к резкому увеличению T из-за резкого уменьшения τ_{VT} и, следовательно, к возрастанию потока энергии на поступательные степени свободы. Поэтому процесс будет иметь взрывной характер.

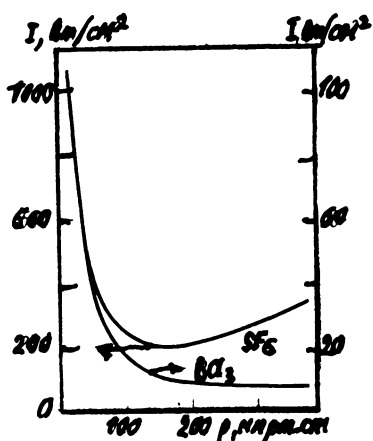


Рис 23.1. Зависимость пороговой интенсивности I от давления поглощающих газов

Пороги, связанные с существованием неустойчивых колебательных состояний, могут возникать в системе из нескольких взаимодействующих мод. Так, при одноквантовом нерезонансном VV' -обмене из-за нелинейности члена, описывающего межмодовый обмен, неустойчивость может возникнуть, когда при небольшом росте колебательной температуры одной моды будет резко увеличиваться температура другой моды. Еще более интересная ситуация, типичная для многоатомных молекул, возникает, когда VV' -обмен является многоквантовым. В уравнениях для среднего запаса энергии $\bar{\epsilon}_k$ в моде k нелинейность члена, описывающего VV' -обмен, может быть весьма значительной, что облегчает возникновение колебательной неустойчивости.

В настоящее время трудно отдать предпочтение какому-либо из рассмотренных механизмов существования пороговых эффектов в столкновительных лазеро-химических реакциях.

§ 5. Бесстолкновительная (когерентная) диссоциация

В работах В. С. Летохова с сотрудниками и М. С. Ричардсона с сотрудниками было доказано существование так называемой «мгновенной» диссоциации многоатомных молекул, возникающей при импульсном резонансном возбуждении за время,

304

меньшее времени между соударениями, и, следовательно, носящей бесстолкновительный, чисто радиационный характер. В этих работах выполнены экспериментальные исследования бесстолкновительной диссоциации в газах SiF_4 и BCl_3 .

Можно отметить следующие особенности механизма такой диссоциации. Во-первых, здесь все уровни «одинаковы» и составляют один квазиконтинуум. Во-вторых, «узкое место» здесь — нижние колебательные уровни, где велико расстояние между вращательными уровнями и велика расстройка резонанса $\Delta\omega_{mn}$ между частотой поля ω и частотой перехода ω_{mn} ($\Delta\omega_{mn} = \omega_{mn} - \omega$). В-третьих, радиационная диссоциация может регулироваться не только с помощью изменения частоты, но и изменением мощности и длительности импульса возбуждающего излучения.

§ 6. Радиационно-столкновительная диссоциация

Для более полного описания поведения молекул во всем временном интервале необходимо учесть столкновения молекул. Для этой цели разобьем процесс на две стадии. В первой части радиационной стадии каждая молекула запасает в среднем энергию $n_d \hbar \omega / 2$. Хотя доля молекул, продиссоциировавших в радиационной стадии, сравнительно невелика ($\sim 1\%$ молекул, взаимодействовавших с полем), запасенная энергия намного больше, чем при резонансном поглощении с термализацией по колебательным модам.

За стадией радиационного возбуждения следует столкновительная стадия. При этом начальное квазиравновесное распределение, созданное радиационным возбуждением, преобразуется в результате соударений в квазиравновесные столкновительные распределения, релаксирующие затем к равновесным.

Будем считать, что процесс установления квазиравновесных распределений в колебательных модах идет быстрее, чем диссоциация молекул

$$\tau_{VV}, \tau_{VV'} \ll \tau_d, \quad (23.8)$$

и что равновесие устанавливается только за счет диссоциации. С другой стороны, согласно соотношению

$$\tau_d < \tau_{VT} < \tau_r, \quad (23.9)$$

где τ_r — характерное время рекомбинации, пренебрежем VT-релаксацией и рекомбинацией. Тогда доля продиссоциировавших молекул определится формулой

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{l-1}{2} \left(\frac{n_d}{2lD_0} \right)^2, \quad (23.10)$$

где l — число колебательных степеней свободы; D_0 — нижний диссоциационный предел.

Из этой формулы следует, что диссоциация в столкновительной стадии весьма эффективна и достигает $\sim 20\%$ молекул, взаимодействовавших с полем. Отметим, что из-за ушире-

ния уровней столкновения могут оказаться существенными и для радиационной стадии, поскольку приводят к зависимости пороговой интенсивности от давления:

$$I_{\text{пор}}(p) = I_{\text{пор}}(0) [1 - (p/p_0)^2], \quad (23.11)$$

где p_0 — параметр, соответствующий давлению, при котором происходит перекрывание вращательных подуровней колебательного состояния (для многоатомных молекул типа BCl_3 , $p_0 \sim 10$ мм рт. ст.).

§ 7. Лазерное разделение изотопов

1. Столкновительные процессы. Изотопный сдвиг спектральных линий во многих атомах и молекулах достаточен для того, чтобы в определенных условиях с помощью монохроматического лазерного излучения осуществить селективное возбуждение одного изотопа. Используя затем различие в физико-химических свойствах возбужденных и невозбужденных частиц, можно достичь эффективного разделения изотопов.

К настоящему времени на этой основе предложены и экспериментально реализованы различные методы лазерного разделения изотопов. Для этой цели применяются преддиссоциация, двухступенчатая фотодиссоциация и фотоионизация, бесстолкновительная одно- или двухчастотная селективная диссоциация многоатомных молекул мощным излучением импульсных CO_2 -, HF- и других лазеров, химические реакции колебательно-возбужденных молекул и другие процессы. Детально эти процессы рассмотрены в обзорах Н. В. Карлова и А. М. Прохорова, В. С. Летохова и Б. Мура.

В одной из первых работ по лазерному разделению изотопов селективно возбуждались колебания молекул CH_3OH (в смеси с CD_3OD) и осуществлялась их химическая реакция с молекулами Br_2 . Оказалось, что после облучения непрерывным HF-лазером в течение 60 секунд непрореагировавший газ содержал в основном молекулы CD_3OD , так что достигалось почти 20-кратное обогащение его дейтерием.

Из-за большого дефекта резонанса колебаний CH_3OH и CD_3OD скорость VV-обмена оказалась меньше скорости реакции колебательно-возбужденных молекул.

Столкновительные процессы обмена энергией между изотопными молекулами приводят к снижению или потере селективности возбуждения и, следовательно, к ухудшению условий разделения изотопов. По этой причине в разработке новых лазерных методов разделения изотопов основным направлением стало применение коротких мощных лазерных импульсов и использование бесстолкновительных способов возбуждения и селективной частиц.

2. Радиационно-столкновительные процессы. В поле мощного лазерного импульса можно осуществить селективную диссо-

циацию молекул. В качестве меры селективности диссоциации примем коэффициент обогащения γ продуктов реакции, которые образуются в облучаемом объеме в результате воздействия одного импульса на изотопные молекулы типа А (например, на молекулы $^{10}\text{BCl}_3$):

$$\gamma = \frac{\Delta N_A/N_A - \Delta N_B/N_B}{\Delta N_B/N_B}, \quad (23.12)$$

где ΔN — число продиссоциировавших молекул. Коэффициент γ можно выразить и через статистические средние скорости диссоциации молекул:

$$\gamma = \int_0^{\infty} (k_d^A - k_d^B) dt / \int_0^{\infty} k_d^B dt. \quad (23.13)$$

Для вычисления γ надо рассмотреть процесс выравнивания средних скоростей диссоциации, который идет за счет колебательной релаксации, причем быстрым обычно является VV -обмен.

На рис. 23.2 представлены полученные в результате расчета

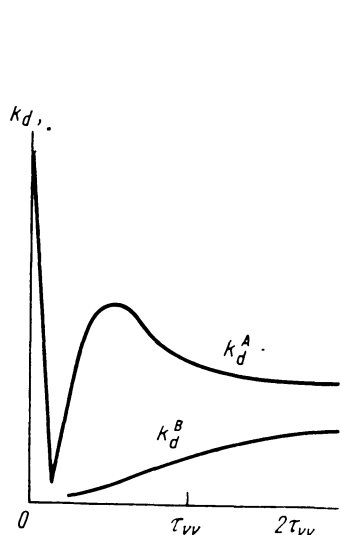


Рис. 23.2. Зависимость k_d^A и k_d^B от времени. Начало отсчета — момент окончания лазерного импульса

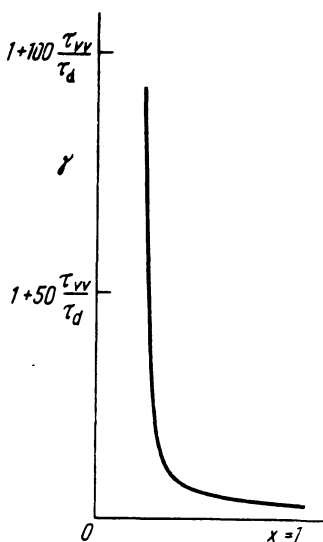


Рис. 23.3. Зависимость коэффициента обогащения γ от концентрации (мольной доли) изотопа А

временные зависимости скоростей диссоциации возбужденных лазерным полем молекул сорта А и невозбужденных молекул сорта В (например, молекул $^{11}\text{BCl}_3$). Снижение скорости диссоциации молекул сорта А сразу после импульса является ре-

зультатом быстрого VV -обмена на верхних колебательных уровнях. Затем благодаря возбуждению молекул А, находящихся на нижних колебательных уровнях, скорость диссоциации возрастает и достигает максимума за время $t=0,4\tau_{VV}$. Скорость диссоциации молекул сорта В монотонно возрастает, так что через несколько τ_{VV} скорости диссоциации молекул А и В выравниваются и селективность исчезает.

Коэффициент обогащения сильно зависит от концентрации возбуждаемого полем изотопа (рис. 23.3). Расчеты показывают, что при возбуждении бедного изотопа в смеси селективность существенно выше, чем при возбуждении богатого изотопа.

Глава 24

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

§ 1. Электронное возбуждение молекул

В электрических разрядах средняя энергия электронов обычно ниже потенциала ионизации молекул, поэтому основная доля электронных столкновений приходится на электронное возбуждение и захват электронов с последующей диссоциацией молекулы на нейтральные или ионизованные осколки (атомы, радикалы, ионы).

Вероятность превращения кинетической энергии электронов во внутреннюю энергию молекулы характеризуется величиной соответствующего эффективного сечения:

$$P = \sigma_{эф}/\sigma, \quad (24.1)$$

где σ — газокинетическое сечение, равное πa_0^2 для водорода. Вероятность или функция возбуждения P , как и функция ионизации, зависит от энергии электрона и строения молекулы (или атома).

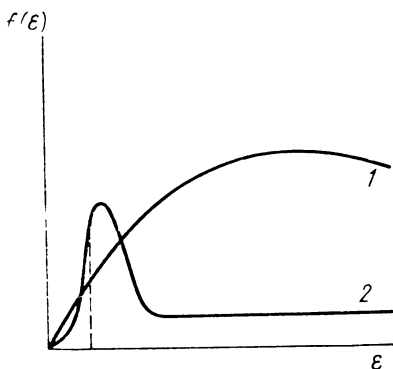
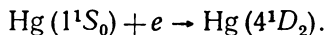


Рис. 24.1. Функции возбуждения для разрешенных (1) и запрещенных (2) переходов

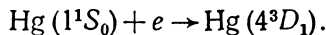
Обычно наблюдаются два вида функций возбуждения (рис. 24.1). Первая из них медленно растет и достигает максимума при $\epsilon_{эл}$, в несколько раз превышающей $\epsilon_{возб}$. Другая быстро возрастает до максимума и затем также быстро уменьшается до некоторого малого значения.

Первая из таких функций возбуждения имеет место, когда исходное и конечное электронные состояния имеют одинаковую

мультиплетность, например при оптически разрешенном переходе:



Вторая функция наблюдается в случае запрещенных переходов, когда при возбуждении молекулы или атома меняется суммарный спин (мультиплетность), например при переходе:



Как видно из табл. 24.1, величина P в максимуме функции возбуждения ($\epsilon_{\text{макс}}$) для запрещенных переходов составляет $\sim 0,1-1,0$ (исключением является ртуть), а для разрешенных переходов она равна $\sim 10-100$.

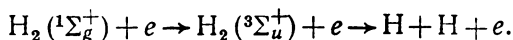
Таблица 24.1

Максимальные значения функций возбуждения

| Атом | Уровень | $\epsilon_{\text{возб}}$, эВ | $\epsilon_{\text{макс}}$, эВ | P | Переход |
|------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|----------|
| H | $2s^2S$ | 10,2 | 11,7 | 0,16 | запрещен |
| He | $1s2p^3P$ | 19,7 | 20,4 | 0,044 | запрещен |
| Li | $2p^2P$ | 1,85 | 6,1 | 25 | разрешен |
| Li | $3s^2S$ | 3,38 | 5,9 | 0,45 | запрещен |
| Na | $3p^2P$ | 2,12 | 9 | 55 | разрешен |
| Hg | $6s6p^3P_1$ | 4,86 | 7 | 3,8 | запрещен |

Обычная возбужденная молекула быстро теряет свою энергию при флуоресценции и имеет малую вероятность вступить в химическую реакцию. Возбужденная молекула, образовавшаяся с изменением мультиплетности, является метастабильной и, следовательно, долгоживущей. Вероятность вступить в химическую реакцию у такой молекулы велика, поэтому метастабильные молекулы играют большую роль в осуществлении реакции в электрических разрядах.

Часто наблюдающуюся при электронном ударе диссоциацию молекулы можно рассматривать как частный случай возбуждения электронных уравнений. В качестве примера рассмотрим диссоциацию молекулы водорода как переход из основного состояния $1^1\Sigma_g^+$ в отталкивательное состояние $3^3\Sigma_u^+$:



В связи с изменением мультиплетности вероятность такого перехода невелика и составляет всего 0,06 при $\epsilon_{\text{эл}}=11,7$ эВ, близкой к энергии, отвечающей, согласно принципу Франка—Кондона, наиболее вероятному переходу.

§ 2. Константы скорости электронного возбуждения и ионизации молекул

Для оценки констант скорости процессов возбуждения и ионизации молекул при равновесном распределении сталкивающихся частиц по скоростям

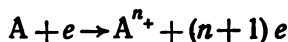
$$k_{\sigma} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \sigma_r(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{kT} e^{-\varepsilon/kT} d\left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \quad (24.2)$$

необходимо знать зависимость сечений процессов от энергии при значениях энергий, близких к пороговым.

Для указанных выше процессов сечение зависит от числа несвязанных электронов, образовавшихся в первичном акте. Например, для процесса электронного возбуждения сечение пропорционально конечной скорости налетающего электрона (один несвязанный электрон):

$$\sigma_{A \rightarrow A^*} \sim (\varepsilon_{\text{эл}} - \varepsilon_{\text{возб}})^{1/2} \sim v_e'. \quad (24.3)$$

Для реакций n -кратной ионизации



сечение вблизи порога изменяется пропорционально n -й степени конечной энергии:

$$\sigma_{A \rightarrow A^{n+}} \sim (\varepsilon_{\text{эл}} - \chi_{\text{ион}})^n. \quad (24.4)$$

Если поступательная энергия электронов значительно меньше или больше энергии возбуждения молекулы (или атома), сечения вблизи порога будут равны

$$\sigma = \begin{cases} 0, & \varepsilon_{\text{эл}} < \varepsilon_{\text{возб}} (\chi_{\text{ион}}). \\ \sigma_0 \left(\frac{\varepsilon_{\text{эл}} - \varepsilon_{\text{возб}}}{E} \right)^{\gamma}, & \varepsilon_{\text{эл}} \geq \varepsilon_{\text{возб}} (\chi_{\text{ион}}). \end{cases} \quad (24.5)$$

После интегрирования уравнения (24.2) при $\gamma = 1/2$ и 1 получаются явные выражения для $k_{\sigma}(T)$:

$$k_{\sigma}(T_e) = \sigma_0 \frac{\sqrt{2kT_e}}{(\mu E)^{1/2}} \left(\frac{\varepsilon_{\text{возб}}}{kT_e} + \frac{3}{2} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{возб}}}{kT_e} \right), \quad \gamma = 1/2 \quad (24.6)$$

и

$$k_{\sigma}(T_e) = \sigma_0 \left(\frac{8kT_e}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{kT_e}{E} \left(\frac{\chi_{\text{ион}}}{kT_e} + 2 \right) \exp\left(-\frac{\chi_{\text{ион}}}{kT_e} \right), \quad \gamma = 1. \quad (24.7)$$

Для значений $\varepsilon_{\text{пор}} > kT_e$ температурная зависимость констант скорости определяется в основном экспонентой; для значений $\varepsilon_{\text{пор}} \leq kT_e$ указанная аппроксимация непригодна и надо знать зависимость $\sigma(v)$ вплоть до значений скоростей движения электронов: $v = (10kT_e/\mu)^{1/2}$.

§ 3. Возбуждение колебаний и вращений молекул электронным ударом

Кроме электронного возбуждения, диссоциации или ионизации молекулы при электронном ударе могут происходить также возбуждения колебаний и вращений молекулы. Сечения возбуждения колебательных уровней имеют сложную зависимость от энергии электронов (рис. 24.2).

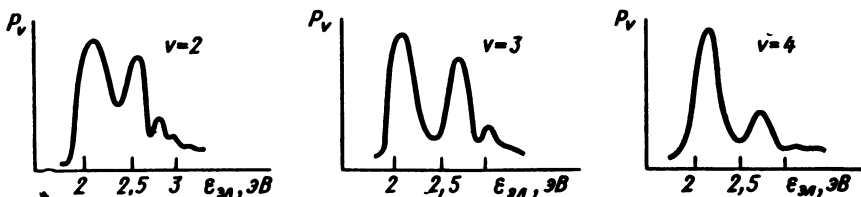


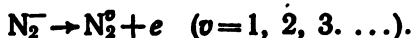
Рис. 24.2. Функции возбуждения колебательных уровней N_2 электронным ударом

Согласно простой механической модели, доля кинетической энергии электрона, переходящей в колебательную (и вращательную) энергию молекулы, ничтожно мала из-за неблагоприятного соотношения масс. Поэтому с точки зрения этой модели при электронном ударе не должно происходить ни возбуждения колебаний, ни возбуждения вращений.

Благодаря представлениям Хааса (1957), колебательное возбуждение молекул при электронном ударе обусловлено захватом электрона и образованием неустойчивого иона, например:



распадающегося на электрон и молекулу, которая может быть в возбужденном колебательном состоянии:



Максимальное сечение возбуждения колебаний относительно велико и составляет $3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Колебательно- или вращательно-возбужденная молекула может возникнуть и при диссоциации молекулы в результате электронного удара. Так, возникающие при диссоциации молекулы воды в электрическом разряде гидроксилы



приобретают вращательную температуру T , порядка 10 000 К.

§ 4. Основные типы электрического разряда.

Плазменное состояние материи

Воздействие электрического разряда на химические вещества зависит от характера разряда, который определяется в пер-

вую очередь разностью потенциалов, давлением газа в зоне разряда и плотностью тока. Различают три основных типа электрического разряда: тихий, тлеющий и дуговой. На рис. 24.3 схематически представлены области существования этих основных типов разряда.

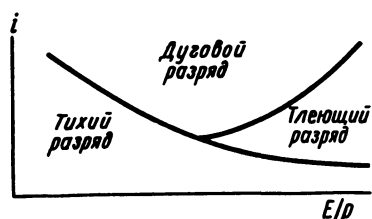


Рис. 24.3. Области существования основных типов электрических разрядов. На рисунке дана зависимость плотности тока от приведенной разности потенциалов E/p

Тихий (или барьерный) разряд наблюдается между диэлектрическими барьерами при давлении порядка атмосферного и характеризуется малой плотностью тока и соответственно малой удельной мощностью тока, отнесенной к единице рабочей площади барьера. Средняя температура газа в тихом разряде не намного превышает температу-

ру электродов (барьеров), охлаждаемых принудительно или находящихся при температуре окружающей среды.

Благодаря относительно высокому давлению и умеренным температурам в реакционной зоне, тихий разряд (и близкий к нему по свойствам коронный) оказывается особенно благоприятным для образования неустойчивых соединений (озона, перекиси водорода и т. п.) и для реакций полимеризации.

Тлеющий разряд обычно наблюдается при низких давлениях и значительном сопротивлении внешней цепи и характеризуется своеобразным распределением темных и светящихся областей (или пространств) в реакционной зоне (рис. 24.4). Постоянство напряженности поля в положительном столбе разряда указывает на отсутствие объемных зарядов и на то, что положительные и отрицательные частицы присутствуют в одинаковых концентрациях. В то же время высокая электропроводность столба свидетельствует о значительных концентрациях заряженных частиц, достигающих порядка 10^{12} см^{-3} .

Состояние материи, квазинейтральной в целом, но характеризующейся большим содержанием противоположно заряженных частиц, называется *плазмой*. Условие квазинейтральности плазмы означает, во-первых, малость суммарного заряда плазмы по сравнению с суммой зарядов одного знака; во-вторых, подразумевается электрическая нейтральность плазмы, в среднем, в достаточно больших объемах или за достаточно большие промежутки времени. Величины объемов и промежутков времени, в которых проявляется квазинейтральность, определяются пространственным и временным масштабами разделения зарядов.

Верхним пределом макроскопического взаимодействия между заряженными частицами является дебаевская длина l_D :

$$l_D = (\epsilon_0 k T_e / n e^2)^{1/2}, \quad (24.8)$$

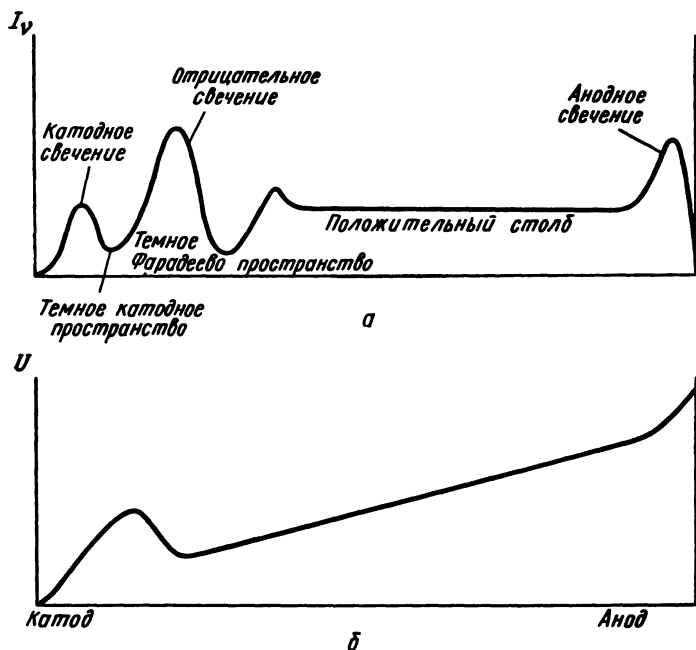


Рис. 24.4. Распределение интенсивности свечения (а) и разности потенциалов относительно катода (б) вдоль тлеющего разряда

где n — плотность частиц; kT_e — кинетическая энергия; e — заряд электрона и ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, равная $8,55 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Н·м².

На расстоянии, меньшем l_D , частицы «чувствуют» присутствие отдельных заряженных частиц, на больших расстояниях частицы объединяются в непрерывное зарядовое облако. Таким образом, *дебаевская длина* является макроскопическим *пространственным масштабом разделения зарядов* в плазме.

Другим макроскопическим (*временным*) *масштабом разделения зарядов* является *плазменная частота* ω_p — резонансная или характеристическая частота системы заряженных частиц, образующих плазму. Эта частота зависит от плотности, массы и заряда частиц согласно формуле

$$\omega_p = (ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2}. \quad (24.9)$$

В качестве основных параметров плазмы обычно рассматривают плотность и среднюю кинетическую энергию (температуру) электронов.

При упругих столкновениях электроны могут отдавать лишь ничтожную долю энергии тяжелым частицам, обладающим другой температурой в положительном столбе, нежели температура электронов. Так, при температуре электронов в положительном столбе порядка десятка тысяч кельвинов температура но-

нов и нейтральных частиц не превышает тысяч кельвинов. В этом случае говорят о *неизотермической плазме*.

Высокая электронная температура в положительном столбе благоприятствует протеканию эндотермических реакций разложения молекул (электрокрекинг метана, этана), синтеза оксидов азота и т. п.

Исследования реакций такого типа показывают, что реагирующая система часто приходит к предельному состоянию, в котором концентрации продуктов реакции значительно отличаются от равновесных значений (так называемые сверхравновесные выходы ацетилена, оксида азота и др.).

При увеличении плотности тока температура электродов увеличивается и тлеющий разряд постепенно переходит в *дуговой*. Одновременно с увеличением плотности тока уменьшается разность потенциалов между электродами. Состояние газа в дуговом разряде соответствует состоянию *изотермической плазмы*. Благодаря высокой температуре газа и электронов, высокой плотности тока и высокому давлению газа в дуговом разряде преобладают процессы, характерные для высоких температур, в частности процессы высокотемпературного крекинга и другие эндотермические процессы.

§ 5. Основные принципы кинетики химических реакций в разрядах

В середине 30-х годов С. С. Васильевым, Н. И. Кобозевым и Е. Н. Ереминым была создана теория кинетики химических реакций в электрических разрядах. По аналогии с законом Вант-Гоффа для фотохимических реакций ими был сформулирован основной принцип кинетики реакций в электрических разрядах, согласно которому «скорость химической реакции в данном виде разряда пропорциональна мощности разряда».

В соответствии с этой теорией к реакциям в разрядах применимы законы обычной кинетики с заменой в кинетических уравнениях времени t на фактор удельной энергии u/v (u — активная мощность разряда, v — объемная скорость потока газа).

Фактор удельной энергии отражает две особенности реакций в разрядах: а) пропорциональность констант скорости удельной (на единицу объема реакционной зоны) мощности разряда; б) специфику реакций в потоке газа, когда из-за неопределенности фактического объема реакционной зоны время реакции заменяется на отношение объема реактора к объемной скорости потока газа. Эти положения ограничены, однако в основных чертах они удовлетворительно согласуются с наблюдающимися в опытах зависимостями.

Рассмотрим в качестве примера обратимую реакцию первого порядка, наиболее часто встречающуюся среди реакций в разрядах (синтезы O_3 , NO , CO_2 и т. п.). Кинетическое уравнение реакции запишем в виде

$$\frac{dx}{dt} = k_0''(a-x) - k_1''x. \quad (24.10)$$

где a — начальная концентрация исходного вещества; x — концентрация продукта реакции в момент времени t . Упростим это уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k_0' - k_1'x. \quad (24.11)$$

где $k_0' = k_0''a$ и $k_1' = k_0'' + k_1''$. В таком виде оно может соответствовать также нулевому порядку прямой реакции и первому порядку обратной реакции. После интегрирования уравнения (24.11) получаем

$$x = \frac{k_0'}{k_1'}(1 - e^{-k_1't}). \quad (24.12)$$

Если имеет место идеальное вытеснение, то время в уравнении (24.12) можно заменить на отношение объема реактора V к объемной скорости потока v . Кроме того, полагая k_1' пропорциональной удельной мощности разряда i/V , находим

$$k_1't = k_1' \frac{V}{v} = k_1' \frac{u}{V} \frac{V}{v} = k_1' \frac{u}{v} \quad (24.13)$$

и соответственно

$$x = x_{\text{стан}} \left[1 - \exp\left(-k_1' \frac{u}{v}\right) \right]. \quad (24.14)$$

Это и есть уравнение Васильева—Кобозева—Еремина. Заметим, что

$$x_{\text{стан}} = \frac{k_0'}{k_1'} = \frac{k_0}{k_1} \quad (24.14a)$$

не зависит от мощности, так как обе константы скорости k_0' и k_1' пропорциональны удельной мощности.

Если рассматривать не идеальное вытеснение, а идеальное перемешивание, то, как показал Ю. В. Филиппов, нельзя прибегать к простой замене времени в кинетических уравнениях на отношение объема реактора к объемной скорости потока, а надо исследовать другие формы решения.

Второй особенностью кинетики реакций в разрядах, не учитываемой введением фактора удельной энергии в кинетические уравнения, является термическое влияние мощности на скорость разложения нестойких продуктов. В этом случае кинетика реакций в разрядах не будет однозначно определяться отношением мощности к объемной скорости потока, но будет зависеть также от абсолютной величины мощности.

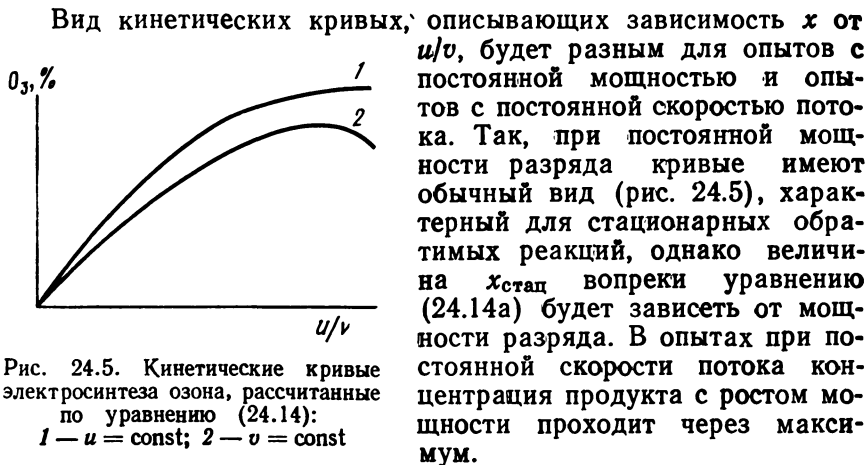


Рис. 24.5. Кинетические кривые электросинтеза озона, рассчитанные по уравнению (24.14):
1 — $u = \text{const}$; 2 — $v = \text{const}$

Вид кинетических кривых, описывающих зависимость x от u/v , будет разным для опытов с постоянной мощностью и опытов с постоянной скоростью потока. Так, при постоянной мощности разряда кривые имеют обычный вид (рис. 24.5), характерный для стационарных обратимых реакций, однако величина $x_{\text{стац}}$ вопреки уравнению (24.14а) будет зависеть от мощности разряда. В опытах при постоянной скорости потока концентрация продукта с ростом мощности проходит через максимум.

§ 6. Энергетическая эффективность химического действия разряда

Так как константы скорости входят сомножителями с удельной энергией в безразмерные показатели степени уравнения (24.14), то размерность их будет обратна размерности u/v , т. е. существенно отлична от размерности констант скорости в термических процессах. Так, если u/v выражено в Вт·ч/л газа, приведенного к нормальным условиям, то размерность k_1 будет в л/Вт·ч.

К выяснению физического смысла констант скорости реакций в разрядах можно подойти следующим образом. Разложив $(1 - e^{-k_1 u/v})$ в уравнении (24.14) по степеням u/v , получим

$$1 - e^{-k_1 u/v} = k_1 u/v - \frac{k_1^2 (u/v)^2}{1 \cdot 2} + \frac{k_1^3 (u/v)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} - \dots \quad (24.15)$$

Если u/v мало, например, опыты проведены при больших скоростях потока, то можно пренебречь всеми членами разложения, кроме первого. Тогда из уравнений (24.14) и (24.15) находим

$$x = \frac{k_0}{k_1} k_1 \frac{u}{v} = k_0 \frac{u}{v} \quad (24.16)$$

или

$$k_0 = xv/u.$$

Здесь xv — произведение объемной скорости потока исходного газа (например, кислорода при синтезе озона) в л/ч на степень его превращения в продукт реакции (в озон). Это есть нечто иное, как общее количество исходного газа, прореагировавшего в разряде в течение 1 часа при мощности разряда, равной u Вт.

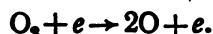
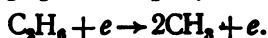
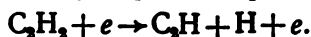
В соответствии с этим k_0 представляет собой количество исходного газа в литрах, превращающегося в расчете на единицу энергии (1 Вт·ч) при малых значениях u/v .

Аналогичным образом можно показать, что величина k_1 представляет количество продукта реакции (например, озона) в литрах, разлагающегося при малых значениях удельной энергии в расчете на единицу энергии.

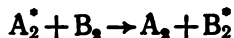
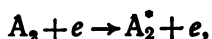
Поскольку обсуждаемые константы скорости характеризуют способность разряда производить на единицу затраченной энергии то или иное химическое превращение, было предложено называть их *энергетической эффективностью химического действия разряда*. В частности, для синтеза озона было найдено, что $k_0 \approx 0,06$ и $k_1 \approx 1,0$ л/Вт·ч.

§ 7. Теория «энергетического катализа»

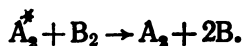
Наиболее медленными процессами, определяющими скорость реакций в разрядах при низких давлениях, считаются реакции диссоциации молекул при электронном ударе типа



Однако это не единственно возможный механизм активации молекул электронами. С повышением давления более вероятными становятся столкновения электронно-возбужденных молекул с нормальными, сопровождающиеся передачей энергии и образованием колебательно-возбужденных молекул или их диссоциацией. Механизм таких процессов можно представить следующим образом:



или

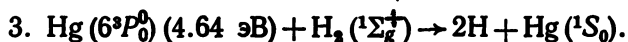
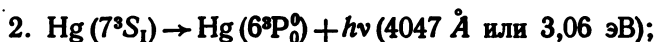
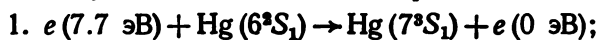


Приведенная схема представляет основу «энергетического катализа» в разряде, предложенного для объяснения механизма активации Н. И. Кобозевым, С. С. Васильевым и Е. Н. Ереминым в 1937 г. В качестве примеров энергетического катализа обычно приводятся реакции диссоциации молекул NH_3 , H_2 в присутствии паров ртути (подобные реакции фотосенсибилизации), реакции диссоциации молекул O_2 в присутствии аргона, синтез NH_3 в присутствии паров ртути, цинка или кадмия, синтез перекиси водорода в присутствии небольших добавок аргона или водяных паров и многие другие реакции.

Основное требование к энергетическому катализу — наличие у атомов или молекул метастабильных (долгоживущих) состояний, уровни электронного возбуждения которых несколько превышали бы энергию диссоциации (или высших колебательных уровней) реагирующих молекул.

В соответствии с рассмотренной теорией «энергетические катализаторы» непосредственно в реакции не участвуют, а служат лишь передатчиками энергии от электронов плазмы разряда к активируемым молекулам, облегчая, таким образом, появление активных состояний (атомов, радикалов или колебательно-возбужденных молекул и радикалов).

Так, в отсутствие паров ртути диссоциация молекул водорода заметна лишь при энергии электронов не менее 11,4 эВ, а в присутствии паров ртути — уже при энергии в 7,7 эВ. Это объясняется следующим механизмом энергетического катализа:



Образовавшийся во второй стадии метастабильный атом ртути в состоянии $6^3P_0^0$ и имеющий энергию возбуждения 4,64 эВ, в третьей стадии затрачивает свою энергию на диссоциацию молекулы водорода.

Этот механизм напоминает до некоторой степени механизм фотосенсибилизации Франка—Карио. Однако оба этих механизма отличаются от обычного катализа тем, что требуют для своего осуществления гораздо большей затраты энергии. В то же время они позволяют получать значительно более высокие стационарные концентрации продуктов реакции (например, озона), зачастую просто недостижимые при термическом проведении реакций в аналогичных условиях (давление, молекулярная температура, состав исходной смеси).

В заключение, на примере ионизации молекулярного водорода (с учетом его диссоциации), рассмотрим, как решаются сложные системы нелинейных кинетических уравнений отдельных элементарных процессов в однородной квазистационарной плазме.

§ 8. Кинетика ионизации молекулярного водорода в плазме импульсного разряда

В отличие от многочисленных работ по ионизации водорода в низкотемпературной плазме ($T_e < 10^4 \text{ K}$), в которых исследуется атомная водородная плазма, рассмотрим кинетику ионизации молекулы H_2 (с учетом ее диссоциации).

В качестве параметров для расчетов выберем значения $T_{e,0}$, ρ_0 и α_0 (начальная степень ионизации), типичные для им-

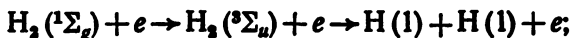
пульсного разряда: $T_{e,0} = 1,3, 1,5$ и $2,0$ эВ; $\alpha_0 = 0,001$ и $0,01$; $p_0 = 0,0001, 0,001, 0,01, 0,1$ и 1 атм при 273 К.

Анализ возможных элементарных процессов в водородной плазме начнем с рассмотрения реакций с участием молекулярных частиц. Число таких процессов достаточно велико, их константы скорости сильно различаются по величине, а некоторые из них пренебрежимо малы в выбранных условиях.

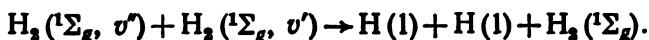
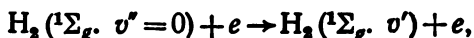
Перечислим наиболее важные процессы с участием молекулярных частиц, имеющие место в высокоионизованной низкотемпературной водородной плазме (согласно данным Г. В. Дравина).

1. Диссоциация. Возможны два различных механизма:

а) через первое отталкивательное состояние



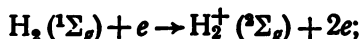
б) при столкновении двух молекул в возбужденных колебательных состояниях



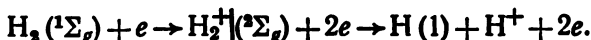
Здесь символом $H(1)$ обозначаются атомы водорода в основном электронном состоянии.

2. Образование ион-электронных пар:

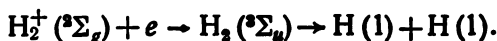
а) путем прямой ионизации основного электронного состояния



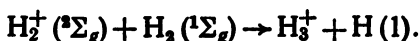
б) в двухступенчатом процессе



3. Диссоциативная рекомбинация:

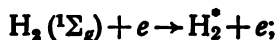


4. Образование иона H_3^+ :



5. Образование возбужденных молекул:

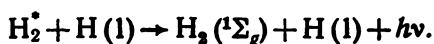
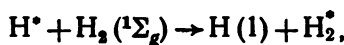
а) прямое возбуждение при электронных столкновениях



б) передача возбуждения через атом-молекулярные столкновения



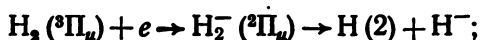
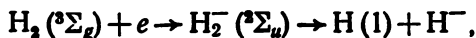
6. Распад возбужденных атомов и молекул при столкновениях с атомами или молекулами в основном состоянии или при испускании кванта:



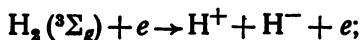
7. Рекомбинация ионов H_2^+ и H^+ . Этот процесс в основном происходит на стенках реактора.

8. Образование иона H^- :

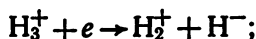
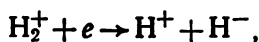
а) диссоциативное прилипание электрона



б) полярная диссоциация



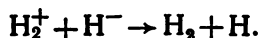
в) диссоциативная рекомбинация



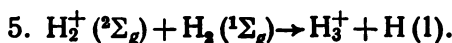
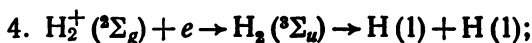
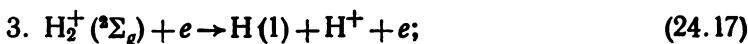
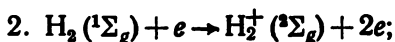
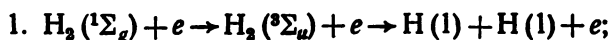
г) столкновительное «отлипание» электрона



д) нейтрализация

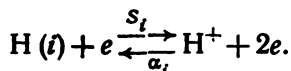


Как было установлено в результате предварительных расчетов, образование иона H^- в области выбранных значений T_e и p_0 несущественно. Поэтому после тщательного анализа значений констант скорости оставшихся процессов (бимолекулярных, по существу) для выбранных условий остановимся на следующих реакциях молекулярного водорода:

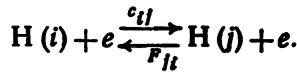


Рассмотрим теперь процессы, приводящие к изменению населенностей основного и возбужденного уровней атома водорода (согласно данным М. Капителли с сотр.).

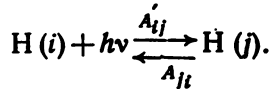
1. Ударная ионизация атомов и тройная рекомбинация ионов:



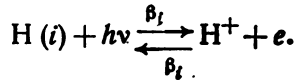
2. Ударное возбуждение и девозбуждение атомов:



3. Фотовозбуждение и спонтанное девозбуждение атомов:



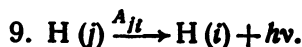
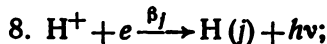
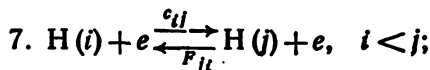
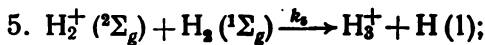
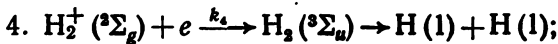
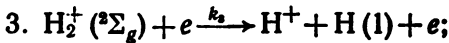
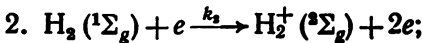
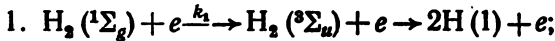
4. Фотоионизация и излучательная рекомбинация:



Здесь $H(i)$ — атомы водорода в i -м энергетическом состоянии, над стрелками указаны обозначения соответствующих констант скорости.

Поскольку мы рассматриваем случай оптически тонкой плазмы, а процесс фотовозбуждения эквивалентен проблеме реабсорбции линий, то его учитывать не будем. Процесс фотоионизации соответствует поглощению света и зависит от геометрических размеров плазмы. Оценка поглощения показала, что даже если излучение пересекает плазму по самому длинному пути, пропускаемость оптически тонкой плазмы составляет $\sim 93\%$, т. е. фотоионизация пренебрежимо мала.

Поэтому для экспериментальных условий импульсного разряда можно практически пренебречь двумя процессами: фотоионизацией и фотовозбуждением. Ниже представлена полная кинетическая схема ионизации водорода в импульсном разряде.



Значения констант скорости $k_1—k_5$ для исследуемых температур приводятся в работах М. Капителли с сотрудниками. Величины S_i и β_j рассчитывались по полуэмпирическим формулам, взятым из работы Г. В. Дравина и Ф. Эмарда; α_i рассчитывается в соответствии с принципом детального равновесия:

$$K_i(T_e) = S_i/\alpha_i, \quad (24.19)$$

где $K_i(T_e)$ — константа равновесия для i -го уровня при температуре T_e ; ее вид известен (см., например, книгу Я. Б. Зельдовича и Ю. П. Райзера «Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений», 1966). Коэффициенты c_{ij} и F_{ji} также были рассчитаны по эмпирическим формулам, взятым из книги Л. А. Вайнштейна, И. И. Собельмана и Е. А. Юкова «Сечения возбуждения атомов и ионов электронами» (1973). Наконец, коэффициенты A_{ji} взяты из книги К. У. Аллена «Астрофизические величины» (1977).

Предложенная И. А. Семнохиным и Л. Р. Парбузиной кинетическая модель дает обоснованное приближение, достаточно хорошо отражающее реальную ситуацию в плазме импульсного разряда в среде молекулярных газов.

Обозначим через n_{H} , $n_{\text{H}_2^+}$, n_{H^+} и n_e концентрации соответствующих компонентов плазмы, через n_i — концентрацию атомов водорода на i -м электронном уровне, через t — время в секундах. Тогда система дифференциальных уравнений, соответствующая кинетической схеме, будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} &= -(k_1 + k_2) n_{\text{H}_2} n_e - k_5 n_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2^+}; \\ \frac{dn_{\text{H}_2^+}}{dt} &= -(k_3 + k_4) n_{\text{H}_2^+} n_e - k_5 n_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2^+} + k_2 n_{\text{H}_2} n_e; \\ \frac{dn_{\text{H}^+}}{dt} &= k_3 n_{\text{H}_2^+} n_e + \sum_{i=1}^{\infty} S_i n_i n_e - \left[\sum_{i=1}^{\infty} (\beta_i + \alpha_i n_e) \right] n_{\text{H}^+} n_e; \\ \frac{dn_1}{dt} &= 2k_1 n_{\text{H}_2} n_e + (k_3 + 2k_4) n_{\text{H}_2^+} n_e + k_5 n_{\text{H}_2^+} n_{\text{H}_2} + \quad (24.20) \\ &+ \sum_{k=2}^{\infty} A_{k1} n_k + \left\{ \sum_{k=2}^{\infty} F_{k1} n_k + (\beta_1 - \alpha_1 n_e) n_{\text{H}^+} - \left(S_1 + \sum_{k=1}^{\infty} c_{1k} \right) n_1 \right\}; \\ \frac{dn_j}{dt} &= \left\{ \sum_{i=1}^{j-1} c_{ij} n_i + \sum_{k=j+1}^{\infty} F_{kj} n_k + (\beta_j + \alpha_j n_e) n_{\text{H}^+} - \right. \\ &\left. - \left(\sum_{k=j+1}^{\infty} c_{kj} + \sum_{i=1}^{j-1} F_{ji} + S_i \right) n_j \right\} + \sum_{k=j+1}^{\infty} A_{kj} n_k - \sum_{i=1}^{j-1} A_{ji} n_i, \end{aligned}$$

Для решения этой системы уравнений удобно перейти к другим переменным, поэтому разделим концентрации всех компонентов на начальное число атомов в системе, т. е. на $N_0=2[\text{H}_2]_0$. Тогда относительные концентрации будут безразмерными и будут изменяться от 0 до 1. После такого преобразования получим приведенное время $\tau=tN_0(\text{см}^{-3}\cdot\text{с})$. Новые обозначения приобретут вид

$$x_1 = n_{\text{H}_1}/N_0; \quad x_2 = n_{\text{H}_2}/N_0; \quad x_3 = n_{\text{H}^+}/N_0; \quad x_e = n_e/N_0; \quad u_i = n_i/N_0. \quad (24.21)$$

Представим группу уравнений заселения отдельных уровней в более удобной форме:

$$\frac{du_j}{d\tau} = \sum_{i=1}^{\infty} a_{ij}u_i + \delta_j. \quad (24.22)$$

Здесь a_{ij} — столкновительно-излучательные частоты реакций; δ_i — скорость рекомбинации на уровень j :

$$\begin{aligned} a_{ij} &= c_{ij}x_e, \quad i < j; \\ a_{ij} &= A_{ij} + F_{ij}, \quad i > j; \\ a_{ii} &= -\left(\sum_{h < i} a_{hi} + \sum_{k > i} a_{ki} + S_i n_e\right); \\ \delta_j &= (\beta_j + \alpha_j x_e N_0) x_2 x_e. \end{aligned} \quad (24.23)$$

Окончательно система (24.20) сведется к виду

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -(k_1 + k_2) x_1 x_e - k_3 x_1 x_2, \\ \dot{x}_2 &= -(k_3 + k_4) x_2 x_e - k_5 x_1 x_2 + k_2 x_1 x_e, \\ \dot{x}_3 &= k_3 x_2 x_e + \sum_{i=1}^{\infty} S_i u_i x_e - \sum_{i=1}^{\infty} (\beta_i + \alpha_i x_e N_0) x_2 x_e, \\ \dot{u}_1 &= 2k_1 x_1 x_e + (k_3 + 2k_4) x_2 x_e + k_5 x_1 x_2 + \sum_{i=1}^{\infty} a_{i1} u_i + \delta_1, \\ \dot{u}_j &= \sum_{i=1}^{\infty} a_{ij} u_i + \delta_j, \\ \dot{x}_e &= \dot{x}_2 + \dot{x}_3. \end{aligned} \quad (24.24)$$

Обозначая через α_0 начальную степень ионизации, получим следующие граничные условия для системы (24.24):

$$\text{при } \tau=0 \quad x_1^0 = (1-\alpha_0)/2, \quad x_2^0 = x_3^0 = \alpha_0. \quad (24.25)$$

Численные расчеты с использованием алгоритма Гира проведены для электронных температур T_e : 1,3; 1,5 и 2,0 эВ, начальное давление водорода варьировалось от 10^{-4} до 1 атм, начальная степень ионизации α_0 — от 10^{-3} до 10^{-2} . Эти условия

приблизительно соответствуют импульсному разряду с квази-прямоугольной формой токового импульса.

На рис. 24.6 изображены типичные кинетические кривые ио-

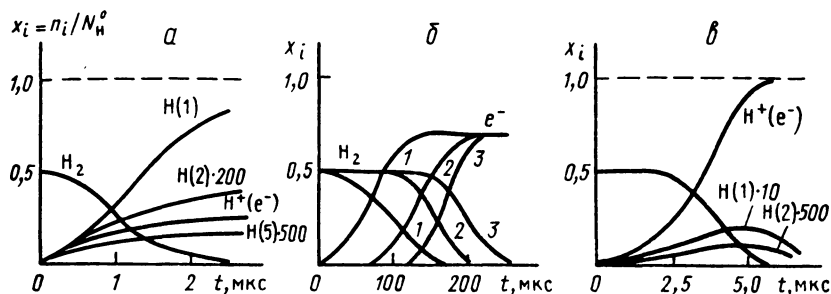


Рис. 24.6. Кинетические кривые ионизации молекулярного водорода: *а* — $T_e = 1,3$ эВ, $p_0 = 0,1$ атм, $\alpha_0 = 1\%$; *б* — $T_e = 1,3$ эВ, $p_0 = 0,001$ атм при разных значениях α_0 (1 — 1%, 2 — 0,1%, 3 — 0,05%); *в* — $T_e = 2,0$ эВ, $p_0 = 0,001$ атм, $\alpha_0 = 1\%$

низации молекулярного водорода. Как видно из рисунка, поведение компонент плазмы сложным образом зависит от трех основных параметров: начальной степени ионизации α_0 , температуры T_e и начальной плотности частиц (давления водорода p_0).

Так, при увеличении температуры электронов T_e все процессы значительно ускоряются (ср. рис. 24.6, *б* и *в*). Кроме того, при $p = \text{const}$ происходит увеличение предельных значений $x_{H^+}(x_e)$: при изменении T_e от 1,3 до 2,0 эВ ($p_0 = 1$ атм) x_{H^+} возрастает на порядок.

При $T_e = \text{const}$ уменьшение давления (p_0) приводит к возрастанию $x_{H^+}(x_e)$, так что при $T_e = 2,0$ эВ и $p_0 < 0,01$ атм $x_{H^+} \sim 1$. Относительная концентрация атомов водорода в основном состоянии уменьшается при понижении p_0 (см. рис. 24.6, *а* и *в*). Аналогично меняется и населенность возбужденных уровней атомов водорода.

При повышении степени ионизации и понижении давления на кривых $H_i(t)$ появляются максимумы (см. рис. 24.6, *в*). Это связано прежде всего с сильным уменьшением вклада рекомбинационных процессов.

Глава 25

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 1. Введение

Радиационно-химическими называют реакции, происходящие под действием излучений высоких энергий. Если фотохимия рассматривает превращение вещества, подвергающегося

воздействию фотонов с энергиями, не превышающими 10 эВ, то в радиационной химии исследуются реакции под воздействием излучений или частиц с энергиями 10^2 — 10^7 эВ. К числу таких частиц относятся γ -кванты, быстрые электроны, быстрые ядра, α -частицы, осколки деления ядер и нейтроны.

При взаимодействии излучения с веществом наблюдаются как ядерные, так и химические реакции. Для изучения кинетики последних необходима информация о частицах, которые при взаимодействии с молекулами могут порождать активные частицы, ведущие последующие химические процессы. Такими частицами в радиационной химии являются быстрые электроны и быстрые ядра независимо от того, образуются они в первичных или вторичных процессах.

Первичные электроны получают при взаимодействии γ -квантов (0,1—10 МэВ) с молекулами или поглощаются веществом в виде β -излучения (10^{-2} —1 МэВ), вторичные электроны получают в результате ионизации атомов или молекул под действием быстрых электронов или ядер.

Электроны широко распределены по энергиям — от величин, меньших ионизационных потенциалов, до энергий исходных частиц. Быстрая частица или γ -квант с энергией ~ 1 МэВ образуют 10^4 — 10^5 электронов, из которых более 30% имеют энергию, превосходящую энергию ионизации. Большая часть вторичных электронов при столкновении с молекулами переводит их в электронно-возбужденное состояние. Дальнейшее превращение таких молекул и определяет течение химической реакции. Таким образом, радиационно-химические реакции обусловлены в основном взаимодействием вторичных электронов с молекулами.

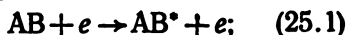
В отличие от фотохимических реакций в радиационной химии в связи с высокими энергиями воздействующих на вещество излучений и частиц нарушаются квантовые запреты. Частицы или кванты, участвующие в первичных процессах, порождают цепи последовательных превращений, в которых образуются вторичные частицы или кванты с меньшей энергией. С этой точки зрения вторичные процессы принципиально не отличаются от первичных.

§ 2. Первичные процессы радиационно-химических реакций

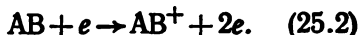
Энергия электронов, возникающих при радиационном воздействии на вещество, может принимать значения от величин, меньших ионизационных потенциалов, до энергии первичных частиц. В результате неупругого соударения с молекулой электрон может вызвать как процессы, обычные для фотохимии (возбуждение и диссоциацию молекул), так и процессы ионизаций и диссоциативной ионизации. При этом квантовые запреты не соблюдаются. Прямое возбуждение колебательных и враща-

тельных уровней при взаимодействии быстрых электронов с молекулами маловероятно.

Преобразование молекул в результате соударения с электроном проще всего рассматривать на примере двухатомной молекулы (рис. 25.1). Молекула АВ, находящаяся в основном электронном состоянии, в зависимости от энергии электрона при столкновении может совершить переход 1→2 или 1→3. В первом случае она перейдет в электронно-возбужденное состояние АВ*:



во втором — ионизуется:



Вероятность перехода зависит от межъядерного расстояния r . Потенциальные кривые для АВ и АВ⁺ смещены вправо по сравнению с кривой для основного состояния АВ. Энергии диссоциации этих частиц меньше энергии диссоциации основного состояния. Если переход совершается при расстояниях r , меньших или близких к r_e , то продуктами превращения будут атомы А и В для молекулы АВ* и атом А и ион В⁺ — для молекулярного иона АВ⁺.

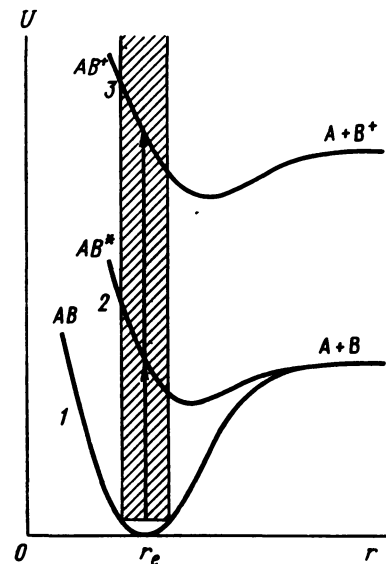
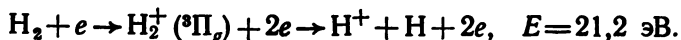
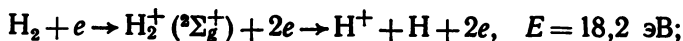
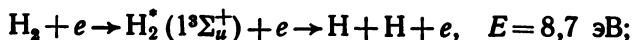


Рис. 25.1. Схема первичных превращений двухатомной молекулы при соударении с электронами

На рис. 25.2 представлены потенциальные кривые молекулы водорода и иона Н₂⁺. Взаимное расположение и конфигурация кривых показывают, что при подходящих значениях энергий электронов (минимальное значение энергии, необходимой для перехода на самую верхнюю кривую, равно 21,2 эВ) наиболее вероятными процессами, приводящими к образованию атомов водорода и протонов, являются следующие:



Образование пары ионов Н⁺ и Н⁻ при переходе из основного состояния молекулы Н₂ маловероятно.

Более сложны для теоретического описания столкновения электронов со сложными молекулами. Поэтому большое значение имеют эмпирические закономерности. Так, если для электронов с небольшими энергиями структурные и энергетические

характеристики молекул существенно сказываются на величинах сечений процессов, то для больших энергий электронов эти различия стираются. При энергиях электронов больше 5 кэВ сечения ионизации двух- и трехатомных газов, отнесенные к числу электронов в молекуле, различаются не более чем на 30%.

Это дает основание для вывода о том, что при больших скоростях электронов вероятность ионизации пропорциональна числу электронов в молекуле. Однако значительный разброс экспериментальных данных говорит об определенном влиянии структурных факторов в этом случае.

При ионизации больших молекул наблюдается расщепление их на различные заряженные и незаряженные фрагменты. Так, при бомбардировке метана электронами с энергией 60 эВ образуются ионы CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ и H^+ .

Вместе с тем надо отметить преобладание термодинамически более выгодных путей. Это проявляется и в том, что в некоторых случаях продукты превращения не могут получаться без перераспределения связей. Аналогичные закономерности наблюдаются и в результате бомбардировки вещества тяжелыми частицами (протонами, α -частицами и т. п.).

Другим распространенным типом первичных процессов является образование отрицательных ионов элементов, обладающих средством I к электрону, которое, например, для галогенов превосходит энергию диссоциации соответствующих молекул:

$$D_e(\text{Cl}_2) = 239,20 \text{ кДж/моль}, I(\text{Cl}) = 348,74 \text{ кДж/моль};$$

$$D_e(\text{Br}_2) = 190,08 \text{ кДж/моль}, I(\text{Br}) = 324,72 \text{ кДж/моль};$$

$$D_e(\text{I}_2) = 148,82 \text{ кДж/моль}, I(\text{I}) = 295,60 \text{ кДж/моль}.$$

Возникновение отрицательных ионов при соударении молекул с электронами связано с процессами типа

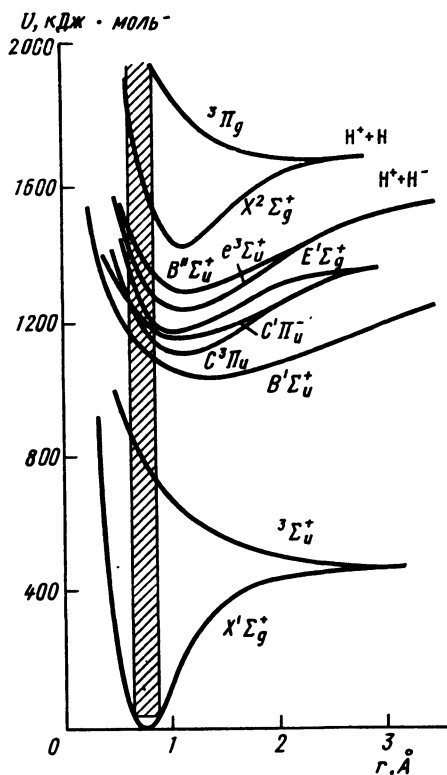


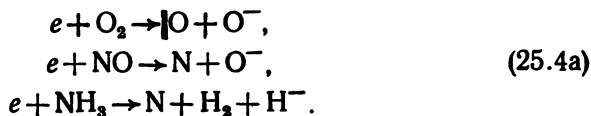
Рис. 25.2. Возможные превращения молекулы водорода при электронном ударе



или для галогеноводородов



Образование отрицательных ионов наблюдается и для других молекул, например:



Фосфин PH_3 при соударении с электронами различных энергий дает ионы H^- , PH_2^- , PH^- , P_2^- .

§ 3. Вторичные процессы

Высокая концентрация незаряженных активных частиц — свободных атомов или радикалов, образующихся при соударениях молекул с электронами, обладающими энергиями ниже потенциалов ионизации, объясняет высокий удельный вес вторичных процессов, наблюдающихся и при фотохимических реакциях, а также — возможность образования продуктов реакции по радикальному и цепному механизмам.

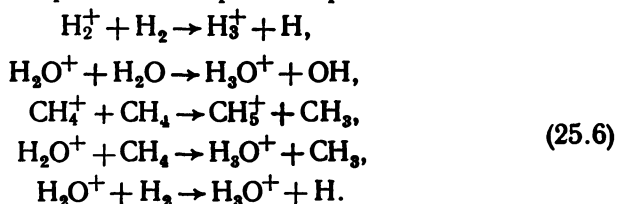
Специфическими для радиационно-химических реакций являются ионно-молекулярные реакции. Косвенными доказательствами их протекания являются такие факты, как влияние электрического поля на скорость реакций, соответствие потенциалов появления ионов и критических потенциалов начала реакций под действием медленных электронов.

Прямым методом исследования ионно-молекулярных реакций является масс-спектрометрический метод. Подход к изучению кинетики таких реакций дает теория столкновений. Константа скорости реакции равна

$$k = \int v \sigma(v) f_1(v_1) f_2(v_2) dv_1 dv_2, \quad (25.5)$$

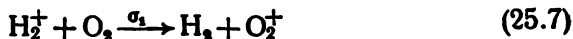
где v — абсолютная величина относительной скорости сталкивающихся частиц; $f_i(v_i)$ — функция распределения; f_1 относится к ионам, f_2 — к молекулам.

Зная распределение молекул (например, считая его равновесным) и изменяя функцию распределения ионов по скоростям, по изменению скорости реакции можно вычислить ее сечение. В качестве примеров можно привести реакции



Эффективные сечения этих реакций близки к газокинетическим, константа скорости пропорциональна абсолютной величине относительной скорости сталкивающихся частиц, т. е. пропорциональна $T^{1/2}$, их энергии активации близки к нулю. Реакции обычно экзотермичны и продукты распада могут находиться в возбужденных состояниях.

Для ионно-молекулярных реакций конкурирующими являются реакции ионной перезарядки. Например, реакция

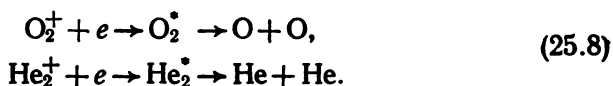


конкурирует с реакцией



Сечения этих реакций, являющиеся одними из основных параметров скоростей, по-разному зависят от кинетической энергии сталкивающихся частиц. Так, если сечение резонансной перезарядки σ_1 с ростом относительной скорости уменьшается слабо, то сечение ионно-молекулярной реакции σ_2 резко падает после того, как энергия относительного движения начинает превосходить энергию связи переходного состояния. При увеличении энергии ионов H_2^+ от 2 до 10 эВ отношение σ_1/σ_2 изменяется от 2 до 10.

Типичными для радиационно-химических реакций являются и процессы рекомбинации заряженных частиц. В случае бимолекулярного механизма рекомбинации энергия образующейся квазимолекулы близка или превосходит значение потенциала ионизации, которое в свою очередь превосходит в несколько раз энергию связи. Этим объясняется диссоциативный характер рекомбинации, например:



Избыточная энергия может проявляться как в энергиях возбуждения образующихся частиц, так и в высоких энергиях их поступательного движения.

§ 4. Особенности кинетики радиационно-химических реакций

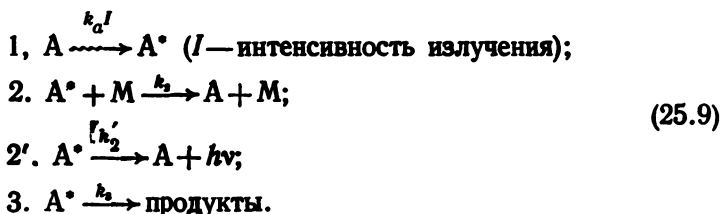
В начале главы отмечалось, что частицами, ответственными за генерацию активных частиц, ведущих последующие химические процессы, являются быстрые электроны и быстрые ядра. Сечения процессов ионизации и возбуждения ударом быстрых электронов слабо зависят от температуры газа, вследствие чего нельзя говорить о строгой температурной зависимости скоростей радиационно-химических реакций. Поэтому основным кинетическим параметром, характеризующим скорость химичес-

кого превращения, является *энергетический выход радиационно-химической реакции* G — число превратившихся молекул, приходящееся на 100 эВ поглощенной энергии. Эта величина напоминает упоминавшуюся ранее (гл. 24, § 6) энергетическую эффективность химического действия разряда.

В первом приближении скорости радиационно-химических реакций пропорциональны мощности дозы излучения I ($\text{эВ} \times \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), причем коэффициенты пропорциональности для разных реакций меняются в пределах одного порядка, что позволяет довольно легко оценить величину скорости реакции.

С другой стороны, обилие активных частиц по сравнению с термическими или фотохимическими реакциями далеко не всегда позволяет предсказать возможные продукты реакции. Однако в ряде случаев возможно проследить простейшие маршруты реакции, начинающиеся с образования активной частицы (возбужденной молекулы, иона и т. п.) в результате радиационно-химической активации. Рассмотрение таких случаев полезно с точки зрения выяснения их кинетических особенностей.

Мономолекулярные превращения радиационно-активированных молекул широко распространены. Запишем схему, аналогичную схеме Линдемана (см. гл. 10, § 2):



Уравнение (2), где M — некоторая частица (молекула исходного вещества, продукта реакции, разбавителя), описывает столкновительную дезактивацию, а уравнение (2') — излучательную дезактивацию. Активные частицы не различаются: A^* может быть возбужденной молекулой или ионом.

Применяя принцип стационарных концентраций к $[A^*]$, получим

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a I [A] - k_2 [A^*][M] - k_2' [A^*] - k_3 [A^*] = 0,$$

откуда

$$[A^*] = \frac{k_a I [A]}{k_2 [M] + k_2' + k_3}, \quad w = \frac{k_a k_2 I [A]}{k_2 [M] + k_2' + k_3}.
 \tag{25.10}$$

При давлениях, превосходящих критическое,

$$k_2 [M] \gg k_2' + k_3 \quad \text{и} \quad w = \frac{k_a k_2 I [A]}{k_2 [M]},
 \tag{25.11}$$

т. е. порядок реакции близок к нулевому.

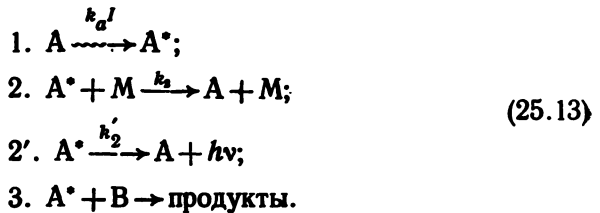
При достаточно низких давлениях, когда

$$k_3 [M] \ll k_2' + k_3, \quad w = \frac{k_0 k_a I [A]}{k_2' + k_3}, \quad (25.12)$$

т. е. реакция идет по первому порядку.

Таким образом, в отличие от термических мономолекулярных реакций, порядок радиационно-химических мономолекулярных реакций изменяется от нуля до единицы. В некоторых случаях скорость активации реакции (1) может и не зависеть от концентрации (высокие давления и короткопробежные частицы, например α -частицы, дейтоны), а скорость реакции может уменьшаться с ростом давления.

Проведем аналогичное рассмотрение бимолекулярных реакций. Активные частицы также образуются только при первичных процессах и неразличимы:



Если $[A^*]$ стационарна ($d[A^*]/dt=0$), то

$$[A^*] = \frac{k_a I [A]}{k_2 [M] + k_2' + k_3 [B]}$$

и

$$w = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_0 k_a I [A] [B]}{k_2 [M] + k_2' + k_3 [B]}. \quad (25.14)$$

В этом случае порядок реакции в зависимости от давления может меняться от первого (при высоких давлениях) до второго (при низких давлениях). Если же скорость активации не зависит от концентрации исходного вещества ($w_1 = k_a I$), порядок реакции будет изменяться от нулевого до первого.

Рассмотренные схемы носят приближенный характер. В реальных процессах образование активных частиц идет и во вторичных процессах; каждый первичный акт порождает цепь превращений, в которых образуются активные частицы различных типов. Вследствие этого механизмы радиационно-химических реакций сложны. Наблюдаемые в экспериментах константы скорости представляют собой эффективные константы.

Сложность механизма накладывает свой отпечаток на температурные зависимости скоростей радиационно-химических реакций. Системы, в которых химические процессы происходят под действием излучений высоких энергий, вообще говоря, термически неравновесны, что исключает строгое применение по-

нения энергии активации. Получаемые в опытах эффективные энергии активации не превышают обычно 40 кДж/моль. Это можно объяснить тем, что продукты образуются в результате реакций атомов и радикалов с молекулами и ионно-молекулярных реакций, которые имеют невысокие энергетические барьеры.

§ 5. Примеры некоторых радиационно-химических реакций в газовой фазе

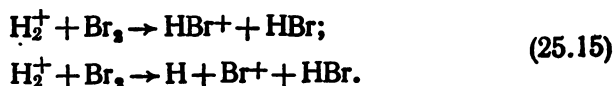
Хотя в общем случае процессы активации под действием излучений включают в себя как процессы ионизации, так и процессы возбуждения, в отдельных случаях можно выделить реакции, кинетика которых определяется в основном одним из этих процессов.

Ионизация, как основной тип активации, наблюдается в реакциях, характеризующихся высокими энергетическими барьерами. Образование ионов дает возможность протекания ионно-молекулярных реакций с низкими энергиями активации.

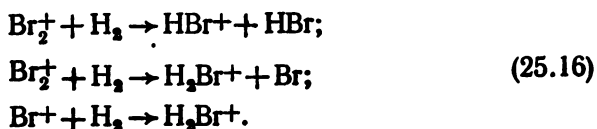
В случае, когда преобладающей формой активации является возбуждение, кинетика и механизм процесса в принципе не отличаются от таковых для фотохимических реакций.

В качестве примера реакций с преобладанием ионной формы активации можно указать на реакцию окисления азота. Критические потенциалы начала реакции и ее ускорения при облучении смеси N_2 и O_2 медленными электронами оказались соответственно равны 17 и 24 эВ. Эти величины близки к значениям потенциалов появления ионов N_2^+ ; и N^+ (16,7 и 24,3 эВ соответственно).

Другим примером является реакция $H_2 + Br_2$ под действием α -частиц. Облучение водорода α -частицами приводит к образованию молекулярных ионов H_2^+ , которые могут вступать в реакцию с молекулами брома:



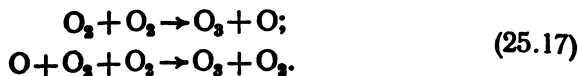
Под действием α -частиц происходят и реакции образования ионов Br_2^+ и Br^+ , которые могут вступать в реакции



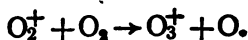
Таким образом, молекула HBr может образовываться в результате ионно-молекулярных реакций типа (25.15) и (25.16).

Реакция синтеза озона, напротив, является реакцией с преобладанием активационных процессов возбуждения.образова-

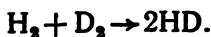
ние озона при активации электронным ударом начинается при потенциалах, меньших ионизационного потенциала молекулы O_2 . Основными процессами при радиационно-химическом синтезе озона являются



Атомы O могут образовываться также при диссоциации молекул O_2 в первичных актах или в ионно-молекулярной реакции



Радиационно-химические процессы инициируют многие цепные реакции. В качестве примера можно привести реакцию дейтеро-водородного обмена:



Энергетический выход этой реакции, идущей под действием α -излучения, имеет при температуре 293 К порядок величины 10^4 молекул на 100 эВ. В отсутствие излучения реакция идет с измеримой скоростью лишь при температурах выше 750 К.

Рекомендуемая литература

- Бенсон С. Основы химической кинетики. М., 1964.
Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М., 1977.
Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., 1958.
Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М., 1985.
Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1986.
Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984.

Дополнительная литература

Раздел I

- Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.; Л., 1949.
Химическая кинетика и цепные реакции/Под ред. В. Н. Кондратьева. М., 1966.

Раздел II

- Белл Р. Протоны в химии. М., 1977.
Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
Итоги науки и техники. Сер. «Кинетика и катализ». Т. 24. М., 1991.
Итоги науки и техники. Сер. «Химия твердого тела». Т. 3. М., 1985.
Кинетические процессы в газах и плазме/Под ред. А. Хохштира. М., 1972.
Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические превращения в газах. М., 1981.
Матвеев А. Н. Молекулярная физика. М., 1981.
Меландер Л., Сандерс У. Скорости реакций изотопных молекул. М., 1983.
Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., 1970.
Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М., 1975.
Семиохин И. А., Осипов А. И. Кинетика элементарных процессов. М., 1985.
Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М., 1988.
Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М., 1983.

- Siegbahn P., Liu B.//J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68, N 5. P. 2547—2465.
 Truhlar D. G., Horowitz C. J.//Ibid. 1978. Vol. 68, N 5. P. 2466—2476; 1979. Vol. 71, N 4. P. 1514—1522.
 Shavitt I., Stevens R. M., Minn F. L., Karplus M.//J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48, N 6. P. 2700—2713.
 Shavitt I.//Ibid. 1968. Vol. 49, N 9. P. 4048—4056.
 Truhlar D. G., Kuppermann A.//Ibid. 1972. Vol. 56, N 5. P. 2232—2252.
 Polanyi J. C. et al.//J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51, N 4. P. 1439—1469; Vol. 51, N 12. P. 5716—5717; Ibid. 1971. Vol. 55, N 10. P. 4745—4757; Ibid. 1972. Vol. 57, N 4. P. 1547—1560.
 Thompson D. L. et al.//J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81, N 5. P. 479—485.

Раздел III

- Колдин Е. Быстрые реакции в растворах. М., 1966.
 Мельвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., 1975.
 Семиохин И. А. Физическая химия для геологов. М., 1991.

Раздел IV

- Березин И. В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М., 1976.
 Катализ. Исследование гомогенных процессов/Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна, М., 1957.
 Кузнецова Е. М., Чухрай Е. С. Методическая разработка по ферментативному катализу. М., 1989.
 Полторацк О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. М., 1968.
 Полторацк О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М., 1971.
 Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., 1977.
 Семиохин И. А. Кинетика каталитических реакций. М., 1987.
 Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. М., 1962.

Раздел V

- Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., 1980.
 Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах. Итоги науки и техники. Сер. «Кинетика и катализ». Т. 4. М., 1977.
 Семиохин И. А., Осипов А. И. Кинетика элементарных процессов. М., 1985.

Раздел VI

- Еремин Е. Н. Элементы газовой электрохимии. М., 1968.
 Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М., 1968.
 Летохов В. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М., 1983.
 Мартынов И. Ю., Демяшкевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г.//Успехи химии. 1977. Т. 46, № 1. С. 3—31.
 Мур Б. Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии/Пер. под ред. И. А. Семиохина. М., 1983.
 Семиохин И. А. Элементарные процессы в низкотемпературной плазме. М., 1988.
 Современные проблемы физической химии. Т. 2/Под ред. Я. И. Герасимова. М., 1968.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокаталитические реакции 211—214
- Адиабатический
- параметр Месся 259
 - приближение 111, 112
 - процесс 112
 - степень свободы 161
- Активация
- частиц химическая 167—169
 - энергия 9, 104, 182—184
- Активированный комплекс 134
- Активные
- модификации 10
 - молекулы 10
- Барьер
- параболический 137
 - потенциальный 117, 118, 126
 - симметричный Экарта 137
- Безызлучательная дезактивация 296
- Бимолекулярные реакции 98—111, 180
- Быстрые реакции
- в растворах 187—198
 - — механизм 197, 198
 - — энергетика 188—190
- Вековое равновесие 31
- Вероятность
- колебательного перехода 260—262
 - туннелирования 139, 140
- Взаимодействие
- двух диполей 75
 - двух ионов 74
 - диполь-квадрупольное 75
 - ион-дипольное 74
 - ион-квадрупольное 75
 - межмолекулярное 78—81
 - неполярных молекул с ионами и диполями 76
 - энергия 176—178
- Внутримолекулярный фотоперенос протона 298
- Время
- полупревращения 13—21
 - релаксации 194—196, 249—263
- Вырожденное разветвление цепей 48, 49
- Гетерогенные реакции 199—208, 233—248
- каталитические 233—248
 - — кинетика 234—248
 - диффузионная область 201, 202
 - кинетика 201—208, 234—248
 - — в потоке 246—248
 - кинетическая область 201, 202
- Гомогенные реакции 5—198, 209—232, 249—333
- каталитические 209—232
 - — кинетика 209—211
 - некаталитические 5—198, 249—333
 - — кинетика 5—198, 249—333
- Двойные столкновения 66—73
- динамика 66
 - неупругие 68, 70, 71
 - — центральные 70—72
 - обмен энергией 263—269
 - упругие 67—70, 72, 73
 - — центральные 68—70, 72, 73
 - эффективные сечения 88
- Детального равновесия условие 260, 271
- Диаграмма
- молекулярных орбиталей 127
 - состояний 128
- Динамическая модель 297
- Диссоциация
- бесстолкновительная (когерентная) 304, 305
 - радиационно-столкновительная 305, 306

- столкновительная 302, 303
- — пороговые эффекты 303, 304
- Диффузионная область** 46, 47, 201, 202, 239—245
 - внешняя 239, 240
 - внутренняя 240—245
- Диффузия**
 - газов 95—97
 - ионов 179, 192, 193
 - нейтральных частиц 190—192
 - роль в кинетике 199
 - скорость 199
- Зависимость Ландау—Теллера** 265
- Закон**
 - Больцмана 84
 - Вант-Гоффа 288
 - квантовой эквивалентности 288
 - Эйнштейна 288
 - Максвелла—Больцмана 87
- Зарождение цепей** 38
- Изотопные эффекты в скоростях реакций** 141—143
- Ингибирование**
 - ферментативных реакций 216—221
 - — бесконкурентное 218, 219
 - — конкурентное 216, 217
 - — неконкурентное 217, 218
 - — смешанное 219, 220
 - — субстратом 220, 221
- Интеграл столкновений** 107—109
- Каноническая инвариантность** 280
- Катализ**
 - кислотно-основной 221—231
 - общий кислотный 226, 227
 - — кинетика реакций 227
 - общий основной 230, 231
 - — кинетика реакций 231
 - специфический кислотный 222—224
 - — кинетика реакций 224, 225
 - специфический основной 227—229
 - — кинетика реакций 229, 230
 - «энергетический» 317, 318
- Квантовый выход** 289
 - вторичный 289
 - первичный 289
- Кинетика**
 - гетерогенных реакций 201—208, 234—248
 - — каталитических реакций 233—248
 - гомогенных реакций 5—198, 249—333
 - — каталитических реакций 209—211
 - ионизации 318—324
 - каталитических реакций 209—248
 - колебательных переходов 270—276
 - кристаллизации 204
 - радиационно-химических реакций 324—333
 - — особенности 329—332
 - реакций с нетермической активацией 287—333
 - термических реакций 298, 299
 - топохимических реакций 205—208
 - флуоресценции 293, 294
 - фотохимических реакций 291—298
 - химических реакций в разрядах 314—317
- Кинетическая область** 46, 47, 201, 202
- Кинетическая теория газов** 81—97
- Кинетические уравнения**
 - реакций 233—238
 - — на неоднородных поверхностях 237, 238
 - — на однородных поверхностях 235—237
 - VT-процессов 270, 271, 279, 280
 - — свойства 272, 273
 - VV-процессов 271, 272, 281
 - — свойства 273, 273
 - VT- и VV-процессов 281, 282
- Комплексы с водородной связью** 297
- Константа скорости реакции** 6
 - диссоциации 262
 - ионизации молекул 310

- методы определения 18—23
- методы расчета 132—136
- — динамический 149, 150
- — Лайта 147, 148
- — переходного состояния 133—136
- — — термодинамический аспект 146, 147
- микроскопическая 98
- размерность 12, 15—18
- статистическая (макроскопическая) 98, 100—104
- уровневая 98
- электронного возбуждения 310
- эффективная 154, 165, 166
- Координата реакции 134
- Корреляционные соотношения 232, 238
- Коэффициенты переноса 94—97
- Критическая энергия 188—190
- Лазерное разделение изотопов 306—308
- Лазеро-химические реакции 303—308
 - пороговые эффекты 303, 304
- Масштабы разделения зарядов в плазме 313
 - временной 313
 - пространственный 313
- Метод
 - динамический 149, 150
 - Колмогорова—Ерофеева 206, 207
 - переходного состояния 133—136
 - порядок связи — энергия связи 119—122
 - — термодинамический аспект 146, 147
- Механизм
 - реакций 4, 8, 32, 197, 198, 293, 294
 - — быстрых в растворах 197, 198
 - — сложных 8, 32
 - Штерна—Фольмера 293, 294
- Молекулярность реакции 7
- Мономолекулярные реакции 152—166
- Неадиабатические
 - процессы 151, 152
- степени свободы 161
- Неконкурентное ингибирование 217, 218
- Нормальные реакции 105
- Обрыв цепей 39, 41, 42
- Обмен энергией при столкновениях 263—269
 - колебательный 263
 - — внутримолекулярный 263, 269
 - — межмолекулярный 263, 267, 268
 - колебательно - поступательный 263
- Основной постулат химической кинетики 6, 7
- Параметр
 - адиабатический Мессе 259
 - прицельный (столкновения) 103
 - Тиле 243
- Переходное равновесие 31
- Переходы
 - колебательно-вращательные 266
 - колебательные 270
 - — кинетика 270—276
- Период
 - индукция 44
 - полураспада вещества 13
- Плазма 311—314
 - квазинейтральность 312
- Поверхностные реакции 202, 203, 233—248
 - роль адсорбции 202, 203, 234—238
- Поверхность
 - критическая 133—136
 - неоднородная 237, 238
 - — химические реакции 237, 238
 - однородная 235—237
 - — химические реакции 235—237
 - потенциальной энергии 113
 - — методы расчета 113
 - — — ЛЭПС 113—117
 - — — немэмпирический 122—126
 - — — полуэмпирический 113—122
 - — — ПЭСЭС 119—122

- Порядок реакции 7
- методы определения 18—23
- Потенциал Леннарда—Джонса 80
- Потенциальный барьер 117, 118, 126
- Поток вещества 56
- Правило
- Вудворда—Хоффмана 127
 - произведений Теллера—Редлиха 142
- Пределы воспламенения 46—48
- верхний 46, 47
 - зависимость от температуры 47
 - нижний 46, 47
 - третий 53, 54
- Принцип
- независимости элементарных реакций 23
 - стационарных концентраций 32—37
 - частично-стационарных концентраций 44
- Пробег, средняя длина 91, 92, 96
- Продолжение цепей 38.
- Продолжительность жизни молекул 13
- Промежуточное вещество
- Аррениуса 211
 - Вант-Гоффа 211
- Промежуточный комплекс 147
- Процессы
- адиабатические 112, 152, 298
 - неадиабатические 151, 152
 - переноса в газах 93
 - — коэффициенты 97
 - — общее уравнение 93, 94
 - с участием электронов 308—311
- Радиационно-химические реакции 324—333
- Разветвление цепей 39
- Разрыв связи
- алкил—кислород 224
 - ацил—кислород 224
- Распределение частиц
- по колебательным уровням 279
 - — кинетика 279
 - — стационарное 276
 - — Тринора, Рича и Рема 276
 - по скоростям 85—87
 - — неравновесное 106
 - — равновесное 87
 - по состояниям 81—84
- Распределение энергии
- среди продуктов 129—132
 - гистограммы 130—132
- Реакции
- автокаталитические 211—214
 - ассоциации 171, 172
 - бимолекулярные 98—111, 180
 - гетерогенные 199
 - гомогенные 209
 - ионные 184—186
 - каталитические 209—248
 - в конденсированных фазах 176
 - кристаллизации 204
 - лазерно-химические 303—308
 - механизм 4, 8, 32, 197, 198
 - молекулярность 7
 - мономолекулярные 152—166
 - необратимые (простые) 11—18
 - — второго порядка 14—16
 - — нулевого порядка 18
 - — первого порядка 11—13, 194, 195
 - — третьего порядка 16, 17
 - нормальные 105
 - обменные 140
 - — влияние колебательного возбуждения 140, 141
 - обратимые первого порядка 24—26
 - переноса протона 197, 296—298
 - параллельные первого порядка 26—28
 - порядок 7
 - последовательные первого порядка 28—31
 - в потоке 55
 - — режим идеального вытеснения 55
 - — — уравнения динамики 57
 - — — уравнения кинетики 58—61
 - — режим идеального перемешивания 61—64
 - — — уравнения кинетики 61—64
 - поверхностные 202, 203

- псевдопервого порядка 13
- радиационно-химические 324—333
- в растворах 176—198
- — быстрые 187—198
- — механизм 197, 198
- — энергетика 188—190
- — лимитируемые диффузией 190—192
- сложные 8, 23—31
- тримолекулярные 167—175
- ферментативные 214—221
- — ингибирование 216—221
- фотопереноса протона 296—298
- фотохимические 287—300
- цепные 37—54
- — неразветвленные 39—41
- — — кинетика 40, 41
- — разветвленные 42, 43
- — — кинетика 43, 44
- в электрических разрядах 308—324
- элементарные 7, 8
- — принцип независимости 23
- Рекомбинация атомов 169—171**
- Релаксация**
- вращательная 253—254
- время 249
- колебательная 255
- колебательной энергии 277
- поступательная 250—252
- процессы 249
- уравнение 249, 278
- Самовоспламенение 49—54**
- Свободного пробега средняя длина 88, 91, 92**
- Селективное действие ИК-лазерного излучения 300**
- Сечение реакции 99—106**
- Симметрия системы 127**
- роль в кинетике 127
- Скорость**
- диффузии 199
- кристаллизации 204
- растворения твердых тел 200
- химической реакции 5, 6
- — константа 6
- — — температурный коэффициент 9
- Солевой эффект 186**
- вторичный 186
- первичный 186
- Соотношения Бренстеда 232, 238**
- Способ Лайнуивера—Берка 215**
- Статическая модель 297**
- Стационарное распределение молекул**
- по колебательным уровням 276
- в неизолированных системах 283—286
- Стационарное состояние**
- при VT-процессах 274
- при VV-процессах 274—277
- Степени свободы 161**
- адиабатические 161
- неадиабатические 161
- Стерический множитель 105, 180**
- Столкновения**
- неупругие 68, 70, 71
- сечение 88
- теория 98, 172, 173, 179—181
- упругие 67—70, 72, 73
- частота 89—90, 250, 251
- число 91, 179, 252
- Столкновительные**
- диссоциация 302, 303
- лазерно-химические реакции 303, 304
- Теория**
- активированного комплекса 134, 174, 175, 181—189
- Аррениуса 9—11
- Касселя 158, 159
- Лайта 147, 148
- Линдемана 153—155
- Маркуса—Райта (РРКМ) 160—166
- Слэтера 159, 160
- столкновений 98, 172, 173, 179—181
- Хиншельвуда 156, 157
- «энергетического катализа» 317, 318
- Тепловой взрыв 50—53**
- Трансмиссионный множитель 136**
- Тримолекулярные реакции 167—175**

- Туннелирование 136
 — вероятность 139, 140
 — температура 138
 Туннельное просачивание 137
 Туннельный эффект
 — в реакциях переноса протона 193, 194
 Уравнение
 — Аррениуса 11
 — Больцмана 109
 — Бренстеда—Бьеррума 186
 — Васильева — Кобозева — Еремина 315
 — Дебая 179
 — динамики реакций в потоке 57
 — Ерофеева 207
 — Зельдовича и Тиле 240—245
 — кинетики реакций в потоке 58
 — Ланжевена 179
 — Ми 79
 — Михаэлиса — Ментен 214, 215
 — непрерывности 57
 — Панченкова 56
 — релаксационное 249, 278
 — Смолуховского 179, 191
 — Стокса — Эйнштейна 190
 — Траутца — Льюиса 104, 145, 180
 — Шукарева 200
 Условие детального равновесия 260, 271
 Фактор удельной энергии 314
 Ферментативные реакции 214—221
 — ингибирование 216—221
 — — бесконкурентное 218, 219
 — — конкурентное 216, 217
 — — неконкурентное 217, 218
 — — смешанное 219, 220
 — — субстратом 220, 221
 — кинетические параметры 215
 — — способы определения 215
 — — — графический по Лайнуиверу — Берку 215
 — — — графический по Эди — Хофсти 216
 — скорость 214
 Формула
 — Ландау — Теллера 262, 265
 — Морзе 115
 Фотоперенос протона 296—298
 — внутримолекулярный 298
 Фотохимические реакции 287—300
 Фотохимия, основные законы 287, 288
 Функция
 — «антиморзевская» (Сато) 117
 — возбуждения 308, 309
 — — запрещенных переходов 308
 — — разрешенных переходов 308
 — — колебательных уровней 311
 — кислотности Гаммета 225
 — распределения 102
 — — неравновесная 106
 Химическая
 — активация 167—169
 — кинетика 4
 — — основной постулат 6, 7
 Цепи
 — зарождение 38
 — обрыв 39, 41, 42
 — продолжение 38
 — разветвление 39
 — — вырожденное 48, 49
 — химические 37
 Цепной взрыв (воспламенение) 49, 50
 Цепные реакции 37—55
 — неразветвленные 37—41
 — — кинетика 40, 41
 — радикальные (химические) 37
 — разветвленные 42—44
 — — кинетика 43, 44
 — энергетические 38, 54, 55
 Частота столкновений 89, 90
 Число столкновений 91, 179
 Элементарные реакции
 — принцип независимости 23
 Элементарные стадии 38
 Энергия
 — активации 9, 104, 118, 122, 129, 182—184, 233, 245
 — взаимобмена 178
 — критическая 188—190
 — текущая 161
 — фиксированная 161
 Явление туннелирования в реакциях 136—140
 Ядра (зародыши) кристаллизации 205—208
 — перекрывание 205—207

| | |
|---|----|
| <i>Предисловие</i> | 3 |
| РАЗДЕЛ I | |
| ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА | |
| Глава 1. Основные понятия | 4 |
| § 1. Предмет химической кинетики | 4 |
| § 2. Скорость химической реакции | 5 |
| § 3. Основной постулат химической кинетики | 6 |
| § 4. Элементарные реакции. Молекулярность процесса | 7 |
| § 5. Кинетическое уравнение сложной химической реакции | 8 |
| § 6. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации | 9 |
| Глава 2. Кинетический анализ простых необратимых реакций | 11 |
| § 1. Реакции первого порядка | 11 |
| § 2. Реакции второго порядка | 14 |
| § 3. Реакции третьего порядка | 16 |
| § 4. Реакции <i>n</i> -го порядка | 17 |
| § 5. Реакции нулевого порядка | 18 |
| § 6. Методы определения порядка и констант скорости реакций по экспериментальным данным | 18 |
| Глава 3. Кинетический анализ сложных реакций | 23 |
| § 1. Принцип независимости элементарных реакций | 23 |
| § 2. Обратимые реакции первого порядка | 24 |
| § 3. Параллельные реакции первого порядка | 26 |
| § 4. Последовательные реакции первого порядка | 28 |
| § 5. Механизм сложных реакций. Принцип стационарных концентраций | 32 |
| Глава 4. Цепные реакции | 37 |
| § 1. Основные понятия | 37 |
| § 2. Классификация элементарных стадий | 38 |
| § 3. Неразветвленные цепные реакции | 39 |
| 1. Кинетика неразветвленных цепных реакций | 40 |
| 2. Обрыв цепей | 41 |
| § 4. Разветвленные цепные реакции | 42 |
| 1. Предельные явления | 42 |
| 2. Кинетика разветвленных цепных реакций | 43 |
| 3. Механизм разветвленной цепной реакции. Метод частичнo-стационарных концентраций Н. Н. Семенова | 44 |
| 4. Верхний и нижний пределы воспламенения. Их зависимость от температуры | 46 |
| 5. Реакции с вырожденным разветвлением цепей | 48 |

| | |
|---|-----------|
| § 5. Самовоспламенение | 49 |
| 1. Цепной взрыв | 49 |
| 2. Тепловой взрыв | 50 |
| 3. Третий предел воспламенения | 53 |
| § 6. Энергетические цепи | 54 |
| Глава 5. Кинетика реакций в потоке | 55 |
| § 1. Режимы идеального вытеснения и перемешивания | 55 |
| § 2. Общие уравнения динамики и кинетики реакций в режиме идеального вытеснения | 56 |
| § 3. Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка в режиме идеального вытеснения | 59 |
| § 4. Кинетика реакций в режиме идеального перемешивания | 61 |
| § 5. Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка в режиме идеального перемешивания | 63 |

РАЗДЕЛ II ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

| | |
|---|-----------|
| Глава 6. Динамика двойного столкновения | 66 |
| § 1. Классификация реакций в химической кинетике | 66 |
| § 2. Типы двойных столкновений | 67 |
| § 3. Упругое центральное столкновение | 68 |
| § 4. Неупругое центральное столкновение | 70 |
| § 5. Упругое столкновение в лабораторной системе координат и в системе центра масс | 72 |
| § 6. Энергия межмолекулярного взаимодействия | 73 |
| 1. Взаимодействие двух ионов | 74 |
| 2. Ион-дипольное взаимодействие | 74 |
| 3. Взаимодействие двух диполей | 75 |
| 4. Ион-квадрупольное и диполь-квадрупольное взаимодействия | 75 |
| 5. Взаимодействие неполярных молекул с ионами, диполями и квадрупольями | 76 |
| § 7. Потенциальная энергия изолированной пары частиц | 77 |
| 1. Молекулярные модели | 77 |
| 2. Уравнение Ми. Потенциал Леннард-Джонса | 79 |
| Глава 7. Элементы кинетической теории газов | 81 |
| § 1. Распределение молекул по энергетическим состояниям. Закон Больцмана | 81 |
| § 2. Распределение молекул идеального газа по скоростям поступательного движения. Закон Максвелла—Больцмана | 85 |
| § 3. Кинематические характеристики молекулярного движения | 88 |
| 1. Эффективное сечение столкновений. Средняя длина свободного пробега | 88 |
| 2. Частота столкновений в системе упругих шаров | 89 |
| 3. Средняя длина пробега молекул в данном направлении после последнего столкновения | 91 |
| § 4. Процессы переноса в газах | 93 |
| 1. Общее уравнение переноса | 93 |
| 2. Теплопроводность | 94 |
| 3. Вязкость | 94 |
| 4. Диффузия газов | 95 |
| 5. Связь между коэффициентами переноса | 97 |
| Глава 8. Теория столкновений и бимолекулярные реакции | 98 |
| § 1. Статистическая (макроскопическая) константа скорости | 98 |
| 1. Статистическая, микроскопическая и уровневая константы скорости | 98 |
| 2. Опыты с рассеянием молекулярного пучка | 99 |

| | |
|---|------------|
| 3. Различные выражения для статистической константы скорости | 100 |
| 4. Модель упругих шаров (жестких сфер). Уравнение Траутца — Льюиса | 102 |
| 5. Энергия активации. Нормальные реакции | 104 |
| 6. Реакции, сечения которых слабо зависят от температуры | 105 |
| 7. Процессы с участием электронов | 105 |
| § 2. Кинетическое уравнение Больцмана | 106 |
| 1. Неравновесная функция распределения | 106 |
| 2. Интеграл столкновений | 107 |
| 3. Уравнение Больцмана с учетом химических превращений | 109 |
| Глава 9. Методы расчета поверхностей потенциальной энергии и констант скорости реакций | 111 |
| § 1. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) | 111 |
| 1. Адиабатическое приближение | 111 |
| 2. Характеристика методов расчета ППЭ | 112 |
| 3. Полуэмпирические методы расчета ППЭ | 113 |
| 4. Общие принципы неэмпирических методов расчета ППЭ | 122 |
| 5. Роль симметрии системы в кинетике реакций | 127 |
| 6. Распределение энергии среди продуктов обменной реакции типа $A+BC \rightarrow AB+C$ | 129 |
| § 2. Статистические методы расчета констант скорости | 132 |
| 1. Основные методы | 132 |
| 2. Метод переходного состояния (МПС) | 133 |
| 3. Явление туннелирования в химических реакциях | 136 |
| 4. Влияние колебательного возбуждения частиц на скорость обменной реакции $A+BC$ | 140 |
| 5. Изотопные эффекты в скоростях реакций | 141 |
| 6. Сравнение метода переходного состояния с теорией столкновений | 144 |
| А. Взаимодействие двух атомов | 144 |
| Б. Другие типы реакций | 145 |
| 7. Термодинамический аспект метода переходного состояния | 146 |
| 8. Статистическая теория Лайта | 147 |
| 9. Динамический метод | 149 |
| 10. Сравнение метода переходного состояния с динамическим методом расчета | 150 |
| 11. Неадиабатические процессы | 151 |
| Глава 10. Мономолекулярные реакции | 152 |
| § 1. Введение | 152 |
| § 2. Теория Линдемана | 153 |
| § 3. Теория Хиншельвуда | 155 |
| § 4. Теория Касселя и Слэтера | 158 |
| § 5. Теория Маркуса—Райса | 160 |
| 1. Основные предпосылки | 160 |
| 2. Классификация энергий и степеней свободы | 160 |
| 3. Вычисление dk_1/k_2 | 162 |
| 4. Константа скорости образования активированных комплексов | 162 |
| 5. Эффективная константа k_1 | 165 |
| Глава 11. Тримолекулярные реакции | 167 |
| § 1. Введение | 167 |
| § 2. Химическая активация | 167 |
| § 3. Рекомбинация атомов | 169 |
| § 4. Реакции ассоциации с участием молекул | 171 |
| § 5. Реакции между валентно-насыщенными молекулами | 172 |
| 1. Теория столкновений | 172 |
| 2. Теория активированного комплекса | 174 |

РАЗДЕЛ III

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ

| | |
|--|-----|
| Глава 12. Реакции в растворах | 176 |
| § 1. Простейшая молекулярная модель жидкостей | 176 |
| § 2. Энергия взаимодействия в жидких системах | 176 |
| § 3. Образование ионных пар в водных растворах | 178 |
| § 4. Число столкновений между ионами в растворе | 179 |
| § 5. Применение теории столкновений | 179 |
| § 6. Применение теории активированного комплекса | 181 |
| 1. Соотношение между константами скорости | 181 |
| 2. Энергия активации в газовой фазе и в растворе | 182 |
| § 7. Ионные реакции. Уравнение Бренстеда—Бьеррума | 184 |
| Глава 13. Быстрые реакции в растворах | 187 |
| § 1. Введение | 187 |
| § 2. Энергетика быстрых реакций | 188 |
| 1. Критическая энергия | 188 |
| 2. Вклады различных факторов в критическую энергию | 188 |
| § 3. Реакции, лимитируемые диффузией | 190 |
| 1. Диффузия нейтральных частиц | 190 |
| 2. Диффузия заряженных частиц | 192 |
| 3. Туннельный эффект в реакциях переноса протона | 193 |
| § 4. Времена релаксации, их связь с константами скорости реакций | 194 |
| 1. Реакция первого порядка | 194 |
| 2. Реакция $A+B \rightarrow C$ | 196 |
| § 5. Механизмы быстрых реакций в водных растворах | 197 |
| Глава 14. Гетерогенные реакции | 199 |
| § 1. Скорость диффузии | 199 |
| § 2. Скорость растворения твердых тел | 200 |
| § 3. Диффузионная и кинетическая области гетерогенного процесса | 201 |
| § 4. Роль адсорбции в поверхностной реакции | 202 |
| § 5. Представление о кинетике кристаллизации | 204 |
| § 6. Кинетика топохимических реакций | 205 |

РАЗДЕЛ IV

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

| | |
|--|-----|
| Глава 15. Гомогенные каталитические реакции | 209 |
| § 1. Кинетика гомогенных каталитических реакций | 209 |
| § 2. Автокаталитические реакции | 211 |
| § 3. Ферментативные реакции | 214 |
| 1. Уравнение Михаэлиса—Ментен | 214 |
| 2. Определение кинетических параметров по экспериментальным данным | 215 |
| 3. Ингибирование ферментативных реакций | 216 |
| Глава 16. Кислотно-основной катализ | 221 |
| § 1. Специфический кислотный катализ | 222 |
| § 2. Кинетика реакций специфического кислотного катализа | 224 |
| § 3. Общий кислотный катализ | 226 |
| § 4. Кинетика реакций общего кислотного катализа | 227 |
| § 5. Специфический основной катализ | 227 |
| § 6. Кинетика реакций специфического основного катализа | 229 |
| § 7. Общий основной катализ | 230 |
| § 8. Кинетика реакций общего основного катализа | 231 |
| § 9. Соотношения Бренстеда | 232 |

| | |
|---|------------|
| Глава 17. Гетерогенные каталитические реакции | 233 |
| § 1. Процессы активации | 233 |
| § 2. Кинетические уравнения элементарных реакций | 233 |
| § 3. Кинетические уравнения химических реакций на однородных поверхностях | 235 |
| § 4. Кинетические уравнения химических реакций на неоднородных поверхностях | 237 |
| § 5. Роль диффузии в кинетике гетерогенных каталитических реакций | 238 |
| 1. Внешняя диффузионная область | 239 |
| 2. Внутренняя диффузионная область. Уравнения Зельдовича и Тиле | 240 |
| 3. Параметр Тиле как критерий перехода реакции в кинетическую область | 243 |
| § 6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в потоке. Режим идеального вытеснения | 246 |

РАЗДЕЛ V

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ

| | |
|--|------------|
| Глава 18. Релаксационные процессы в газах | 249 |
| § 1. Время релаксации. Простейшее релаксационное уравнение | 249 |
| § 2. Поступательная релаксация | 250 |
| § 3. Вращательная релаксация | 252 |
| § 4. Колебательная релаксация | 255 |
| § 5. Время установления равновесной диссоциации | 262 |
| Глава 19. Обмен энергией при столкновениях | 263 |
| § 1. Введение | 263 |
| § 2. Обмен колебательной и поступательной энергиями | 263 |
| § 3. Колебательно-вращательные переходы | 266 |
| § 4. Межмолекулярный колебательный обмен | 267 |
| § 5. Внутримолекулярный колебательный обмен | 269 |
| Глава 20. Кинетика колебательных переходов | 270 |
| § 1. Общий вид кинетических уравнений для VT-процессов | 270 |
| § 2. Кинетические уравнения для VV-обмена | 271 |
| § 3. Свойства кинетических уравнений | 272 |
| 1. Сохранение числа частиц при VT-процессах | 272 |
| 2. Сохранение числа частиц при VV-обмене | 273 |
| 3. Стационарное состояние при VT-процессах | 274 |
| 4. Стационарное состояние при VV-обмене | 274 |
| § 4. Релаксация колебательной энергии | 277 |
| 1. Одноквантовые переходы в системе с гармоническими осцилляторами | 277 |
| 2. Учет ангармоничности | 278 |
| Глава 21. Кинетика распределения молекул по колебательным уровням | 279 |
| § 1. Вид кинетических уравнений в системе гармонических осцилляторов при одноквантовых переходах | 279 |
| 1. VT-процессы | 279 |
| 2. VV-обмен | 280 |
| 3. Общий случай VT- и VV-процессов | 281 |
| § 2. Ангармонические осцилляторы | 282 |
| § 3. Стационарные распределения молекул в неизолированных системах | 283 |
| 1. Радиационные осцилляторы | 283 |
| 2. Системы с источниками колебательно-возбужденных частиц | 284 |
| 3. Поле резонансного лазерного излучения | 285 |

РАЗДЕЛ VI
КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С НЕТЕРМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРОМ
АКТИВАЦИИ

| | |
|--|-----|
| Глава 22. Фотохимические реакции | 287 |
| § 1. Основные законы фотохимии | 287 |
| § 2. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов | 288 |
| § 3. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул | 289 |
| § 4. Пути первичного превращения электронно-возбужденной молекулы | 291 |
| § 5. Кинетика флуоресценции | 293 |
| § 6. Вторичные процессы при фотохимических реакциях | 294 |
| § 7. Кинетика реакций фотопереноса протона | 296 |
| § 8. Различия в кинетике фотохимических и термических реакций | 298 |
| § 9. Основные типы фотохимических превращений | 299 |
| Глава 23. Селективное действие ИК-лазерного излучения на молекулярные системы | 300 |
| § 1. Система гармонических осцилляторов | 300 |
| § 2. Система ангармонических осцилляторов | 302 |
| § 3. Столкновительная диссоциация | 302 |
| § 4. Пороговые эффекты в столкновительных лазеро-химических реакциях | 303 |
| § 5. Бесстолкновительная (когерентная) диссоциация | 304 |
| § 6. Радиационно-столкновительная диссоциация | 305 |
| § 7. Лазерное разделение изотопов | 306 |
| 1. Столкновительные процессы | 306 |
| 2. Радиационно-столкновительные процессы | 306 |
| Глава 24. Кинетика реакций в электрических разрядах | 308 |
| § 1. Электронное возбуждение молекул | 308 |
| § 2. Константы скорости электронного возбуждения и ионизации молекул | 310 |
| § 3. Возбуждение колебаний и вращений молекул электронным ударом | 311 |
| § 4. Основные типы электрического разряда. Плазменное состояние материи | 311 |
| § 5. Основные принципы кинетики химических реакций в разрядах | 314 |
| § 6. Энергетическая эффективность химического действия разряда | 316 |
| § 7. Теория «энергетического катализа» | 317 |
| § 8. Кинетика ионизации молекулярного водорода в плазме импульсного разряда | 318 |
| Глава 25. Кинетика радиационно-химических реакций | 324 |
| § 1. Введение | 324 |
| § 2. Первичные процессы радиационно-химических реакций | 325 |
| § 3. Вторичные процессы | 328 |
| § 4. Особенности кинетики радиационно-химических реакций | 329 |
| § 5. Примеры некоторых радиационно-химических реакций в газовой фазе | 332 |
| Литература | 334 |
| Предметный указатель | 336 |
| Оглавление | 342 |