

Член-корреспондент АН СССР А. С. ПРЕДВОДИТЕЛЕВ

О ЗАКОНЕ АРРЕНИУСА В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

1. В газовой системе, в которой возможны неупругие соударения, не каждая встреча молекул ведет к изменению внутримолекулярной энергии. Изменение последней наступит лишь в том случае, если из двух сталкивающихся молекул по крайней мере одна превысит некоторое значение тепловой скорости. Эту скорость мы назовем критической и будем обозначать ее через u_2 для молекул одного рода и через u_2' для молекул другого рода.

При наличии в газовой системе неупругих соударений анализировать ее с точки зрения максвелловского хаоса без оговорок не представляется возможным. В этом случае должны происходить известные отклонения от максвелловского распределения скоростей. Прежде всего нельзя допустить бесконечно больших скоростей молекул, а следовательно, при вычислении средних величин с помощью гауссовской функции, входящей в максвелловский закон, нельзя вести интеграцию по безграничному фазовому пространству. На математическом языке это утверждение надо выражать следующей операцией нормирования:

$$A \int_0^{u_1} u^2 e^{-km u^2} du = 1,$$

или, обозначая через x_1 величину $u_1 \sqrt{km}$, будем иметь:

$$\frac{A}{(km)^{3/2}} \int_0^{x_1} x^2 e^{-x^2} dx = A \frac{\Phi(x_1)}{(km)^{3/2}} = 1. \quad (1)$$

В этой формуле через k мы обозначили обратное значение модуля распределения, т. е. количество, равное $1/\alpha T$.

Из соотношения (1) для постоянной A получим выражение:

$$A = (km)^{3/2} \Phi^{-1}(x_1). \quad (1a)$$

2. Упругие соударения, как мы заметили выше, возможны лишь для тех молекул, тепловые скорости которых не превышают критической. Возьмем для рассмотрения следующий интеграл:

$$A \int_0^{u_2} u^2 e^{-km u^2} du = \frac{A}{(km)^{3/2}} \Phi(x_2).$$

Этот интеграл для каждой газовой системы в зависимости от закона взаимодействия между ее молекулами должен иметь вполне определенное численное значение. Обозначим это число через θ , тогда будем иметь:

$$A = \theta (km)^{3/2} \Phi^{-1}(x_2). \quad (2)$$

Сравнивая эту формулу с формулой (1а), получим:

$$\theta = \Phi(x_2)/\Phi(x_1). \quad (2a)$$

Для неупругих соударений будет иметь место интеграл вида:

$$A \int_{u_1}^{u_2} u^2 e^{-km u^2} du = (1 - \theta). \quad (3)$$

3. В случае, если газовая система состоит из нескольких компонент, утверждения, высказанные выше, остаются в силе, и расчеты можно вести так же, как для системы, состоящей из однородных молекул. В такой газовой системе могут иметь место несколько критических скоростей, и поэтому величина θ может принимать различные значения в соответствии с теми компонентами, которые обуславливают неупругие соударения. Однако это обстоятельство несколько не затрудняет решения задачи.

Рассмотрим двухкомпонентную систему. На основании закона сохранения энергии для столкнувшихся молекул при неупругом ударе можно написать такое равенство:

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + n_1 \epsilon_{1i} + n_2 \epsilon_{2i} = \epsilon_{12} + (n_1 + n_2) \bar{\epsilon}_i. \quad (4)$$

Здесь через ϵ_1 и ϵ_2 обозначены, соответственно, тепловая энергия столкнувшихся молекул; через ϵ_{12} — тепловая энергия образовавшейся пары; через ϵ_{1i} и ϵ_{2i} — средняя энергия, приходящаяся на один атом столкнувшихся молекул до образования пары; через $\bar{\epsilon}_i$ обозначена средняя энергия, приходящаяся на один атом в образовавшейся паре; через n_1 и n_2 обозначено число атомов, соответственно, в молекулах первого и второго рода.

Полученное равенство можно переписать еще так:

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_{12} = (n_1 + n_2) (\bar{\epsilon}_i - \bar{\epsilon}_i). \quad (4a)$$

Здесь через $\bar{\epsilon}_i$ обозначена средняя энергия атомов двух молекул до их столкновения; она определяется равенством:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{n_1 \epsilon_{1i} + n_2 \epsilon_{2i}}{n_1 + n_2}.$$

Величина $(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_{12})$, или, что то же, $(n_1 + n_2) (\bar{\epsilon}_i - \bar{\epsilon}_i)$, вообще говоря, зависит от тепловых скоростей сталкивающихся молекул. Поэтому, чтобы вычислить ее среднее значение, необходимо найти следующий двойной интеграл:

$$\begin{aligned} A_1 A_2 (n_1 + n_2) \int_{u_1}^{u_2} u^2 e^{-km_1 u^2} du \int_{u_1'}^{u_2'} (\bar{\epsilon}_i - \bar{\epsilon}_i) u'^2 e^{-km_2 u'^2} du' = \\ = A_1 A_2 (n_1 + n_2) \int_{u_1}^{u_2} u^2 e^{-km_1 u^2} du \int_{u_2'}^{u_1'} q_{12} u'^2 e^{-km_2 u'^2} du'. \end{aligned}$$

Здесь через q_{12} обозначена разность $\bar{\epsilon}_i - \bar{\epsilon}_i$.

Нам неизвестна истинная зависимость q_{12} от тепловых скоростей двух сталкивающихся молекул, поэтому мы воспользуемся теоремой о средних значениях и запишем заданный двойной интеграл в виде:

$$A_1 A_2 (n_1 + n_2) \int_{u_1}^{u_1} u^2 e^{-km_1 u^2} du \int_{u_1'}^{u_1'} q_{12} u'^2 e^{-km_1 u'^2} du' = \\ = (n_1 + n_2) \bar{q}_{12} (1 - \theta_1)(1 - \theta_2). \quad (5)$$

Помножим выражение (5) на число неупругих соударений в единицу времени, тогда мы получим потерянную или приобретенную энергию в единицу времени в единице объема при образовании пар. Если обозначить эту энергию через Q_{12} , то будем иметь:

$$Q_{12} = (n_1 + n_2) \bar{q}_{12} \left[1 - \frac{\Phi(x_2)}{\Phi(x_1)} \right] \left[1 - \frac{\Phi(x_2')}{\Phi(x_1')} \right] \nu. \quad (5a)$$

В случае, если в системе возможен химический процесс, то число пар, образующихся в единицу времени, должно определять скорость химической реакции; тогда величина Q_{12} может быть представлена через тепловой эффект реакции, рассчитанный на скорость ее, равную единице. Действительно, имеем:

$$Q = q \, dz/dt.$$

Здесь через q обозначен указанный тепловой эффект, а через dz/dt скорость химической реакции. Количества Q_{12} и Q должны быть или равны друг другу или пропорциональны. Учтявая это получим:

$$\frac{dz}{dt} = (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \left[1 - \frac{\Phi(x_2)}{\Phi(x_1)} \right] \left[1 - \frac{\Phi(x_2')}{\Phi(x_1')} \right] \nu. \quad (6)$$

Равенство (6), очевидно, можно интерпретировать как уравнение кинетики химических реакций, и множитель при ν будет выражать константу этой скорости. Как видим, эта величина значительно общее известного закона Аррениуса. Последний является частным случаем выражения, стоящего при ν в формуле (6).

4. Функцию $\Phi(x)$ можно выразить через функцию Крампа, если над интегралом, ею определяемом, произвести операцию интегрирования по частям. Действительно, после этого она будет иметь вид:

$$\Phi(x) = -\frac{x e^{-x^2}}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \varphi(x).$$

Здесь через $\varphi(x)$ обозначена функция Крампа.

Для больших значений x функцию $\Phi(x)$ можно аппроксимировать рядом следующего вида:

$$\Phi(x) = -\frac{x e^{-x^2}}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1 \cdot 3}{(2x^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2x^2)^3} + \dots \right) \right]. \quad (7)$$

При весьма больших значениях x $\Phi(x)$ будет приближаться к $\sqrt{\pi}/4$. Если величина x достигает не очень больших значений, но все же столь значительных, что можно пренебречь вторым членом, стоящим в квадратной скобке, то функцию $\Phi(x)$ можно заменить следующим приближенным значением:

$$\Phi(x) \cong \frac{\sqrt{\pi}}{4} - \frac{x e^{-x^2}}{2}. \quad (7a)$$

Будем считать количество x_1 , отвечающее верхнему пределу скоростей молекул, равным почти бесконечности, а количества x_2 и x_2' , отвечающие критическим скоростям, столь большими, что позволитель-

но воспользоваться формулой (7а). В этом случае константа скорости химической реакции будет иметь такой вид:

$$\begin{aligned} \beta &= (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \frac{2x_2}{\sqrt{\pi}} \frac{2x_2'}{\sqrt{\pi}} e^{-(x_2^2 + x_2'^2)} = \\ &= (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \frac{4u_2 u_2' k \sqrt{m_1 m_2}}{\pi} e^{-k(m_1 u_2^2 + m_2 u_2'^2)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Обозначим критическое значение кинетической энергии молекул первого рода, рассчитанное на грамм-моль, через E_1 , а ту же величину для молекул второго рода через E_2 ; тогда равенство (8) можно переписать так:

$$\beta = (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{\pi a T} e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT}}. \quad (8a)$$

Полученная формула почти в точности совпадает с законом Аррениуса. Отличие заключается лишь в множителе при показательной функции, который обратно пропорционален абсолютной температуре. Очевидно, количество $E_1 + E_2$ в этой формуле можно трактовать как энергию активации химического процесса.

Если критическая скорость невелика, то аппроксимация функции $\Phi(x)$ рядом (7) не имеет места. Для малых значений x существует другой ряд, дающий с достаточным приближением значения функции $\Phi(x)$. Этот ряд имеет следующий вид:

$$\Phi(x) = \frac{x^3 e^{-x^2}}{1} \left[\frac{1}{1 \cdot 3} + \frac{2x^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} + \frac{2^2 x^4}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7} + \frac{2^3 x^6}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9} + \dots \right]. \quad (9)$$

С помощью этого ряда выражение для константы скорости химической реакции можно преобразовать так:

$$\begin{aligned} \beta &= (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \left[1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{x_2^3 e^{-x_2^2}}{1} \left(\frac{1}{1 \cdot 3} + \frac{2x_2^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} \right) \right] \times \\ &\times \left[1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{x_2'^3 e^{-x_2'^2}}{1} \left(\frac{1}{1 \cdot 3} + \frac{2x_2'^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} + \dots \right) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

В первом приближении это выражение не будет содержать x_2 и x_2' , а поэтому константа скорости реакции не будет зависеть от температуры. Во втором приближении выражению (10) можно придать вид:

$$\begin{aligned} \beta &= (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \left[1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} x_2^3 \right] \left[1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} x_2'^3 \right] = \\ &= (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \left[1 - \frac{4(x_2^3 + x_2'^3)}{\sqrt{\pi}} \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Или, вводя в обращение критические значения кинетической энергии сталкивающихся молекул, будем иметь:

$$\beta = (n_1 + n_2) \frac{\bar{q}_{12}}{q} \left\{ 1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\left(\frac{E_1}{RT} \right)^{3/2} + \left(\frac{E_2}{RT} \right)^{3/2} \right] \right\}, \quad (11a)$$

т. е. получается закон, сильно отличный от закона Аррениуса. Процессы этого рода, повидимому, должны иметь место в природе в тех случаях, когда энергия возбуждения, рассчитанная на грамм-моль, имеет порядок, близкий к значению RT .