

где z — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от T , \mathcal{E} — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная. Закон Аррениуса свидетельствует о том, что для вступления в реакцию реагенты должны преодолеть потенц. барьер, высота которого \mathcal{E} , а множитель $\exp(-\mathcal{E}/RT)$, согласно распределению Максвелла — Больцмана (см. *Больцмана распределение*), пропорционален доле реагирующих частиц, имеющих энергию теплового движения, большую высоты барьера. Типичные значения энергии активации \mathcal{E} десятки ккал/моль. При реакциях активных атомов и радикалов энергия активации меньше и, в частности, может равняться нулю.

Кинетич. теория газов позволяет дать оценку предэкспоненциального множителя z для би- и тримолекулярных реакций в газовой фазе. Скорость бимолекулярной реакции $A+B$ пропорц. кол-ву двойных соударений $z_0[A][B]$, причём фактор двойных столкновений

$$z_0 = (r_A + r_B)^2 [8\pi RT (M_A^{-1} + M_B^{-1})]^{1/2},$$

где r_A, r_B и M_A, M_B — радиусы и массы молекул. Т. к. хим. реакция может произойти только при определ. ориентации молекул в момент столкновения, то $k = pz_0$, где p — вероятность благоприятной ориентации, наз. стериц. фактором. Аналогичным образом может быть оценена и константа скорости тримолекулярной реакции. Поскольку p и z меньше единицы, факторы столкновений дают макс. оценку для констант скоростей реакции (для бимолекулярной реакции $z_0 \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ см³/с, для тримолекулярной реакции $z_0 \sim 10^{-33} - 10^{-35}$ см⁶/с).

При мономолекулярных реакциях превращению подвергаются отд. частицы, обладающие избыточной энергией. Распад молекулы происходит при концентрации этой энергии на определ. хим. связи, к-рая в момент реакции разрывается. Если \mathcal{E} — необходимая для разрыва связи энергия, а ν — частота внутримолекулярных колебаний, то $k \sim \nu \exp(-\mathcal{E}/RT)$. Типичные значения констант скоростей мономолекулярных реакций $10^{13} - 10^{14}$ с⁻¹.

В жидкой фазе каждая молекула в течение определ. времени ($10^{-9} - 10^{-10}$ с) совершает колебания в окружении ближайших соседей, а затем перескакивает в др. положение равновесия. Если произошёл распад молекулы, то образовавшаяся пара радикалов находится в непосредств. близости друг от друга. Рекомбинация радикалов уменьшает константу скорости реакций в жидкой фазе по сравнению с реакциями в газе.

Нахождение абс. значения константы скорости хим.

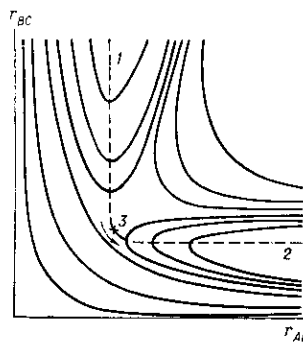


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии для реакции $AB + C \rightarrow A + BC$ [проекция уровней одинаковой энергии на плоскость (r_{AB}, r_{BC}), r — расстояние между атомами].

реакции через характеристики реагирующих молекул — задача *квантовой химии*. Её решение наталкивается на значит. трудности в связи с большим числом участвующих в реакции частиц (ядер, электронов). Поскольку при реакции происходит перегруппировка атомов, то меняется и потенц. энергия системы, зависящая от координат ядер атомов. На первом этапе решения задачи находится рельеф многомерной потенц. энергии с целью найти наиб. выгодный путь реакции, при к-ром реагирующая система преодолевает энергетич. барьер мин. высоты. Потенц. поверхность для реакции $AB + C \rightarrow A + CB$ (все атомы находятся на одной прямой) состоит из двух «долин» 1 и 2, разделённых «перевалом» 3

(рис. 1). Энергетически наимыгоднейший путь обозначен пунктиром — он проходит через перевальную точку. Разреш. потенц. поверхности вдоль реакц. пути изображён на рис. 2. Подавляющее большинство реально осуществляющихся элементарных актов развиваются по путям, близким к проходящему через перевальную точку. Состояние системы атомов, находящейся в перевальной точке или в непосредственной близости от неё, наз. переходным состоянием или активированным комплексом. Введение состояния, переходного между исходным и конечным состояниями, позволяет применить для вычисления константы скорости реакции методы статистич. механики.

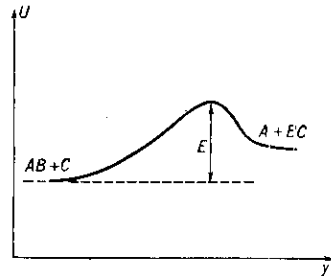


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии U вдоль реакционного пути (y — координата реакции).

В методе переходного состояния, или активированного комплекса, предполагается, что равновесное распределение Максвелла — Больцмана не нарушается, акт реакции протекает адиабатически (электроны движутся гораздо быстрее ядер), движение ядер можно рассматривать методами классич. механики. Эти предположения позволяют найти концентрацию активированных комплексов и скорость их перехода через критич. конфигурацию, а следовательно, константу скорости хим. реакции. Последняя выражается через *статистические суммы* исходных частиц F_{AB}, F_C и активированного комплекса $F_{a.k.}$. Так, для рассмотренной выше бимолекулярной реакции

$$k = \frac{RT}{Nh} \frac{F_{a.k.}}{F_{AB}F_C} \exp(-\mathcal{E}/RT) \quad (8)$$

(N — число Авогадро, h — Планка постоянная). При развитии теории скорости хим. реакции необходимо в нек-рых случаях учитывать искажения равновесного распределения за счёт самой хим. реакции и возможность подбарьерного прохождения частиц (*туннельный эффект*).

Макрокинетика химических реакций. Во мн. случаях (особенно в процессах хим. технологии) хим. превращение происходит в условиях, осложнённых разл. физ. факторами (выделение тепла и его отвод, движение вещества, перемешивание смеси, диффузия реагентов, подвод реагентов и удаление продуктов из реакц. сосуда). Учёт этих факторов — задача *макроскопич. хим. кинетики*. Характеристики элементарного хим. акта, взятые из микроскопич. теории или эксперимента, вводятся в ур-ния механики сплошных сред (ур-ния теплопроводности, диффузии, гидродинамики), решение к-рых позволяет рассчитать течение хим. превращения в реальных ситуациях.

Лит.: Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 3 изд., М., 1987; Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, пер. с англ., М., 1948; Семёнов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд., М., 1958; Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Курс химической кинетики, 4 изд., М., 1984; Бенсон С., Основы химической кинетики, пер. с англ., М., 1964; Денсов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций, М., 1978; Кондратьев В. Н., Икин И. Е., Химические процессы в газах, М., 1981.

Б. В. Новожилов.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ — раздел физики, изучающий свойства газов статистич. методами на основе представлений об их молекулярном строении и определ. законе взаимодействия между молекулами. Обычно к К. т. г. относят лишь теорию неравновесных свойств газов. Осн. объекты применения К. т. г. —