

## ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГАЗЕ

Уманский С.Я.

*Институт Химической Физики РАН, Москва*

*uman@center.chph.ras.ru*

### Аннотация

Рассматривается качественное представление теории элементарного акта химического превращения в газе. Основное внимание уделено следующим вопросам:

- природа поверхностей потенциальной энергии, в поле которых происходит химическое превращение;
- физические основы метода переходного состояния, его возможности и ограничения;
- статистическая теория бимолекулярных реакций;
- роль колебательной энергии в химическом превращении в газе.

Каждая глава завершается задачами с решениями, в которых предлагается либо вывести приведенные в основном тексте результаты, либо провести конкретные, доведенные до числа расчеты, иллюстрирующие материал, изложенный в главе.

В приложениях обсуждаются все использованные единицы физических величин, описываются различные принятые в химической литературе классификации газофазных реакций, даны основные представления теории атома, а также приведены основные соотношения химической термодинамики и формулы статистической термодинамики газов.

The qualitative notions of the theory of elementary chemical reactions in gases are considered. The main attention is devoted to the following topics:

- nature of potential energy surfaces at which chemical transformation takes place;
- physical foundations, possibilities and restrictions of the transition state theory;
- statistical theory of bimolecular reactions;
- role of vibrational energy in gas phase chemical reactions.

Each chapter is completed by problems with solutions. The problems are devoted either to derivation of the results presented in the main text or to performing numerical calculations illustrating the contents of the chapter.

The following topics are considered in the attachments: units of measurement, classification of gas phase reactions, atomic structure, chemical and statistical thermodynamics of gases.

### Предисловие

За последние годы в связи с доступностью мощных ЭВМ теория элементарных процессов в газе все больше становится областью прикладной математики. При этом все более теряются ясные физические принципы, лежащие в основе этой теории, создание которой связано с такими именами, как Е.Вигнер, Г.Эйринг, М.Поляни, а из российских ученых – Л.Д.Ландау, Е.Е.Никитин. В то же время кинетика химических реакций в конденсированной фазе и на границах раздела фаз, которой посвящена львиная доля современных исследований, еще далека от детального проникновения в природу химического превращения как такового. В такой ситуации представляется целесообразным вернуться немного назад и изложить основные качественные представления теории элементарного акта химического превращения в газе. Подобная информация будет полезной и тем, кто предполагает работать с конденсированными средами, поскольку многие качественные особенности самого акта химического превращения в газе и в конденсированной среде одинаковы, однако в первом случае они выступают в чистом виде, не осложненные проблемой взаимодействия реакционного центра со средой.

Еще одной причиной является то, что в настоящее время практически отсутствует широко доступная литература на русском языке, специально посвященная теории элементарного акта химического превращения. Последняя известная автору книга [1] вышла в 1990 г. крошечным тиражом и по своей сложности доступна только физикам-теоретикам. Изложение в настоящей публикации близко по духу к изложению соответствующих вопросов в книгах [2–5]. Для более глубокого ознакомления с предметом можно рекомендовать также книгу Е.Е.Никитина [6] и особенно принадлежащие создателям теории элементарного химического превращения классические книги [7, 8]. Некоторые вопросы рассмотрены в книге [9].

Используемые здесь представления кинетической теории газов и химической и статистической термодинамики подробно и доступно изложены в классическом учебнике Э.А.Мелвин-Хьюза [10].

Книга организована следующим образом. Каждая глава (кроме вводной первой) завершается задачами с решениями, в которых предлагается либо вывести приведенные в основном тексте результаты, либо провести конкретные, доведенные до числа расчеты, иллюстрирующие материал, изложенный в главе. Формулы нумеруются независимо в каждой главе, а при ссылке на формулу из другой главы указывается сначала номер этой главы, а затем номер формулы.

Как показывает опыт, при изложении вопросов, связанных с химической кинетикой, неудобно (да и практически невозможно) строго придерживаться какой-то одной системы единиц. Поэтому в книге без специальных пояснений используются единицы из различных систем. С целью компенсировать этот недостаток в Приложении I обсуждаются все использованные единицы и даны соотношения между ними. Отметим, что все моменты количества движения (часто для краткости будет использоваться также термин угловой момент) будут измеряться в естественных для молекулярной физики единицах постоянной Планка  $\hbar$  и считаться безразмерными. Для получения правильной размерности в формулы должны входить величины угловых моментов, умноженные на  $\hbar$ .

С целью облегчения чтения основного материала помимо указанного в Приложении II описываются различные принятые в химической литературе классификации газофазных реакций, в приложении III даны основные представления теории атома, а в Приложении IV приведены основные соотношения химической термодинамики и формулы статистической термодинамики газов.

Для понимания содержания предлагаемой книги достаточно знания основ классической и квантовой механики и статистической физики в объеме университетского курса.

Автор хотел бы выразить благодарность сотрудникам Кафедры химической кинетики Химического факультета МГУ за плодотворные обсуждения.

## Глава 1. Почему именно элементарный процесс химического превращения в газе?

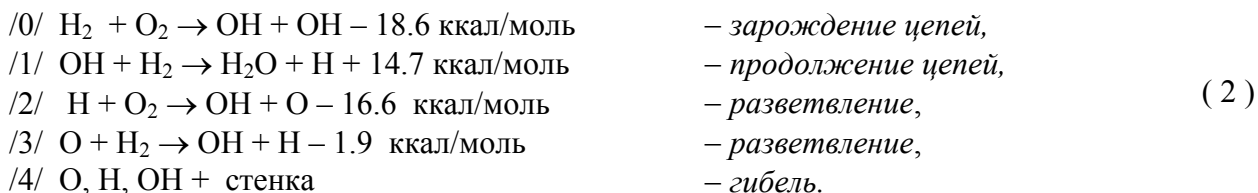
Химическая кинетика – это раздел химии, занимающийся изучением протекания химических реакций во времени. В идеале она должна ответить на вопрос о том, как для смеси некоторых веществ, о которой известно, что в ней в принципе могут образоваться нужные продукты, подобрать такие условия – температуру, давление, состав смеси, внешнее световое воздействие и т.п., чтобы эти продукты получались на самом деле, причем оптимальным образом.

Хорошим примером, иллюстрирующим сложность возникающих проблем, является простейшая реакция – горение водорода. Стехиометрическое уравнение этой реакции выглядит так:



Однако хорошо известно, что это уравнение не имеет практически никакого отношения к тому, как на самом деле протекает химическое превращение. Если смешать водород с кислородом при комнатной температуре в темноте, то не удастся обнаружить никакой реакции. В то же время при повышении температуры или световом воздействии может произойти взрыв. Эта реакция исследовалась кинетиками в течение многих лет, так как она является простейшим примером открытых Н.Н.Семеновым (*Н.Н.Семенов, 1925*) цепных разветвленных реакций, к которым относятся очень многие практически важные процессы горения.

На самом деле в смеси водорода с кислородом происходит большое число так называемых элементарных реакций. В частности установлено, что при достаточно низких давлениях основную роль играют следующие реакции:



Полная схема реакции гораздо сложнее – она включает 24 реакции. Изучение таких сложных реакций, когда наряду с химическими реакциями надо учитывать диффузионные процессы, а также процессы тепло- и массопереноса, составляет предмет макрокинетики. Однако, как правило, определяющую роль в макрокинетическом процессе играют разыгрывающиеся на микроуровне элементарные процессы химического превращения при столкновениях молекул.

Принципиальная важность такого разбиения сложного процесса химического превращения на элементарные стадии была осознана химиками к началу тридцатых годов, в значительной степени благодаря работам Н.Н.Семенова и его учеников. Тогда же началось систематическое экспериментальное исследование элементарного акта химического превращения в газах как такового. Существенным стимулом для подобных исследований послужило то, что как раз к этому времени благодаря созданию и развитию квантовой механики были развиты адекватные теоретические представления о природе химической связи и сил взаимодействия между сталкивающимися молекулами.

К новому всплеску интереса к динамике элементарного акта химического превращения в газе начиная с конца шестидесятых годов привело то, что иногда называют лазерной революцией в химической кинетике. Эта революция с одной стороны радикально изменила экспериментальные возможности химика-кинетика, а с другой поставила перед ним принципиально новые вопросы, на которые раньше (вплоть до конца шестидесятых годов) он даже не представлял как ответить. Эти вопросы связаны с распределением продуктов химических

реакций по определенным квантовым состояниям, а также с ролью различных степеней свободы молекул (электронных, колебательных, вращательных поступательных) в промотировании химических реакций. Ответы на них, как правило, требуют понимания тонких особенностей динамики элементарного акта химического превращения.

В самое последнее время интерес химиков-кинетиков все более смещается в сторону исследования реакций в конденсированной фазе и особенно на границе раздела фаз, где до сих пор имеется огромное число практически важных нерешенных проблем. Газофазная же кинетика, с одной стороны может считаться в значительной степени завершенной наукой, представляющей интерес только с прикладной точки зрения. С другой стороны в свете вышесказанного изучение газофазных реакций продолжает представлять фундаментальный интерес (который, правда, многие кинетики считают чисто академическим), поскольку позволяет все глубже проникать в "интимный" динамический механизм химического превращения.

Дело в том, что, в отличие от конденсированной фазы, в газе условия таковы, что акт химического превращения выделяется в чистом виде. Характерное время  $\tau_{\text{kin}}$  между столкновениями в газе при нормальных условиях (плотность молекул  $n \sim 10^{19}$  молекул/см<sup>3</sup>) имеет величину порядка  $10^{-9}$  с. Время столкновения, а, следовательно, и химической перестройки,  $\tau_{\text{col}} \sim \ell/u$ , где  $\ell \sim 10^{-8}$  см – характерный размер молекул, а  $u \sim 10^5$  см/с – характерная средняя тепловая скорость молекул в газе, так что  $\tau_{\text{col}} \sim 10^{-13}$  с.

Таким образом, как правило, химическая перестройка в каждом столкновении может рассматриваться отдельно от процесса взаимодействия пары сталкивающихся молекул с другими молекулами газа. Есть, конечно, и ситуации, когда  $\tau_{\text{col}}$  аномально велико и значительно превосходит указанную выше оценку. Условия, когда это может происходить, будут обсуждаться особо. Однако оценки показывают, что в газе при давлениях, не превышающих десятков атмосфер, никогда не требуется рассматривать взаимодействие более, чем трех молекул. Дополнительные возможности исключения влияния столкновений реагирующих молекул с молекулами среды обеспечивает то, что в газе можно легко менять плотность молекул (в практической газовой кинетике от  $\sim 10^{12}$  до  $\sim 10^{20}$  молекул/см<sup>3</sup>).

Совсем другая ситуация в конденсированной фазе. Здесь плотность молекул  $n \sim 10^{22} \div 10^{23}$  молекул/см<sup>3</sup> и практически не может быть изменена. Таким плотностям соответствует время между столкновениями  $\tau_{\text{kin}} \sim 10^{-13}$  с, т.е. сравнимое со временем столкновения  $\tau_{\text{col}}$ . Поэтому процесс химической перестройки в конденсированной фазе происходит под аккомпанемент столкновений с молекулами среды и не может быть выделен в чистом виде.

При столкновениях молекул в газе происходят не только химические реакции, но и процессы передачи энергии возбуждения с одних внутренних степеней свободы молекул на другие, а также обмен энергией между внутренними степенями свободы молекул и их поступательными степенями свободы. Поскольку, например, в активной среде лазера обязательно присутствуют всевозможные возбужденные частицы, эти процессы также очень важны. Однако здесь они будут рассмотрены только в одном аспекте - в связи с процессами активации молекул при мономолекулярном распаде.

Предыдущие рассуждения велись так, как будто все процессы в газе происходят при столкновении двух частиц. Но ведь известно, что при рассмотрении газофазных реакций различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции (подробнее о классификации газофазных химических реакций см. Приложение II).

На первый взгляд простейшими являются мономолекулярные реакции, в которых происходит изменение химической природы одной молекулы в одном акте реакции. Это может быть распад или изомеризация. Ниже для определенности всегда будет иметься в виду распад. В рамках формальной кинетики изменение плотности  $n_X$  (числа частиц в 1 см<sup>3</sup>) распадающихся молекул  $X$  во времени описывается простейшим уравнением :

$$\frac{dn_X}{dt} = -k_{uni}n_X. \quad (3)$$

Однако эта простота обманчива поскольку, как показывают эксперименты,  $k_{uni}$  зависит от полного давления  $p$  в системе. При низких давлениях она растет пропорционально  $p$ , а при повышении давления выходит на насыщение. Происхождение этой зависимости будет подробно обсуждаться позднее. Здесь следует отметить только, что, как это было впервые осознано Ф. Линдемманом (*F.A. Lindemann, 1922*), такой характер зависимости  $k_{uni}$  от  $p$  обусловлен тем, что мономолекулярная реакция, являясь элементарной с макроскопической точки зрения, на микроскопическом уровне отвечает совокупности процессов обмена энергией при столкновениях распадающейся молекулы с другими молекулами и процессов химической перестройки в богатой энергией (ее называют активной) молекуле. Процесс распада такой молекулы, имеющей энергию  $E$  на внутренних степенях свободы, превышающую энергию разрыва связи, характеризуется временем жизни  $\tau(E)$  активной молекулы или константой скорости ее распада  $k^*(E) = 1/\tau(E)$ . Связь между  $k^*(E)$  и  $k_{uni}$  получается в результате решения микроскопических уравнений, описывающих связанные процессы передачи энергии и распада.

Самыми сложными должны казаться тримолекулярные реакции, для осуществления которых требуется столкновение трех молекул газа. Однако элементарные тримолекулярные реакции, в которых бы менялось химическое строение всех трех сталкивающихся частиц, встречаются очень редко. Единственной известной автору надежно установленной прямой тримолекулярной реакцией является реакция  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ . Поэтому подобные реакции ниже рассматриваться не будут.

Имеется, однако, широкий класс реакций, которые также следует отнести к тримолекулярным. Это реакции рекомбинации и реакции присоединения:



Столкновение с третьей частицей  $M$  (буферной частицей), которая не меняет своей химической природы, необходимо, чтобы она унесла выделяющуюся при образовании связи  $XY$  энергию и, следовательно, стабилизировала эту молекулу. Но ведь процесс (3) просто обратный по отношению к мономолекулярному распаду  $XY$  и поэтому не сложнее его. При этом довольно очевидно, что знания механизма мономолекулярного распада достаточно для понимания механизма обратной ему рекомбинации или присоединения.

Остались бимолекулярные реакции, которые происходят при столкновении двух молекул. Они являются самыми простыми с кинетической точки зрения, так как происходят в процессе одного столкновения пары молекул. В тех случаях, когда время столкновения аномально велико (существует так называемый долгоживущий промежуточный комплекс), бимолекулярные реакции могут описываться через характеристики образования этого комплекса и его мономолекулярного распада. Так что фактически теория бимолекулярных реакций охватывает в газе, по крайней мере с точки зрения динамики элементарного акта химического превращения, практически все вопросы, касающиеся упоминавшихся выше двух других типов реакций. Поэтому далее основное внимание будет уделено бимолекулярным реакциям.

## Глава 2. Характеристики элементарных бимолекулярных реакций

### 2.1. Упругое рассеяние сферически симметричных частиц

В этой главе будут рассмотрены величины, характеризующие эффективность химического превращения при столкновении двух молекул газа. Это дифференциальное и полное сечения реакции и константы скорости реакции. Однако прежде чем переходить к реакциям, кратко рассмотрим простейший процесс, возможный при столкновении двух частиц – их упругое рассеяние, в предположении, что движение частиц подчиняется законам классической механики. Это позволит достаточно наглядно продемонстрировать физический смысл важнейшей характеристики процесса, происходящего при столкновении молекул – сечения этого процесса и ввести ряд других понятий, часто встречающихся в теории молекулярных столкновений.

Пусть две частицы X и Y, имеющие массы  $m_X$  и  $m_Y$ , взаимодействуют друг с другом посредством центрального потенциала  $U(R)$  ( $R$  – расстояние между частицами), обращаясь в нуль при  $R \rightarrow \infty$ . В системе координат, в которой неподвижен центр масс сталкивающихся частиц (системе центра масс), это столкновение соответствует упругому рассеянию частицы X, которой должна быть приписана приведенная масса

$$\mu = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y} \quad (1)$$

в поле  $U(R)$ , создаваемом частицей Y, жестко закрепленной в начале координат. При движении частицы X в поле центрального потенциала сохраняется ее момент количества движения  $\vec{L}$ . Поэтому движение происходит в одной плоскости (плоскости столкновения), перпендикулярной  $\vec{L}$ , и траектория движения полностью определяется двумя параметрами:

- 1) прицельным параметром  $b$ , равным расстоянию наибольшего сближения частиц X и Y при условии, что потенциал взаимодействия  $U(R) = 0$ ;
- 2) скоростью  $u$  частицы X, когда она находится на бесконечно большом расстоянии от неподвижной частицы Y, или соответствующей кинетической энергии

$$\varepsilon_t = \frac{\mu u^2}{2} \quad (2)$$

( $u$  – относительной скорость частиц X и Y в не связанной с ними лабораторной системе координат, а  $\varepsilon_t$  – кинетическая энергия их относительного движения). При этом

$$\hbar L = \mu u b. \quad (3)$$

Выбирая в плоскости столкновения ось  $z$  параллельной  $\vec{u}$  (при этом прицельный параметр отсчитывается вдоль оси  $x$ ) и вводя полярные координаты  $R$  и  $\phi$ , (см. рис. 2.1) легко показать, что радиальное и угловое движения разделяются. При этом радиальное движение описывается как обычное одномерное движение, но в поле эффективного потенциала

$$U_{\text{eff}}(R) = U(R) + U_{\text{cf}}(R), \quad (4)$$

включающего центробежный потенциал.

$$U_{\text{cf}}(R) = \frac{\hbar^2 L^2}{2\mu R^2} = \frac{b^2 \varepsilon_t}{R^2}. \quad (5)$$

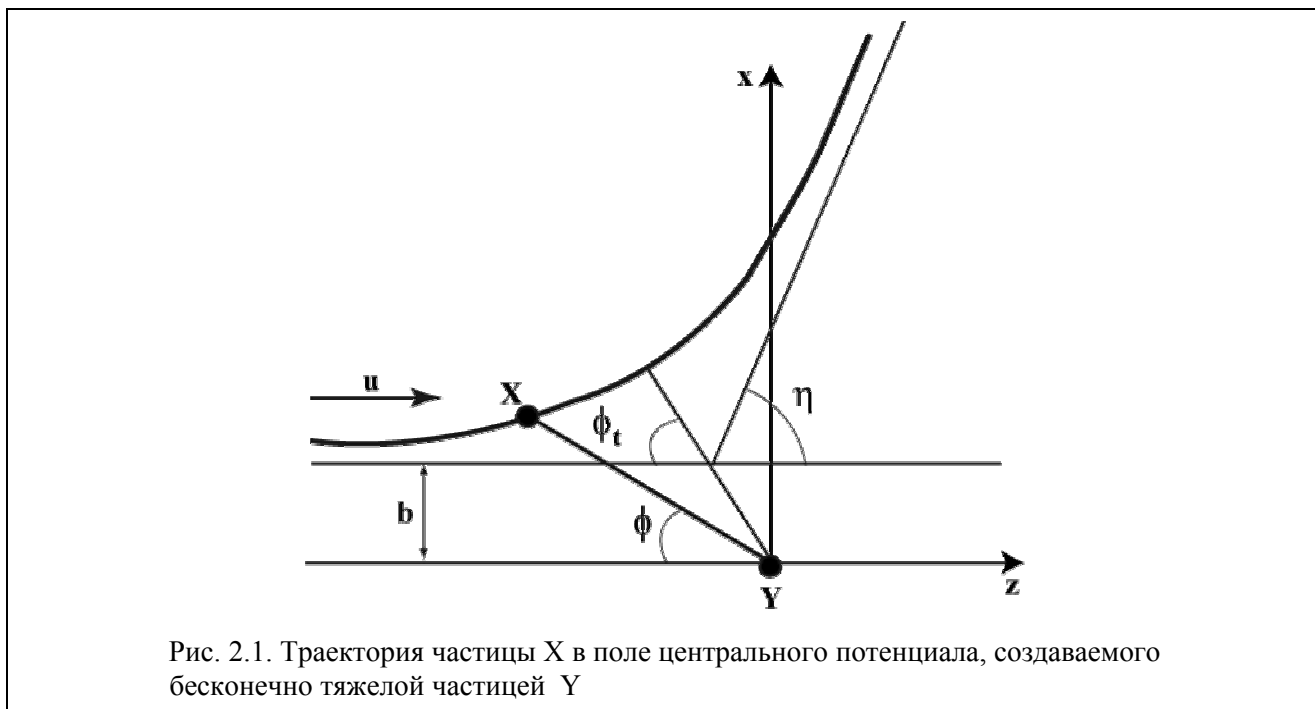


Рис. 2.1. Траектория частицы X в поле центрального потенциала, создаваемого бесконечно тяжелой частицей Y

Очевидно, что кинетическая энергия  $\epsilon_t$  относительного движения молекул при  $R \rightarrow \infty$  равна полной энергии системы. Поэтому из закона сохранения энергии следует, что радиальная скорость  $dR/dt$  дается уравнением

$$\frac{dR}{dt} = \pm \sqrt{\frac{2}{\mu} [\epsilon_t - U_{\text{eff}}(R)]}. \quad (6)$$

Здесь знак минус отвечает сближению частицы с центром сил до точки поворота  $R_t$ , отвечающей наибольшему сближению частицы с силовым центром, которая определяется из условия

$$U_{\text{eff}}(R) = \epsilon_t, \quad (7)$$

а знак плюс – удалению рассеянной частицы от точки поворота на бесконечность.

Эффект рассеяния характеризуется углом отклонения  $\eta$  траектории движения частицы от первоначального направления (иногда эту величину называют функцией отклонения). Траектория движения частицы в центральном поле симметрична по отношению к прямой, проведенной в ближайшую к центру сил точку траектории, которой в радиальном движении очевидно отвечает точка поворота  $R_t$ . Поэтому, как видно из рис. 2.1,

$$\eta = \pi - 2\phi_t, \quad (8)$$

где  $\phi_t$  – угол поворота траектории в процессе сближения частицы с центром сил до точки поворота. Учитывая, что сохраняющийся в процессе движения момент количества движения равен

$$\hbar \mathcal{L} = \mu u b = \mu R^2 \frac{d\phi}{dt}, \quad (9)$$

принимая за начало отсчета времени  $t$  момент наибольшего сближения частицы с центром сил (начало процесса рассеяния отвечает большим отрицательным значениям  $t$ , а конец – его

большим положительным значениям) и используя (7), получим следующее выражение для  $\phi_t$  как функции  $b$  и  $\varepsilon_t$ :

$$\phi_t(b, \varepsilon_t) = \int_{R_t}^{\infty} \frac{bdR}{R^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\varepsilon_t}}} \quad (10)$$

Отметим, что для отталкивательных потенциалов угол отклонения положителен и варьирует в интервале от 0 до  $\pi$ , а для притягивающих – отрицателен и может принимать сколь угодно большие отрицательные значения. Для немонотонных потенциалов, имеющих области и притяжения и отталкивания, угол отклонения как функция прицельного параметра может менять знак.

Соотношения (8) и (10) полностью определяют рассеяние одной частицы. Однако в экспериментах обычно приходится иметь дело не с отклонением одной частицы с фиксированной энергией и прицельным параметром, а с рассеянием пучка одинаковых частиц,

падающих на силовой центр с одинаковой скоростью  $\vec{u}$  (см. рис.2.2). Различные частицы в пучке обладают различными прицельными параметрами и поэтому отклоняются на различные углы. Введем систему координат с началом в точке расположения центра сил и ось  $z$ , направленную по  $\vec{u}$ . Наблюдаются частицы, попадающие в телесный угол  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ , лежащий вблизи направления с полярным углом  $\theta$  (в рассматриваемом случае его называют углом рассеяния) и азимутальным углом  $\varphi$  в выбранной системе координат. Число  $dN$  таких частиц в единицу времени неудобно для характеристики процесса рассеяния, так как оно очевидно пропорционально  $d\Omega$  и плотности потока  $n_{xu}$  частиц в падающем пучке, где  $n_x$  – плотность частиц в падающем пучке. Поэтому вводится величина

$$q = \frac{1}{n_{xu}} \frac{dN}{d\Omega} \quad (11)$$

Эта величина имеет размерность площади и называется дифференциальным сечением рассеяния. Оно полностью определяется потенциалом взаимодействия частиц  $X$  и  $Y$ .

Для получения явного выражения для  $q$  учтем два обстоятельства. Во-первых, картина рассеяния пучка частиц сферически симметричным потенциалом инвариантна относительно вращения вокруг оси  $z$  выбранной нами системы координат. Во-вторых, поскольку угол рассеяния  $\theta$  может изменяться от 0 до  $\pi$ , а угол отклонения  $\eta$ , как отмечалось выше, от  $-\infty$  до  $\pi$ , то на угол  $\theta$  рассеиваются частицы с углом отклонения

$$\eta = \pm\theta - 2\pi m, \quad (12)$$

где  $m$  – целое положительное число или нуль. Значение  $m$  и знак перед  $\theta$  выбираются таким образом, чтобы равенство (12) выполнялось для  $0 \leq \theta \leq \pi$ .

Если потенциал взаимодействия между частицами является монотонной функцией  $R$ , то  $|\eta|$  монотонно убывает с ростом  $b$ . При этом связь между  $\eta$  и  $b$  взаимно однозначна и уравнение (12) удовлетворяется только при одном значении знака – плюса для отталкивательного потенциала и минуса – для притягивающего. В таком случае в заданный телесный угол  $d\Omega$  вследствие отмеченной выше цилиндрической симметрии картины рассеяния рассеиваются лишь те частицы, которые летят с прицельным параметром в определенном интервале между  $b(\theta)$  и  $b(\theta) + db(\theta)$  и азимутальным углом от  $\varphi$  до  $\varphi + d\varphi$ . Вид функции  $b(\theta)$  определяется видом функции  $b(\eta)$  и соотношением (12). Число таких частиц в единицу вре-

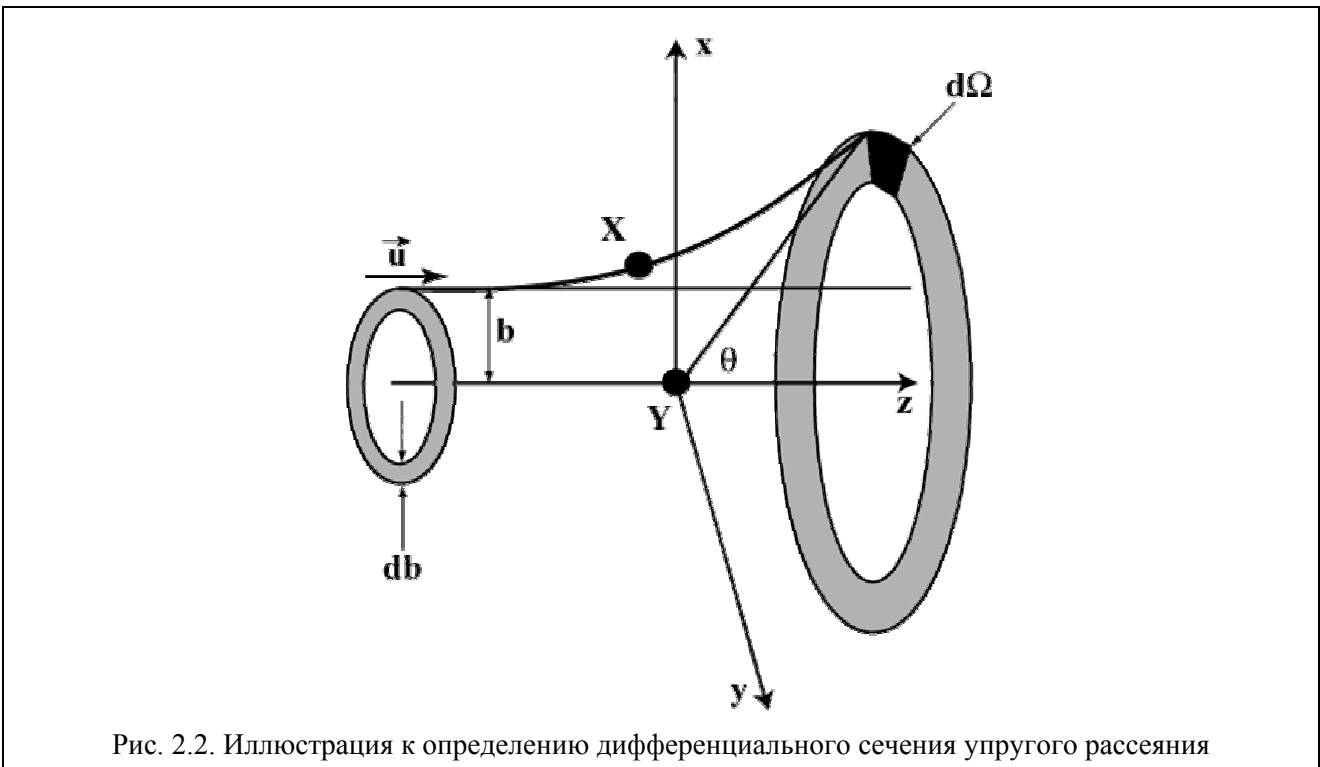
мени равно произведению плотности потока частиц  $n\chi u$  на площадь сегмента кольца между окружностями с радиусами  $b$  и  $b+db$  и углом раствора  $d\varphi$  (см. рис.2.2). Поэтому, учитывая определение (11), имеем:

$$q \sin\theta \, d\theta = b \, db. \tag{13}$$

Принимая во внимание, что  $db = \left| \frac{db}{d\theta} \right| d\theta$  (абсолютное значение производной берется потому, что она может быть отрицательной), приходим к следующему выражению для дифференциального сечения:

$$q(\theta, \varepsilon_t) = \frac{b(\theta)}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|. \tag{14}$$

В случае немонотонных потенциалов рассмотрение несколько сложнее и мы не будем на нем здесь останавливаться.



Полное число  $N$  частиц, рассеянных в единицу времени на все углы получается интегрированием  $dN$  по всем телесным углам и опять пропорционально плотности падающего потока. Коэффициент пропорциональности  $\sigma(\varepsilon_t)$ , который называется полным сечением рассеяния, дается следующей формулой:

$$\sigma(\varepsilon_t) = 2\pi \int_0^{\pi} q(\theta, \varepsilon_t) \sin\theta \, d\theta. \tag{15}$$

Пусть потенциал взаимодействия строго обращается в нуль при  $R > R_0$ . Тогда частицы с прицельными параметрами, превышающими  $R_0$ , отклоняться рассеивающим центром не будут. Воспользовавшись (14), выражение (15) можно переписать в виде:

$$\sigma(\varepsilon_t) = 2\pi \int_0^{b_{\max}=R_0} b db = \pi R_0^2. \quad (16)$$

Таким образом, в этом случае полное сечение упругого рассеяния равно геометрическому поперечному сечению области, в которой происходит рассеяние, что находится в соответствии с физической интуицией и оправдывает название этой величины.

Для потенциалов взаимодействия, которые не исчезают на конечном расстоянии (т.е. которые, хотя и слабо, но отклоняют частицы с любыми прицельными параметрами) полное сечение упругого рассеяния, рассчитанное в рамках принятой здесь классической механики, всегда равно бесконечности. Эта трудность, обязанная рассеянию на очень малые углы, преодолевается в квантовой теории. Обсуждение этого и многих других вопросов, касающихся упругого рассеяния, можно найти в книгах [4, 5].

## 2.2. Сечения и константы скорости бимолекулярных химических реакций

Наиболее детальная информация о динамике бимолекулярной реакции получается в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками, в которых кроме химического состава реагентов и продуктов задаются их квантовые состояния, а также скорости поступательного движения. Ниже квантовые состояния молекул будут обозначаться буквами в скобках после символа молекулы, например  $X(a)$ ,  $Y(b)$ . Эти буквы характеризуют набор всех квантовых чисел (электронных, колебательных, вращательных). Уравнение химической реакции при этом записывается в виде:

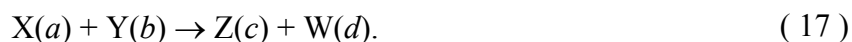


Схема эксперимента со скрещенными молекулярными пучками показана на рис.2.3.

Пучки молекул  $X(a)$  и  $Y(b)$ , имеющих массы  $m_X$ ,  $m_Y$ , скорости  $\vec{V}_X$ ,  $\vec{V}_Y$  и плотности (числа частиц в  $1 \text{ см}^3$ )  $n_X(a)$ ,  $n_Y(b)$  соответственно, сталкиваются в некоторой области пространства с объемом  $\Delta V$ . Регистрируются продукты  $Z(c)$  и  $W(d)$ . При этом число  $dNZ(c)$  молекул  $Z(c)$ , поступающих в  $1 \text{ с}$  на детектор, собирающий частицы из малого телесного угла  $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\varphi$  вблизи направления, задаваемого сферическими углами  $\theta$  и  $\varphi$  в системе координат, ось  $z$  которой параллельна относительной скорости  $\vec{u} = \vec{V}_Y - \vec{V}_X$  пропорциональна  $n_X(a)$ ,  $n_Y(b)$ ,  $\Delta V$ ,  $u = |\vec{u}|$  и  $d\Omega$ :

$$dNZ(c) = q_{ab,cd}(\theta, \varphi, \varepsilon_t) n_X(a) n_Y(b) \Delta V u d\Omega, \quad (18)$$

где так же, как и в случае упругого рассеяния

$$\varepsilon_t = \frac{\mu u^2}{2} \quad (19)$$

– кинетическая энергия относительного движения молекул, а

$$\mu = \frac{m_X m_Y}{(m_X + m_Y)} \quad (20)$$

-- приведенная масса молекул реагентов  $X$  и  $Y$ . Входящий в (18) коэффициент пропорциональности  $q_{ab,cd}(\theta, \varphi, \varepsilon_t)$  имеет размерность площади и называется дифференциальным сечением реакции.

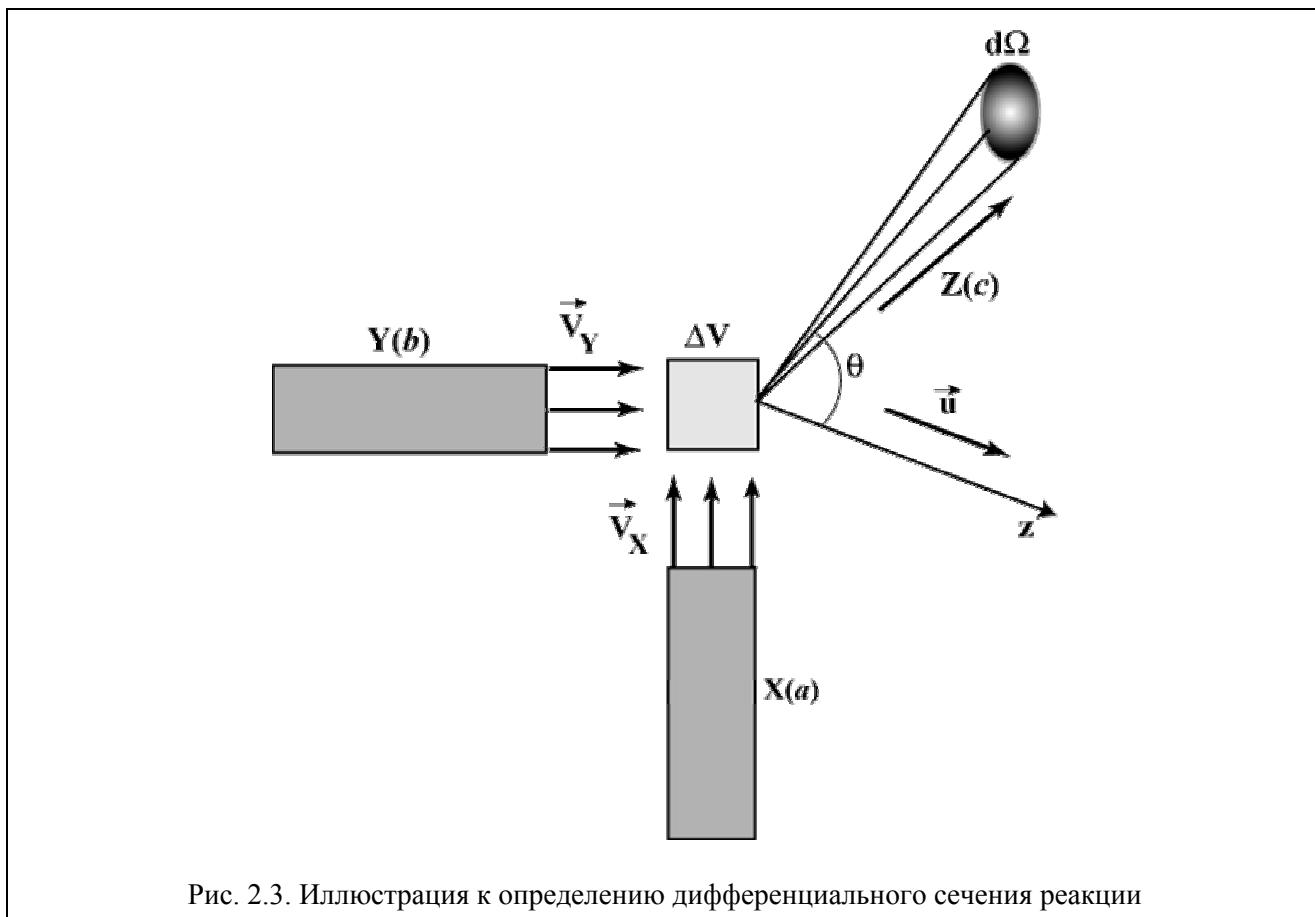


Рис. 2.3. Иллюстрация к определению дифференциального сечения реакции

Полное число  $N_{Z(c)}$  молекул  $Z(c)$ , образующихся в объеме  $\Delta V$  в единицу времени получается интегрированием  $dN_{Z(c)}$  по всем углам наблюдения:

$$N_{Z(c)} = \sigma_{ab,cd}(\epsilon_i) n_{X(a)} n_{Y(b)} \Delta V u, \tag{21}$$

где

$$\sigma_{ab,cd}(\epsilon_i) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) q_{ab,cd}(\theta, \varphi, \epsilon_i) \tag{22}$$

– полное сечение реакции. Эта величина имеет смысл площади, в которую при столкновении с относительной скоростью  $u$  должны попасть реагенты  $X(a)$  и  $Y(b)$ , чтобы образовались продукты  $Z(c)$  и  $W(d)$ .

Это все еще слишком детализированная характеристика, в первую очередь потому, что обычно среди состояний  $a, b, c, d$  имеются группы с одинаковой энергией. Уровни энергии молекул  $X, Y, Z$  и  $W$  будут обозначаться  $\epsilon_i, \epsilon_j, \epsilon_l$  и  $\epsilon_m$  соответственно. О состояниях, принадлежащих таким группам, говорят, что они вырождены, а число  $g$  этих состояний в группе называют статистическим весом или степенью вырождения энергетического уровня. Наиболее часто встречающимся примером группы вырожденных состояний является набор состояний молекулы, отвечающих определенному значению квадрата ее момента количества движения и отличающихся значениями проекции этого момента количества движения на некоторое выделенное в пространстве направление. В настоящее время существуют весьма изощренные экспериментальные методы, позволяющие регистрировать различные вырожденные состояния, принадлежащие одному энергетическому уровню. Однако в обычных кинетических

экспериментах (даже в молекулярных пучках) этого сделать не удастся. Поэтому в химической кинетике обычно имеют дело не с молекулами в определенных квантовых состояниях, принадлежащих некоторой группе вырожденных состояний, а с молекулами, имеющими определенную энергию, соответствующую этой группе. При этом предполагается, что вероятности обнаружить молекулу реагента X или Y в каком либо из вырожденных состояний с энергией  $\varepsilon_i$  или  $\varepsilon_j$  равны  $1/g_i$  и  $1/g_j$  соответственно. При этом реакцию (17) записывают в виде



и характеризуют ее величиной  $\sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t)$  – сечением, усредненным по всем вырожденным начальным состояниям  $a_i$  с энергией  $\varepsilon_i$  и  $b_j$  с энергией  $\varepsilon_j$  и просуммированным по всем вырожденным конечным состояниям  $c_l$  и  $d_m$  с энергиями  $\varepsilon_l$  и  $\varepsilon_m$ :

$$\sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t) = \frac{1}{g_i g_j} \sum_{a_i} \sum_{b_j} \sum_{c_l} \sum_{d_m} \sigma_{a_i b_j \cdot c_l d_m}(\varepsilon_t). \quad (24)$$

Одной из важнейших характеристик элементарного процесса химического превращения являются его энергетический  $\varepsilon_{th}$  и эффективный  $\varepsilon_{th,eff}$  пороги.

Под энергетическим порогом понимается минимальная энергия относительного движения сталкивающихся молекул, при которой элементарный процесс химического превращения оказывается разрешенным в силу закона сохранения энергии. Для экзотермических процессов, в которых внутренняя энергия реагентов  $\varepsilon_i + \varepsilon_j$  превышает внутреннюю энергию продуктов  $\varepsilon_l + \varepsilon_m$  энергетический порог  $\varepsilon_{th} = 0$ . Для эндотермических процессов, где  $\varepsilon_l + \varepsilon_m > \varepsilon_i + \varepsilon_j$ , энергетический порог  $\varepsilon_{th} = \varepsilon_l + \varepsilon_m - \varepsilon_i - \varepsilon_j$ .

Под эффективным порогом понимается такая величина  $\varepsilon_t$ , при которой сечение достигает некоторого наперед заданного значения. Хотя в соответствии с таким определением эффективный порог зависит от выбора этого наперед заданного значения сечения, в практических ситуациях неоднозначность невелика. Обычно эффективный порог можно более или менее однозначно ассоциировать с той величиной  $\varepsilon_t$ , при которой сечение начинает резко возрастать. В отличие от  $\varepsilon_{th}$  величина  $\varepsilon_{th,eff}$  определяется в каждом конкретном случае динамикой процесса. При этом следует отметить, что при изучении химических реакций, как правило, практический интерес представляет именно эффективный порог. В частности именно такой смысл имеет фундаментальная в химической кинетике величина энергии активации химической реакции (см. ниже формулу (57)), физическая природа которой подробно обсуждается в Разделе 4.2.

Для скорости  $dn_{Z(l)}/dt$  образования  $Z(l)$  в области пересечения пучков можно очевидно написать:

$$\frac{N_{Z(l)}}{\Delta V} \cong \frac{dn_{Z(l)}}{dt} = \sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t) n_X(i) n_Y(j) u. \quad (25)$$

Представим теперь газ в замкнутом объеме  $V$ , в котором происходит та же реакция (23), причем плотности молекул  $X(i)$ ,  $Y(j)$  есть  $n_X(i)$ ,  $n_Y(j)$ . Объем  $V$  можно разбить на бесконечно малые элементы объема  $dV$ , в которых происходят столкновения скрещивающихся пучков молекул. Если при этом учесть, что молекулы распределены по скоростям с функциями распределения  $f_X(\vec{V}_X)$  и  $f_Y(\vec{V}_Y)$ , то, учитывая (25), получим следующее выражение для количества молекул  $Z(l)$ , образующихся в единице объема газа в 1с:

$$\frac{dn_{Z(l)}}{dt} = k_{ij,lm} n_{X(i)} n_{Y(j)}, \quad (26)$$

где имеющая размерность см<sup>3</sup>/с константа скорости процесса

$$k_{ij,lm} = \int d^3 \vec{V}_X \int d^3 \vec{V}_Y f_X(\vec{V}_X) f_Y(\vec{V}_Y) |\vec{V}_X - \vec{V}_Y| \sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t). \quad (27)$$

Распределение молекул газа по скоростям в подавляющем числе практически интересных случаев можно считать максвелловским, отвечающим некоторой (ее часто называют поступательной) температуре T. Надо, правда, иметь в виду, что встречаются весьма интересные исключения, например фронт сильной ударной волны, газы в поле сильного лазерного излучения. В ряде случаев сами химические реакции приводят к заметным отклонениям от максвелловского распределения по скоростям. В этой книге, посвященной элементарному акту химического превращения подобные ситуации, требующие детального анализа процессов релаксации поступательной энергии молекул (решения кинетического уравнения Больцмана) рассматриваться не будут.

Максвелловское распределение  $f^{(0)}(\vec{V})$  молекул с массой m по скоростям имеет вид:

$$f^{(0)}(\vec{V}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2k_B T}\right). \quad (28)$$

Подставляя в (25) максвелловские функции распределения (28) молекул X и Y по скоростям получим (см. **Задачу 2.2**) следующее выражение для так называемой микроскопической константы скорости реакции  $k_{ij,lm}(T)$ :

$$k_{ij,lm}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_t d\varepsilon_t}{(k_B T)^2} \sigma_{ij,lm}(\varepsilon_t) \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}\right). \quad (29)$$

Отметим, что  $\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}$  есть не что иное, как средняя относительная скорость  $\langle u \rangle$  молекул X и Y при поступательной температуре газа T.

Помимо наиболее детальной микроскопической константы скорости реакции  $k_{ij,lm}(T)$  в зависимости от условий эксперимента приходится вводить всевозможные менее детализированные константы скорости. Простейшие варианты отвечают следующим ситуациям:

- 1) Каким-то образом, например, с помощью лазерного возбуждения, создаются молекулы реагентов в определенных квантовых состояниях, но квантовые состояния продуктов не фиксируются. При этом измеряются

$$k(ij;T) = \sum_{lm} k_{ij,lm}(T). \quad (30)$$

- 2) Реагенты имеют больцмановские функции распределения

$$f_X^B(i) = \frac{g_i}{F_{int,X}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right), \quad f_Y^B(j) = \frac{g_j}{F_{int,Y}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right) \quad (31)$$

по внутренним квантовым состояниям ( $F_{\text{int},X}$   $F_{\text{int},Y}$  – внутренние электронно-колебательно-вращательные статистические суммы молекул X и Y, см. Приложение III), но фиксируются, например методом ЭПР или резонансной лазерной флуоресценции, молекулы продуктов в определенных квантовых состояниях l и m. В таком эксперименте измеряют

$$k(T; lm) = \sum_{ij} f_X^B(i) f_Y^B(j) k_{ij,lm}(T). \quad (32)$$

- 3) Имеет место какая-то частичная фиксация состояний реагентов и продуктов.  
4) Квантовые состояния продуктов не фиксируются, а реагенты имеют больцмановские распределения по внутренним квантовым состояниям.

В этом случае измеряется так называемая равновесная (иногда ее называют термической) константа скорости реакции

$$k(T) = \sum_{ij} \sum_{lm} f_X^B(i) f_Y^B(j) k_{ij,lm}(T). \quad (33)$$

Знание именно равновесных констант скорости реакций было достаточно для нужд газофазной химической кинетики вплоть до середины шестидесятых годов. Конечно, эти константы остаются необходимыми и сейчас для описания многих макроскопических химических процессов (например, процессов горения). Кроме того, оказывается, что высокая степень усреднения динамических характеристик молекулярного столкновения, сопровождающегося химической перестройкой, приводит, как будет показано в Главах 5–7, к существенным упрощениям при теоретических оценках равновесной константы скорости.

Из (33) можно получить для  $k(T)$  более компактное похожее на (29) выражение, если ввести полную энергию реагентов

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j \quad (34)$$

и среднее при заданной полной энергии сечение реакции

$$\langle \sigma(E) \rangle = \frac{1}{\langle \mathcal{E}(E) \rangle} \sum_{ij} \sum_{lm} g_i g_j (E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \sigma_{ij,lm}(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (35)$$

где

$$\langle \mathcal{E}(E) \rangle = \sum_{ij} g_i g_j (E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \Theta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (36)$$

а  $\Theta(x)$  – ступенчатая функция –

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{если } x \geq 0 \\ 0 & \text{если } x < 0. \end{cases} \quad (37)$$

Это выражение имеет вид (вывод см. в **Задаче 2.3**):

$$k(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \frac{1}{F_{\text{int},X} F_{\text{int},Y}} \int_0^{\infty} \langle \sigma(E) \rangle \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\langle \mathcal{E}(E) \rangle dE}{(k_B T)^2}. \quad (38)$$

До сих пор мы рассматривали характеристики реакций (17) или (23), в которых реагентами являются молекулы X(i) и Y(j), а продуктами молекулы Z(l) и W(m). Но, очевидно,

возможна и обратная реакция, в которой реагенты – молекулы Z(l) и W(m) с массами  $m_Z$  и  $m_W$ , а продукты – молекулы X(i) и Y(j):



Эта реакция характеризуется сечениями  $\sigma_{lm,ij}(\varepsilon'_t)$  ( $\varepsilon'_t$  – кинетическая энергия относительного движения Z(l) и W(m)), микроскопическими константами скорости  $k_{lm,ij}(T)$  и равновесной константой скорости  $k_{ZW}(T)$ . Довольно очевидно, что между этими величинами и введенными ранее характеристиками прямой реакции должна существовать связь.

Проще всего получить связь между равновесными константами скорости  $k(T)$  и  $k_{ZW}(T)$ . Предположим, что в смеси, где присутствуют только молекулы X, Y, Z и W и возможны только реакции (23) и (39), установилось термодинамическое равновесие. Тогда концентрации всех четырех молекул постоянны и равны термодинамически равновесным концентрациям  $^{eq}n_X$ ,  $^{eq}n_Y$ ,  $^{eq}n_Z$  и  $^{eq}n_W$ . С другой стороны, очевидно, что при принятых предположениях можно написать:

$$\frac{d^{eq}n_X}{dt} = -k(T) ^{eq}n_X ^{eq}n_Y + k_{ZW}(T) ^{eq}n_Z ^{eq}n_W = 0. \quad (40)$$

Поэтому

$$\frac{k}{k_{ZW}} = \frac{^{eq}n_Z ^{eq}n_W}{^{eq}n_X ^{eq}n_Y} = \mathcal{K}(T), \quad (41)$$

Входящая в (41) константа равновесия (см. Приложение III)

$$\mathcal{K}(T) = \left(\frac{\mu_{Z-W}}{\mu}\right)^{3/2} \frac{F_{int,Z} F_{int,W}}{F_{int,X} F_{int,Y}} \exp\left(-\frac{\Delta U_0}{k_B T}\right). \quad (42)$$

Здесь  $\mu_{Z-W} = \frac{m_Z m_W}{m_Z + m_W}$  – приведенная масса молекул Z и W,  $F_{int,Z}$ ,  $F_{int,W}$  – их внутренние электронно-колебательно-вращательные статистические суммы, а разность энергий основных состояний продуктов и реагентов

$$\Delta U_0 = \varepsilon_{0,Z} + \varepsilon_{0,W} - \varepsilon_{0,X} - \varepsilon_{0,Y}, \quad (43)$$

где  $\varepsilon_{0,Z}$ ,  $\varepsilon_{0,W}$ ,  $\varepsilon_{0,X}$ ,  $\varepsilon_{0,Y}$  – энергии основных состояний соответствующих молекул, отсчитанные от некоторого общего нулевого уровня. Соотношение (42) называют принципом детального равновесия для равновесных констант скорости.

Строгий вывод принципа детального равновесия основывается на инвариантности уравнений квантовой механики относительно обращения времени. Эта инвариантность приводит к равенству должным образом нормированных вероятностей прямых и обратных процессов. В частности, для сечений реакций двух молекул при заданной полной энергии E принцип детального равновесия имеет вид:

$$\begin{aligned} & g_i g_j \mu (E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \sigma_{ij,lm}(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \Theta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j) = \\ & = g_l g_m \mu_{ZW} (E - \varepsilon_l - \varepsilon_m) \sigma_{lm,ij}(E - \varepsilon_l - \varepsilon_m) \Theta(E - \varepsilon_l - \varepsilon_m). \end{aligned} \quad (44)$$

В (44) уровни энергии реагентов и продуктов отсчитываются от общего нулевого уровня, за который удобно принять уровень энергии основного состояния реагентов.

Из (44) может быть получен (см. **Задачу 2.4**) принцип детального равновесия для микроскопических констант скорости реакции, который имеет вид:

$$\frac{k_{ij,lm}(T)}{k_{lm,ij}(T)} = \left(\frac{\mu_{Z-W}}{\mu}\right)^{3/2} \frac{g_l g_m}{g_i g_j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_l + \varepsilon_m - \varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_B T}\right). \quad (45)$$

В свою очередь из (45) получается принцип детального равновесия (40) для равновесных констант скорости.

### 2.3. Модель поглощающей сферы

Для того чтобы получить качественное представление о том, что такое сечение и константа скорости реакции, рассмотрим следующую модель бимолекулярной химической реакции, которая фактически использовалась химиками-кинетиками вплоть до середины тридцатых годов XX столетия под названием теории столкновений. Эта модель основана на следующих предположениях:

1. Молекулы X и Y являются бесструктурными частицами, которые взаимодействуют друг с другом посредством некоторого сферически симметричного потенциала  $U(R)$ , где  $R$  – расстояние между молекулами.
2. При пролете молекул X и Y друг относительно друга по траектории, определяемой (см. *Раздел 2.1*) прицельным параметром  $b$  и кинетической энергией относительного движения  $\varepsilon_t$  с некоторой вероятностью  $P_r(b, \varepsilon_t)$  происходит превращение этих молекул в молекулы продуктов Z и W, которые также являются сферически симметричными бесструктурными частицами.

Рассмотрим теперь пучок частиц X с плотностью  $n_X$ , падающих вдоль оси  $z$  со скоростью  $u$  на находящуюся в начале координат неподвижную частицу Y (см. Рис. 2.2). Тогда в силу аксиальной относительно оси  $z$  симметрии системы и того, что вероятность реакции полностью определяется прицельным параметром и относительной скоростью, количество  $dN_Z$  частиц Z, образующихся в 1 с из частиц X, пролетающих в кольце с прицельными параметрами от  $b$  до  $b+db$  (площадью  $2\pi b db$ ) дается выражением :

$$dN_Z = 2\pi b db P_r(b, \varepsilon_t) u n_X . \quad (46)$$

Из (46) следует, что полное сечение реакции

$$\sigma_r(\varepsilon_t) = 2\pi \int_0^{\infty} P_r(b, \varepsilon_t) b db . \quad (47)$$

Пока что мы получили чисто формальное выражение для сечения реакции, удобное для дальнейшей конкретизации модели. Эта конкретизация должна касаться вида  $U(R)$  и предположений о том, как определять  $P_r(b, \varepsilon_t)$ . Поскольку в начале XX столетия было очень мало известно о характере взаимодействия между молекулами, кроме того, что они притягиваются на больших расстояниях (ван-дер-ваальсовы силы) и отталкиваются на расстояниях порядка их размера, то относительно  $P_r(b, \varepsilon_t)$  было сделано простейшее предположение. Оно состоит в том, что если молекулы при столкновении достигают некоторого расстояния  $R^*$ , которое меньше характерного размера молекул, то с вероятностью единица происходит химическая реакция (отсюда и название – модель поглощающей сферы). Таким образом,  $P_r(b, \varepsilon_t)$  есть вероятность достижения расстояния  $R^*$  при движении в поле потенциала  $U(R)$ .

Естественно рассмотреть два типа потенциалов  $U(R)$  (см. рис.2.4, 2.5):

- а) потенциалы с барьером, достигающим максимума  $E_0$  на расстоянии  $R_0$ , которое превышает  $R^*$  (модель с таким потенциалом идентична часто встречающейся в литературе модели реагирующих жестких сфер – rigid spheres);
- б) потенциалы, отвечающие притяжению по закону  $\sim C/R^6$  (ван-дер-ваальсово притяжение) вплоть до  $R^*$  (модель, отвечающую такому потенциалу, называют моделью закручивания – orbiting).

Модель поглощающей сферы с потенциалом типа а) может претендовать на описание реакций с заметной энергией активации, а модель типа б) - безактивационных реакций. От-

метим, что модель закручивания была впервые использована (*P. Langevin, 1905*) для описания реакций молекулярных ионов с нейтральными молекулами (взаимодействие между ионом и нейтральной молекулой описывается потенциалом  $-C_4/R^4$ ).

Как следует из рис. 2.4, 2.5, для потенциалов обоих типов расстояние  $R^*$  при фиксированной кинетической энергии  $\epsilon_t$  может быть достигнуто при движении по траекториям с прицельными параметрами, для которых высота  $U_{\text{eff},m}(b)$  барьера эффективного потенциала меньше  $\epsilon_t$ .

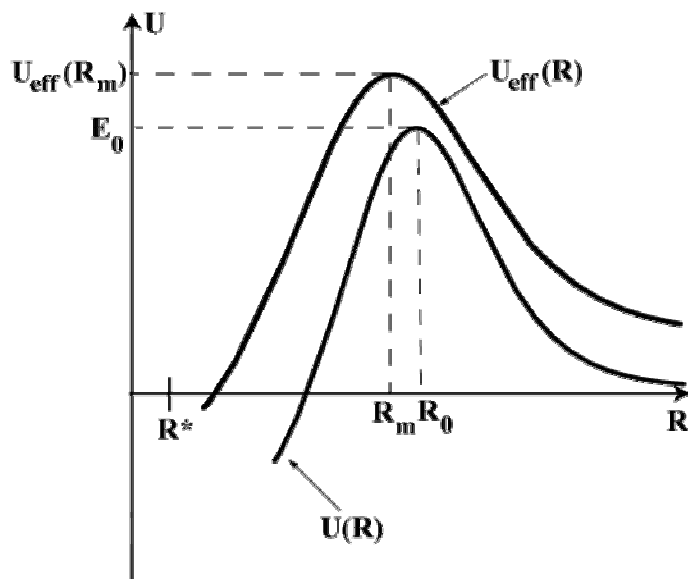


Рис. 2.4. Модель поглощающей сферы для реакций с потенциальным барьером

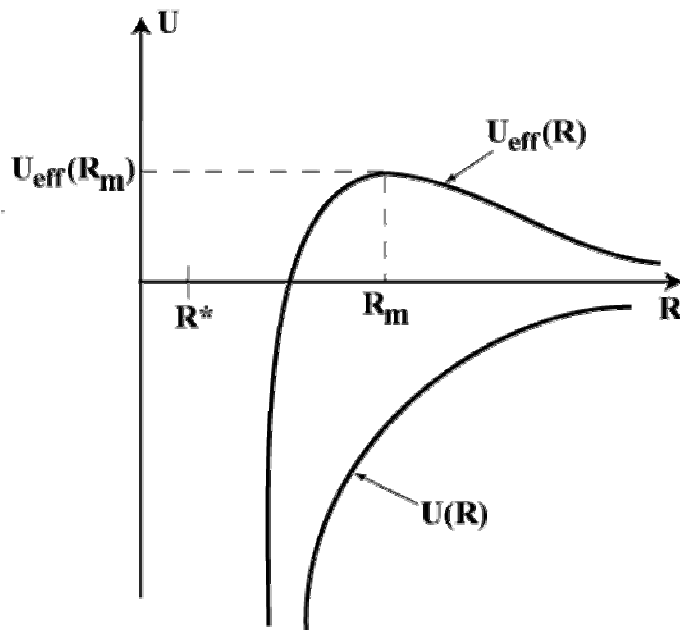


Рис. 2.5. Модель поглощающей сферы для реакций без потенциального барьера

Отметим, что в случае потенциала типа б) появление потенциального барьера обязано отталкивательному центробежному потенциалу. Поскольку (см. (4), (5))  $U_{\text{eff}}(R)$  растет с ростом  $b$  при фиксированном  $R$ , траектория достигает  $R^*$  при всех  $b \leq b_c$ , где  $b_c$  таково, что

$U_{\text{eff,m}}(b_c) = \varepsilon_t$ . Таким образом, критическое прицельное расстояние  $b_c$  определяется следующими двумя уравнениями ( $U'(R) = \frac{dU(R)}{dR}$ ):

$$U(R_m) + \frac{b_c^2 \varepsilon_t}{2 R_m} = \varepsilon_t; \quad U'(R_m) - \frac{2b_c^2 \varepsilon_t}{3 R_m} = 0. \quad (48)$$

Из (48) получим, что

$$b_c^2 = \frac{U'(R_m) R_m^3}{2 \varepsilon_t}, \quad (49)$$

где  $R_m$  является корнем уравнения

$$U(R_m) + \frac{R_m U'(R_m)}{2} = \varepsilon_t. \quad (50)$$

Из вышесказанного следует, что

$$P_r(b, \varepsilon_t) = \Theta(b_c - b), \quad (51)$$

где  $\Theta$ -функция определяется формулой (37), а

$$\sigma_r(\varepsilon_t) = \pi b_c^2. \quad (52)$$

Подробный вывод выражений для сечений и констант скорости реакций для обоих описанных выше типов потенциалов дан в **Задачах 2.5, 2.6**. Эти выражения имеют вид: потенциал типа а)

$$\sigma_{r,rs}(\varepsilon_t) = \pi R_0^2 \frac{\varepsilon_t - E_0}{\varepsilon_t} \Theta(\varepsilon_t - E_0), \quad (53)$$

$$k_{rs}(T) = B_{rs}(T) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (54)$$

$$B_{rs}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \pi R_0^2. \quad (55)$$

потенциал типа б)

$$\sigma_{r,orb}(\varepsilon_t) = \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{\varepsilon_t}\right)^{1/3}, \quad (56)$$

$$k_{orb}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \Gamma(5/3) \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{k_B T}\right)^{1/3} = 8.553 \left(\frac{C^2 k_B T}{\mu^3}\right)^{1/6}. \quad (57)$$

В (57)  $\Gamma$  – гамма-функция.

Отметим, что  $\sigma_{r,rs}(\varepsilon_t)$  обращается в нуль при  $\varepsilon_t < E_0$ . Величина же  $E_0$  не коррелирует непосредственно с величиной энергетического порога реакции  $\varepsilon_{th}$ . Так что высота потенциального барьера  $E_0$  в модели поглощающей сферы с потенциалом типа а) является простейшим примером введенного в предыдущем разделе эффективного порога реакции  $\varepsilon_{th,eff}$ .

#### 2.4. Экспериментальные данные по равновесным константам скорости и модель поглощающей сферы

Практически 100% экспериментальных данных по равновесным константам скорости  $k(T)$  представляются с помощью так называемых аррениусовских параметров – предэкспонента  $A$  и аррениусовской энергии активации  $E_A$  (*S. Arrhenius, 1889*):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (58)$$

Обычно в справочниках  $E_A$  приводится в ккал/моль, реже в кДж/моль. В формулу (58) следует подставлять  $E_A$  в эргах. Соотношения между этими единицами приведены в Приложении I.

Для термонейтральных и большинства экзотермических реакций, в которых хотя бы одна из молекул находится в состоянии с замкнутой электронной оболочкой,  $E_A$  варьирует в очень широких пределах от единиц до десятков ккал/моль. Для реакций такого типа, как следует из (54),  $E_A$  характеризует высоту потенциального барьера, который следует преодолеть для осуществления реакции. Подробнее этот вопрос обсуждается в Главе 4. Здесь отметим только, что прямые экспериментальные данные в газах при не слишком высоких температурах удается получить, если  $E_A$  не превышает 20 ккал/моль. Все данные о реакциях с более высокими энергиями активации получены в результате анализа кинетических схем сложных процессов и поэтому не могут считаться достаточно надежными.

По поводу экспериментальных  $E_A$  отметим следующее. Во всех известных случаях их величины существенно (часто более чем на порядок) меньше энергий связей, которые требуется разорвать, чтобы произошла химическая реакция. Объяснение этого факта удалось получить только в рамках квантовой теории межмолекулярных взаимодействий, которая будет обсуждаться в последующих главах.

В случае термонейтральных и экзотермических реакций с участием двух радикалов аррениусовская энергия активации, как правило, близка к нулю и даже может быть отрицательной. В такой ситуации  $E_A$  не имеет ясного физического смысла и может рассматриваться только как эмпирический параметр.

Предэкспоненциальный множитель  $A$  приводится обычно либо в единицах  $\text{см}^3/\text{с}$  (эти единицы используются здесь далее), либо в  $\text{см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$  (если концентрация измеряется в единицах  $\text{моль}/\text{см}^3$ ). Соотношения между этими единицами приведены в Приложении I. Обычно  $A$  не превышает константы скорости газокинетических столкновений и варьируется в интервале  $10^{-10} \div 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

В связи с сопоставлением представляемых в виде формулы Аррениуса экспериментальных результатов с теорией возникает одна проблема. Теория никогда не приводит к формуле Аррениуса с независимыми от температуры предэкспоненциальным множителем и энергией активации. Это видно уже из формулы (54). Обычно для реакций с потенциальным барьером теория дает константу скорости в виде

$$k(T) = V(T) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (59)$$

где  $V(T)$  зависит от температуры гораздо слабее, чем экспонента.

При сопоставлении (59) и (58) используется то обстоятельство, что эксперименты обычно проводятся в некотором конечном и, как правило, не очень широком интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ . Поэтому берется некоторая средняя температура  $\bar{T}$ , обычно  $\bar{T} = \sqrt{T_1 T_2}$  и выражение (59) аппроксимируется формулой Аррениуса с постоянными  $A_{th}$  и  $E_{A,t}$  вблизи

$\bar{T}$ . Для этого при  $T = \bar{T}$  приравниваются теоретическое и аррениусовское выражения для константы скорости и ее логарифмической производной ( $B'(T) = \frac{dB(T)}{dT}$ ):

$$B(\bar{T}) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \bar{T}}\right) = A_{th} \exp\left(-\frac{E_{A,th}}{k_B \bar{T}}\right), \quad (60)$$

$$\frac{B'(\bar{T})}{B(\bar{T})} + \frac{E_0}{k_B \bar{T}^2} = \frac{E_{A,th}}{k_B \bar{T}^2}. \quad (61)$$

Из (60), (61) следует, что

$$E_{A,th} = k_B \bar{T}^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \Big|_{T=\bar{T}} = \frac{k_B \bar{T}^2 B'(\bar{T})}{B(\bar{T})} + E_0, \quad (62)$$

$$A_{th} = B(\bar{T}) \exp\left(\frac{\bar{T} B'(\bar{T})}{B(\bar{T})}\right). \quad (63)$$

В частности для наиболее часто встречающегося случая, когда  $B(T) = V_0 T^\gamma$ ,

$$E_{A,th} = E_0 + \gamma k_B \bar{T}, \quad (64)$$

$$A_{th} = V_0 \bar{T}^\gamma \exp(\gamma). \quad (65)$$

Описанная аппроксимация теоретического выражения для константы скорости оказывается хорошей при  $E_0/k_B \bar{T} \gg 1$  (обычно достаточно, чтобы  $E_0/k_B \bar{T}$  было не меньше трех).

Посмотрим теперь, как результаты оценок предэкспоненциальных множителей в рамках модели поглощающей сферы согласуются с экспериментальными данными. Обсудим сначала реакции радикала с валентно насыщенной молекулой, обладающие заметной энергией активации. Реакциям такого типа соответствует модель реагирующих жестких сфер, для которой (см.(54), (55), (65)):

$$A_{th,rs} = \exp(0.5) \times \sqrt{\frac{8k_B \bar{T}}{\pi \mu}} \pi R_0^2. \quad (66)$$

Это выражение можно представить в удобной для оценок форме, рассчитав его величину для характерных значений входящих в него параметров:

$$A_{th,rs} = 3.715 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{\bar{T}}{300}} \sqrt{\frac{10}{\mu}} \left(\frac{R_0}{3}\right)^2 \frac{\text{см}^3}{\text{с}}, \quad (67)$$

где абсолютная температура  $\bar{T}$  должна браться в К (градусах Кельвина), приведенная масса  $\mu$  – в а.е.м., а  $R_0$  – в Å.

Для простейшей эталонной реакции



где D – атом дейтерия, эксперимент, проведенный в интервале температур 450 ÷ 750 К [11] дал  $A_{\text{exp}} = 7.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . В (67) входит параметр  $R_0$ , который естественно отождествить с газокинетическим радиусом столкновения D с  $H_2$  при такой температуре  $T^*$ , что  $k_B T^* \cong E_{A,\text{exp}}$ . В рассматриваемом случае  $T^* \cong 3500 \text{ К}$ , чему соответствует газокинетический радиус столкновения равный примерно  $2 \text{ \AA}$ . Подстановка этого значения  $R_0$  в (67) при  $\bar{T} = 600 \text{ К}$  дает  $A_{\text{th,rs}} = 7.4 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Таким образом  $A_{\text{th,rs}}$  превышает  $A_{\text{exp}}$  примерно на порядок. Для согласования  $A_{\text{th,rs}}$  с экспериментом пришлось бы предположить нереалистичное с физической точки зрения значение  $R_0 < 1 \text{ \AA}$ .

Ситуация усугубляется для реакций с участием многоатомных молекул. Например, для реакции



эксперимент в интервале температур 623 ÷ 798 К [11] дал  $A_{\text{exp}} = 4.8 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  при энергии активации  $E_{A,\text{exp}} = 14.2 \text{ ккал/моль}$ . Этой энергии активации соответствует  $T^* = 7100 \text{ К}$  и газокинетический радиус столкновения примерно равный  $3 \text{ \AA}$ . Подстановка этой величины в качестве  $R_0$  и  $\bar{T} = 700 \text{ К}$  в (67) дает  $A_{\text{th,rs}} = 7.7 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Здесь  $A_{\text{th,rs}}$  превышает  $A_{\text{exp}}$  уже более чем в тысячу раз.

Перейдем теперь к экзотермическим реакциям радикалов, которые протекают без энергии активации. В этом случае в модели поглощающей сферы следует использовать потенциал типа б), для которого константа скорости реакции дается выражением (57). Параметром, характеризующим межмолекулярное взаимодействие в этом случае является постоянная C ван-дер-ваальсова взаимодействия. Эту величину довольно легко оценить, воспользовавшись формулой Лондона (см., например, [5]):

$$C \cong \frac{3}{2} \frac{\alpha_X \alpha_Y I_X I_Y}{I_X + I_Y}, \quad (70)$$

где  $\alpha_X$ ,  $\alpha_Y$  – поляризуемости молекул X и Y, а  $I_X$ ,  $I_Y$  – их потенциалы ионизации. В данном случае параметрам формулы Аррениуса, хотя она и используется для представления экспериментальных результатов, нельзя приписать какого-то ясного физического смысла. Поэтому с экспериментом следует сравнивать полную константу скорости  $k_{\text{th,orb}}$  (orb – от "orbiting") которую для оценок удобно представить в виде, аналогичном (67):

$$k_{\text{th,orb}} = 6.705 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{10}{\mu}} \left(\frac{T}{300}\right)^{1/6} \left(\frac{C}{100}\right)^{1/3} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}, \quad (71)$$

где абсолютная температура T должна браться в К (градусах Кельвина),  $\mu$  – в а.е.м. (см. Приложение I), а C – в эВ $\times$ Å<sup>6</sup>.

Рассмотрим, например, реакцию, изученную в [12]:



Экспериментальная константа скорости этой экзотермической реакции двух радикалов имеет очень слабую положительную температурную зависимость, что указывает на отсутствие потенциального барьера. При 300 К эта константа скорости равна примерно  $4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . Для получения оценки в рамках модели закручивания надо учесть, прежде всего, что радикалы H

и  $\text{NF}_2$  имеют спин  $1/2$  (четыре электронных состояния пары радикалов), а сильное взаимное притяжение двух радикалов, как будет показано в Главе 4, отвечает полному спину пары, равному нулю (одно электронное состояние пары). Поэтому вероятность того, что при столкновении система двух радикалов попадет в состояние с сильным притяжением, равна  $1/4$ . На эту величину надо умножить рассчитанную по формуле (71)  $k_{\text{th,orb}}(T)$  при сравнении с экспериментом. Оценка по формуле (70) с учетом того, что поляризуемость молекулы примерно равна сумме поляризуемостей входящих в нее атомов, дает, что  $C \cong 14 \text{ эВ} \times \text{Å}^6$ . В результате получаем, что  $0.25 k_{\text{th,orb}}(300) \cong 2.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Таким образом, и в случае безбарьерной реакции модель поглощающей сферы приводит к завышению константы скорости. Причина этого в случае реакции (72) подробно обсуждается ниже в *Разделе 10.3*. В целом же здесь, как показывают многочисленные расчеты, это завышение обычно не превышает порядка и, в отличие от реакций с потенциальным барьером, довольно слабо зависит от сложности реагирующих молекул.

Из проведенных оценок следует, что модель поглощающей сферы дает только грубое качественное представление о порядке величины и температурной зависимости равновесной константы скорости реакции. При этом она практически всегда приводит к существенному завышению предэкспоненциального множителя в случае реакций с заметной энергией активации или самой константы скорости в случае безбарьерных реакций двух радикалов. Это обстоятельство было замечено химиками очень давно и учитывалось ими путем умножения рассчитанной в рамках модели поглощающей сферы константы скорости на так называемый стерический множитель  $P_{\text{ster}} < 1$ . С самого начала появление этого множителя получило качественно правильную интерпретацию – реакция происходит только в довольно узкой области взаимных ориентаций сталкивающихся молекул и  $P_{\text{ster}}$  характеризует вероятность такой ориентации. Очевидно, что такая анизотропия реакционной способности молекул должна быть обязана анизотропии потенциала взаимодействия между ними.

Итак, проблема со стерическим множителем вместе с отмеченной выше трудностью интерпретации величин энергии активации показывает, что для количественного определения констант скорости требуется, прежде всего, понять природу межмолекулярного взаимодействия. Этому вопросу и будут посвящены следующие две главы.

### **Задачи.**

**Задача 2.1.** Рассчитать дифференциальное и полное сечения упругого рассеяния частицы с массой  $\mu$  и скоростью  $u$  неподвижной жесткой сферой радиуса  $R_0$  (этому соответствует потенциал взаимодействия  $U(R)$ , такой, что  $U(R)=0$  при  $R>R_0$  и  $U(R)=\infty$  при  $R<R_0$ ).

**Решение.** Поскольку вне сферы частица движется свободно, а в область  $R<R_0$  проникнуть не может, то ее траектория состоит (см. рис.2.6) из двух прямых, расположенных симметрично относительно точки порога траектории. В рассматриваемом случае потенциала отталкивания из (12) следует, что угол отклонения  $\eta$  равен углу рассеяния  $\theta$ . Поэтому на основании рис.2.6 можно написать, что

$$b(\theta) = R_0 \sin\phi_t = R_0 \sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right) = R_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Подставляя это выражение в формулу (14) получим, что

$$q(\theta) = \frac{1}{4} R_0^2.$$

Это означает, что рассеяние на жесткой сфере изотропно. Подставляя полученное выражение для  $q(\theta)$  в (15) получим, что как должно быть полное сечение упругого рассеяния на жесткой сфере равно  $\pi R_0^2$ .

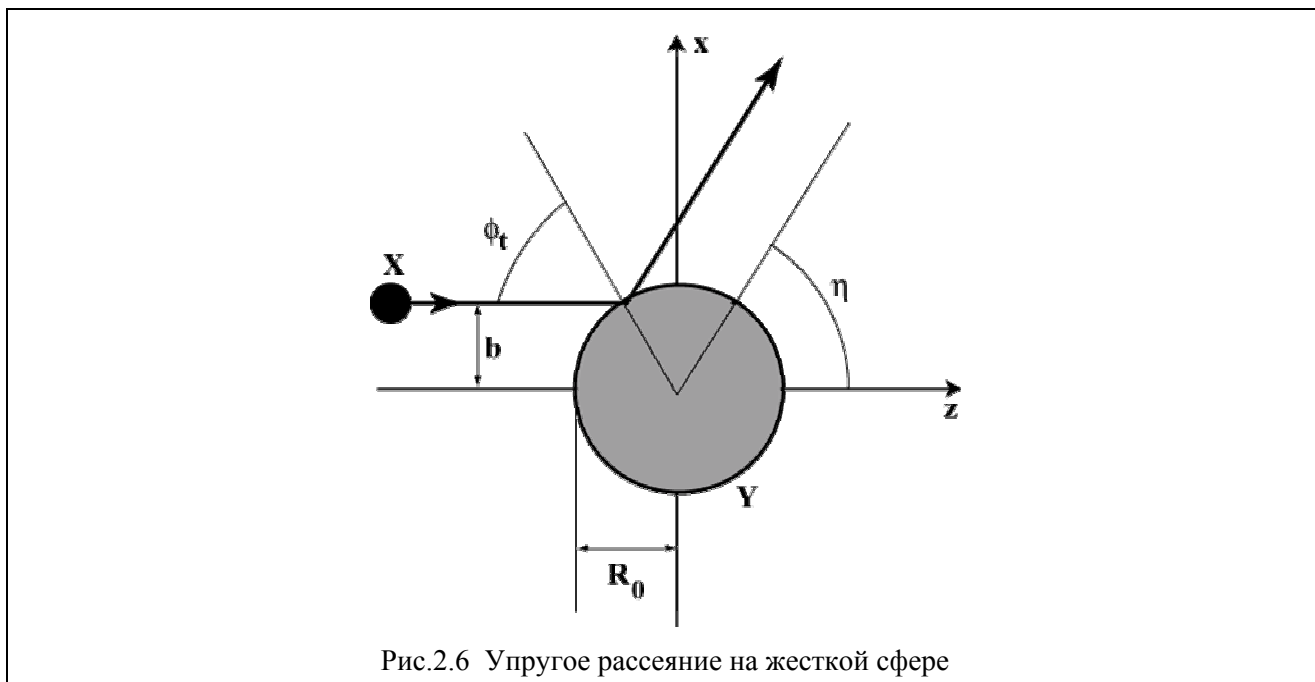


Рис.2.6 Упругое рассеяние на жесткой сфере

**Задача 2.2.** Получить выражение (29) для микроскопической константы скорости из общей формулы (27) при максвелловском распределении молекул по скоростям (28).

**Решение.** Введем в интеграле (27) вместо скоростей молекул  $\vec{V}_X, \vec{V}_Y$  скорость  $\vec{V}_c = \frac{m_X \vec{V}_X + m_Y \vec{V}_Y}{m_X + m_Y}$  центра масс молекул X и Y и их относительную скорость  $\vec{u} = \vec{V}_X - \vec{V}_Y$ . Якобиан этой замены переменных равен единице. Подставляя в интеграл (27) распределения по скоростям  $f^{(0)}_X(\vec{V}_X)$  и  $f^{(0)}_Y(\vec{V}_Y)$  вида (28) и производя указанную замену переменных приходим к следующему выражению для  $k_{ij;lm}(T)$ :

$$k_{ij;lm}(T) = \left\{ \left( \frac{m_X + m_Y}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp \left[ - \frac{(m_X + m_Y) V_c^2}{2k_B T} \right] d^3 \vec{V}_c \right\} \times \\ \times \left\{ \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp \left( - \frac{\mu u^2}{2k_B T} \right) u \sigma_{ij;lm}(\varepsilon_t) d^3 \vec{u} \right\}.$$

Первый множитель в фигурных скобках вследствие нормированности максвелловского распределения на единицу равен единице. Переходя в интеграле во втором множителе к сферическим координатам в пространстве скоростей, интегрируя по угловым переменным и переходя после этого от оставшегося интегрирования по  $du$  к интегрированию по  $d\varepsilon_t$  с учетом того, что  $\varepsilon_t = \mu u^2 / 2$ , приходим к выражению (29).

**Задача 2.3.** Вывести выражение (38) для равновесной константы скорости реакции.

**Решение.** Подставим в исходное выражение (33) для равновесной константы скорости  $k(T)$  больцмановские распределения реагентов по внутренним состояниям (31) и выражение для микроскопической константы скорости реакции (29). В получившемся выражении введем

вместо кинетической энергии относительного движения  $\epsilon_t$  новую переменную интегрирования – полную энергию

$$E = \epsilon_t + \epsilon_i + \epsilon_j$$

и поменяем местами суммирование и интегрирование. При этом  $E$  изменяется от 0 до  $\infty$  (за нуль отсчета энергии принято основное состояние реагентов), а при заданном  $E$  суммирование должно производиться по тем внутренним состояниям, энергия которых не превосходит  $E$ . Имея это в виду и деля и умножая подынтегральное выражение на

$$\langle \mathcal{E}(E) \rangle = \sum_{ij} g_i g_j (E - \epsilon_i - \epsilon_j) \Theta (E - \epsilon_i - \epsilon_j),$$

приходим к выражению (38) для равновесной константы скорости.

**Задача 2.4.** Вывести соотношение (41) между термическими константами скорости прямой и обратной реакций из соотношения (44) между сечениями прямой и обратной реакций.

**Решение.** Микроскопическая константа скорости обратной реакции дается выражением

$$k_{lm,ij}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'_t d\epsilon'_t}{(k_B T)^2} \sigma_{lm,ij}(\epsilon'_t) \exp\left(-\frac{\epsilon'_t}{k_B T}\right).$$

Введем в этом интеграле в качестве переменной интегрирования полную энергию

$$E = \epsilon'_t + \epsilon_l + \epsilon_m,$$

которая входит в соотношение (44). Тогда

$$k_{lm,ij}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{ZW}}} \int_{\epsilon_l + \epsilon_m}^{\infty} \frac{(E - \epsilon_l - \epsilon_m) dE}{(k_B T)^2} \sigma_{lm,ij}(E - \epsilon_l - \epsilon_m) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\epsilon_l + \epsilon_m}{k_B T}\right).$$

Выразим теперь  $\sigma_{lm,ij}(E - \epsilon_l - \epsilon_m)$  через  $\sigma_{ij,lm}(E - \epsilon_i - \epsilon_j)$  по формуле (44), подставим это выражение в последний интеграл и введем в этом интеграле в качестве переменной интегрирования  $\epsilon_t = E - \epsilon_i - \epsilon_j$  – кинетическую энергию относительного движения молекул X и Y. В результате учитывая, что по определению  $\epsilon_t \geq 0$  и, в силу закона сохранения энергии,  $\sigma_{ij,lm}(\epsilon_t) = 0$  при  $\epsilon_t < \epsilon_l + \epsilon_m - \epsilon_i - \epsilon_j$ , получившееся выражение для  $k_{lm,ij}(T)$  можно переписать в виде:

$$k_{lm,ij}(T) = \left(\frac{\mu}{\mu_{ZW}}\right)^{3/2} \frac{g_i g_j}{g_l g_m} \exp\left(\frac{\epsilon_l + \epsilon_m - \epsilon_i - \epsilon_j}{k_B T}\right) \times \\ \times \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_t d\epsilon_t}{(k_B T)^2} \sigma_{ij,lm}(\epsilon_t) \exp\left(-\frac{\epsilon_t}{k_B T}\right).$$

Это не что иное, как соотношение (45) между микроскопическими константами скорости прямой и обратной реакций. Чтобы получить из принципа детального равновесия для микроскопических констант скорости соотношение (41) между равновесными константами скорости надо в выражение (33) для равновесной константы скорости прямой реакции подставить выражение микроскопической константы скорости этой реакции через микроскопическую константу скорости обратной реакции в соответствии с (45). При этом нужно учесть, что при расчете статистических сумм уровни энергии отсчитываются от основных состояний соответствующих молекул, а входящие в (45) уровни энергии реагентов и продуктов отсчитываются от одного начала отсчета, за которое принимается уровень энергии основного состояния реагентов.

**Задача 2.5.** Получить в рамках модели поглощающей сферы выражения (53) и (54) для сечения и константы скорости реакции с ненулевой энергией активации.

**Решение.** Будем считать, что  $E_0 \gg k_B T$ . При этом условием основной вклад в константу скорости вносят кинетические энергии  $\varepsilon_t$ , такие, что  $\varepsilon_t - E_0 \leq k_B T$ , а прицельный параметр  $b_c$  определяется поведением потенциальной энергии в области вблизи вершины барьера (см. рис.2.6). В этой области

$$U(R) \cong E_0 - \frac{K_R(R-R_0)^2}{2}.$$

При изменении  $R$  на величину порядка  $R_0$  потенциальная энергия меняется на величину по крайней мере не меньшую, чем  $E_0$ . Поэтому выполняется неравенство

$$K_R R_0^2 \gg k_B T.$$

Полагая в уравнениях (48)  $R_m = R_0(1+\delta)$ , и исключая из них  $b_c$ , получим для  $\delta$  следующее квадратное уравнение:

$$\delta^2 + \frac{1}{2} \delta + \frac{\varepsilon_t - E_0}{2 K_R R_0} = 0.$$

В соответствии с вышесказанным физический смысл имеет то решение этого уравнения, которое по модулю много меньше единицы. Ограничиваясь линейным по малому параметру  $\frac{\varepsilon_t - E_0}{2 K_R R_0}$  приближением, получим, что

$$\delta = -2 \frac{\varepsilon_t - E_0}{K_R R_0}.$$

Тогда из (49) и (52) следует, что

$$\sigma_t(\varepsilon_t) = \pi b_c^2 = \pi R_0^2 \left(1 - \frac{E_0}{\varepsilon_t}\right) \Theta(\varepsilon_t - E_0).$$

Функция  $\Theta(\varepsilon_t - E_0)$  включена в это выражение, чтобы явно учесть тот факт, что при  $\varepsilon_t < E_0$  преодоление потенциального барьера невозможно ни при каких прицельных параметрах. Математически это выражается в том, что при  $\varepsilon_t < E_0$  сечение становится отрицательным. В рассматриваемой модели молекулы реагентов и продуктов считаются бесструктурными частицами. С точки зрения квантовой механики это означает, что у них имеется единственное, оно же и основное, квантовое состояние. Поэтому для входящих в формулу (38) величин  $E$ ,  $\langle \mathcal{E}(E) \rangle$ ,  $\langle \sigma(E) \rangle$ ,  $F_{X,int}$ ,  $F_{Y,int}$  имеем:

$$E = \varepsilon_t, \langle \mathcal{E}(E) \rangle = \varepsilon_t, \langle \sigma(E) \rangle = \sigma_t(\varepsilon_t), F_{X,int} = F_{Y,int} = 1.$$

Получающийся интеграл берется тривиально и дает выражение (54) для константы скорости  $k_{rs}(T)$ .

**Задача 2.6.** Получить в рамках модели поглощающей сферы выражение выражения (56) и (57) для сечения и константы скорости реакции без энергии активации.

**Решение.** В рассматриваемом случае потенциал взаимодействия молекул реагентов имеет вид  $-C/R^6$  и поэтому уравнения (49), (50) имеют вид:

$$b_c^2 = R_m^2 \frac{3C}{R_m^6 \varepsilon_t},$$

$$\frac{2C}{R_m^6} = \varepsilon_t.$$

Отсюда следует, что

$$\sigma_r(\varepsilon_t) = \pi b_c^2 = \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{\varepsilon_t}\right)^{1/3}.$$

Подставляя аналогично тому, как это было сделано в предыдущей задаче, это выражение для сечения в (38), получим:

$$k_{\text{orb}}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \frac{3\pi}{2^{2/3}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_t d\varepsilon_t}{(k_B T)^2} \left(\frac{C}{\varepsilon_t}\right)^{1/3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}\right) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \Gamma(5/3) \frac{3\pi}{2^{2/3}} \left(\frac{C}{k_B T}\right)^{1/3},$$

где  $\Gamma$  – гамма-функция ( $\Gamma(5/3) = 0.90275$ ). Подставляя значения всех численных постоянных, выражение для  $k_{\text{orb}}$  можно представить в виде:

$$k_{\text{orb}}(T) = 8.553 \left(\frac{C^2 k_B T}{\mu^3}\right)^{1/6}.$$

Сравнивая полученное выражение для сечения реакции с выражением для константы скорости, видим, что последняя практически равна произведению среднеквадратичной скорости на сечение реакции при тепловой энергии  $k_B T$ .