

Распределение молекул по скоростям в ходе химической реакции.

Применение теории активных столкновений (ТАС) основано на предположении, что среди реagens в ходе химической реакции поддерживается максвелловское распределение молекул по скоростям. Рассмотрим бимолекулярную реакцию



На рис.1 приведено распределение по модулю скорости относительного движения для пары молекул A и B .

$$\frac{dn_V}{n} = \rho_V dV = 4\pi \frac{\mu^3}{(2\pi\mu kT)^{3/2}} e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}} V^2 dV$$

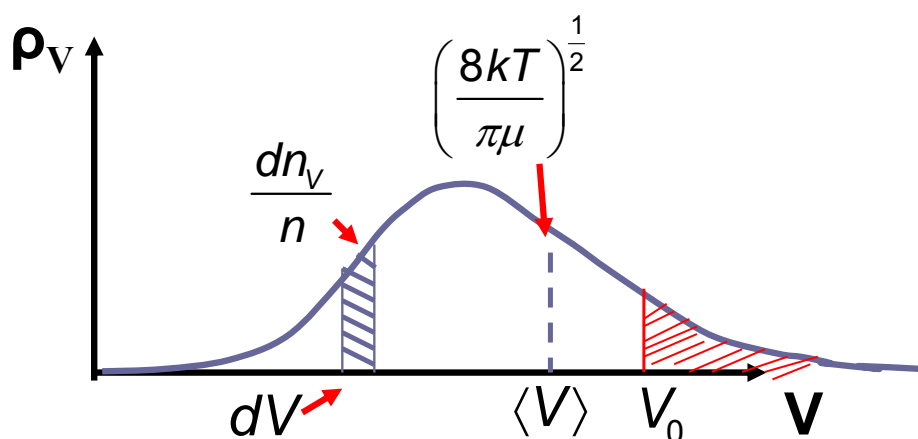


Рис.1. Распределение молекул по модулю относительной скорости, V . Показан средний модуль скорости, $\langle V \rangle$. Молекулы с модулями относительной скорости большими V_0 (область заштрихована красным) при столкновении вступают в реакцию (1).

Средний модуль такой скорости, $\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$, входит в выражение для константы k реакции (1)

$$k = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}} \quad (2)$$

При выводе (2) также используется условие, согласно которому к химической реакции приводят только столкновения A и B с модулем относительной скорости V , большим или

равным некоторой величине V_0 . Эта величина связана с энергией активации ТАС и для большинства реакции заметно превышает средний модуль относительной скорости

$$V_0 = \left(\frac{2E_{ТАС}}{\mu} \right)^{1/2} > \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Можно сказать, что к химической реакции приводят только столкновения относительно «быстрых» молекул.

Приходит в голову, что, поскольку в ходе химической реакции быстрые молекулы расходуются, распределение молекул по скоростям должно меняться, и вскоре в системе не останется молекул с требуемой высокой скоростью (см. рис.2). Химическая реакция должна замедлиться и, затем, прекратиться совсем.

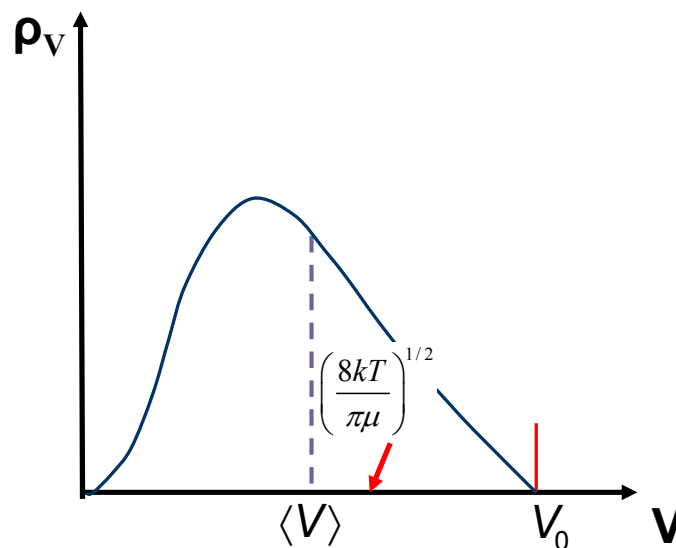


Рис.2. Возможное распределение по модулю относительной скорости для случая, когда происходит «выгорание быстрых молекул». Средний модуль скорости меньше, чем $\left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$. Область, правее V_0 , пуста. В системе нет молекул, способных вступить в химическую реакцию.

Подобное явление, однако, не наблюдается. Константы скорости не меняются в ходе изотермической химических реакций. На этом построены многие рассуждения формальной кинетики. Восстановление фракции быстрых молекул происходит за счет упругих столкновений молекул друг с другом, $A + B$; $A + A$; $B + B$. При упругих столкновениях выполняются закон сохранения кинетической энергии и закон сохранения импульса. Столкновение двух относительно медленных частиц может привести к образованию одной «более медленной» и другой, «более быстрой» частицы. Рассмотрим простой пример такого столкновения (см. рис. 3). Молекулы-шарики А и В имеют одинаковую массу. До столкновения вектора скорости молекул, V_A^0 ; V_B^0 лежат в одной плоскости и перпендикулярны друг другу. Модули этих векторов равны:

$$|V_A^0| = |V_B^0| \quad (4)$$

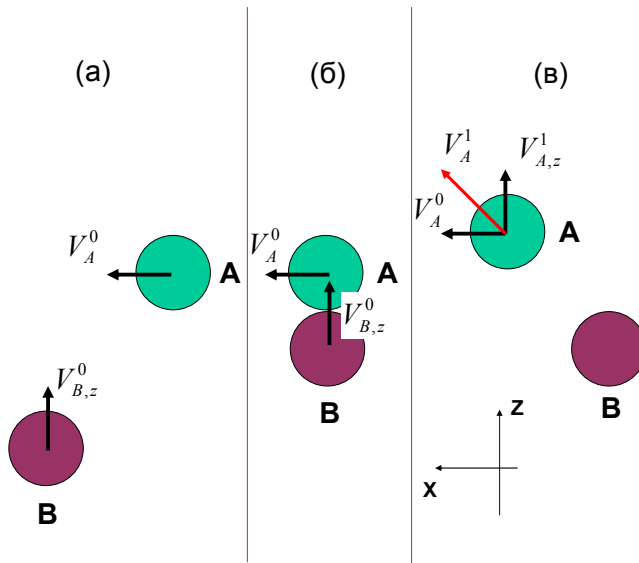


Рис. 3. Упругое столкновение молекул А и В одинаковой массы. Положение молекул: (а) перед столкновением, (б) во время и (в) после столкновения. В момент столкновения вектора скорости образуют прямой угол.

Упругое столкновение происходит так, как показано на рис.3б. После столкновения движение молекулы А вдоль оси Х продолжается без всяких изменений. Вектор скорости $V_{A,x}^1$ равен V_A^0 по направлению и модулю. Вектора скорости вдоль оси Z после столкновения, $V_{A,z}^1$; $V_{B,z}^1$; определяются соотношениями

$$\begin{aligned} V_{A,z}^1 &= \frac{m_A - m_B}{m_A + m_B} V_{A,z}^0 + 2 \frac{m_B}{m_A + m_B} V_{B,z}^0 \\ V_{B,z}^1 &= \frac{m_B - m_A}{m_A + m_B} V_{B,z}^0 + 2 \frac{m_A}{m_A + m_B} V_{A,z}^0 \end{aligned} \quad (5)$$

Соотношения (5) выводятся из законов сохранения импульса и сохранения кинетической энергии

$$\begin{aligned} \frac{m_A (V_{A,z}^0)^2}{2} + \frac{m_B (V_{B,z}^0)^2}{2} &= \frac{m_A (V_{A,z}^1)^2}{2} + \frac{m_B (V_{B,z}^1)^2}{2} \\ m_B V_{B,z}^0 + m_A V_{A,z}^0 &= m_B V_{B,z}^1 + m_A V_{A,z}^1 \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку $m_A = m_B$; $V_{A,z}^0 = 0$; $V_{B,z}^0 = V_B^0$ из соотношений (5) получаем

$$V_{A,z}^1 = V_{B,z}^0 = V_B^0; V_{B,z}^1 = 0$$

После упругого столкновения молекула-шарик В остановится, а молекула – шарик А приобретет вектор скорости вдоль оси Z. Молекула А будет двигаться по направлению, указанному вектором V_A^1 , а модуль этого вектора будет равен

$$|V_A^1| = \sqrt{(|V_B^0|)^2 + (|V_A^0|)^2} = \sqrt{2} \times |V_A^0|$$

Таким образом, модуль скорости молекулы А увеличился в результате столкновения. Молекула стала более «быстрой». Этот пример показывает, что механизм восстановления фракции быстрых молекул за счет столкновений, в принципе, работает. Особую роль этот механизм играет в мономолекулярных реакциях (см. Лекцию 13, схема Линдемана).

Отметим, что, практически, при каждом упругом столкновении одна молекула «замедляется», а другая – «ускоряется». Кроме того, столкновения молекул происходят гораздо чаще, чем реакционные столкновения. В реакции (1) при энергии активации в 20 кдж/моль при комнатной температуре только 3 из 10000 столкновений приводят к химической реакции, т.е. уничтожают «быстрые» молекулы, а остальные столкновения «могут работать на восстановление максвелловского распределения».