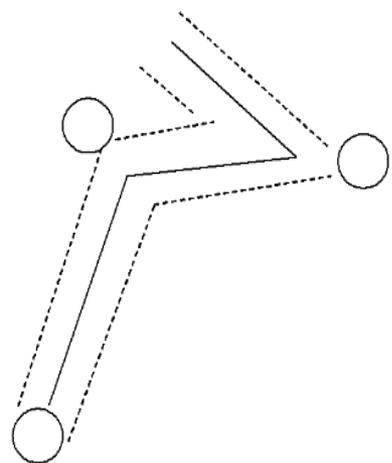


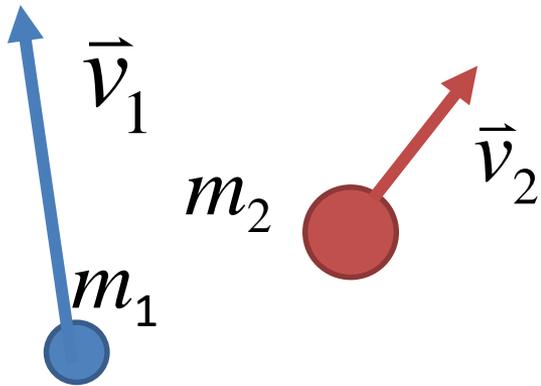
# Столкновения молекул

Для азота при нормальных условиях ( $p = 10^6$  дин/см<sup>2</sup>,  $T = 273$  К) из уравнения  $p = nkT$  получаем  $n = 2,7 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Отсюда среднее расстояние между молекулами  $l \sim n^{-1/3} \sim 3 \cdot 10^{-7}$  см = 30 ангстрем. Диаметр  $d = 3,8$  ангстрем молекул можно оценить из плотности твердого азота. То есть  $l$  больше  $d$  всего в 8 раз.



Именно благодаря столкновениям в газе устанавливается равновесие и возникает хаотичность движения.

## Относительное движение



Две произвольные молекулы

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \left( \frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m_1 v_1^2}{2kT} \right) d\vec{v}_1 \left( \frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m_2 v_2^2}{2kT} \right) d\vec{v}_2.$$

Переходим к новым переменным:

Скорость центра масс

$$\vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2},$$

Относительная скорость

$$\vec{v}_0 = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

## Замена переменных

$$\vec{v}_1 = \vec{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{v}_0,$$

$$\vec{v}_2 = \vec{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{v}_0.$$

$$m_1 v_1^2 = m_1 V^2 - 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \vec{V} \vec{v}_0 + \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2,$$

$$m_2 v_2^2 = m_2 V^2 + 2 \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \vec{V} \vec{v}_0 + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2,$$



$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = M V^2 + \mu v_0^2,$$

где

$$M = m_1 + m_2 \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z} = ?$$

Как при замене переменных в многократных интегралах:

$$v_{1x} = V_x - \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_{0x} \quad v_{2x} = V_x + \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_{0x}$$

$$dv_{1x} dv_{2x} = \frac{\partial(v_{1x}, v_{2x})}{\partial(V_x, v_{0x})} dV_x dv_{0x} \quad \frac{\partial(v_{1x}, v_{2x})}{\partial(V_x, v_{0x})} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial v_{1x}}{\partial V_x} & \frac{\partial v_{2x}}{\partial V_x} \\ \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_{0x}} & \frac{\partial v_{2x}}{\partial v_{0x}} \end{vmatrix}$$

Якобиан преобразования

$$= \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{m_2}{m_1 + m_2} & \frac{m_1}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = 1$$

Получаем:  $dv_{1x} dv_{2x} = dV_x dv_{0x}$

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = \frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0)} d\mathbf{V} d\mathbf{v}_0 \quad \frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{V}} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{V}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{v}_0} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{v}_0} \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{V}} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{V}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{v}_0} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{v}_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{m_2}{m_1 + m_2} & \frac{m_1}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = 1 \quad \text{Получаем: } d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{V} d\mathbf{v}_0$$

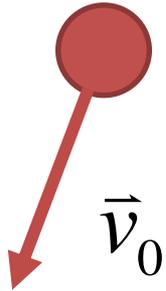
$$\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad \text{Так как } m_1 m_2 = M \mu$$

В итоге получаем произведение двух распределений

5

$$\begin{aligned} dW(\vec{V}, \vec{v}_0) &= \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{MV^2}{2kT}\right) d\vec{V} \times \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v_0^2}{2kT}\right) d\vec{v}_0 = \\ &= dW(\vec{V}) \times dW(\vec{v}_0) \end{aligned}$$

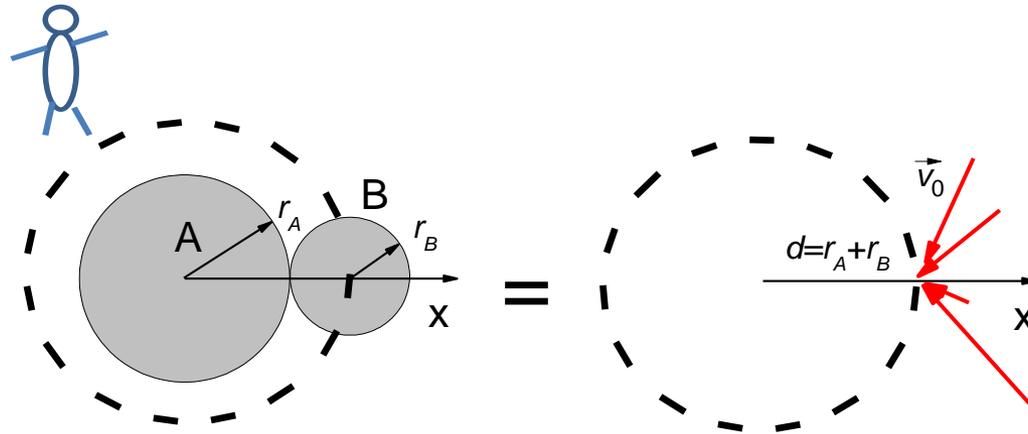
## Средняя скорость относительного движения



$$\bar{v}_0 = \int v_0 dW(\vec{v}_0) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

Для одинаковых молекул  $\mu = m/2$   $\rightarrow$   $\bar{v}_0 = \sqrt{2}\bar{v}$

# Частота столкновений, длина свободного пробега молекул, эффективное сечение



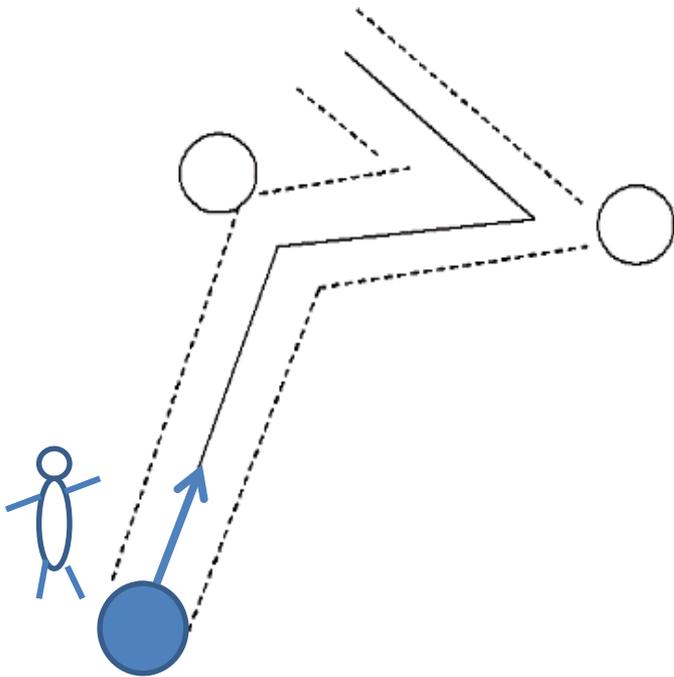
Рассматриваем поток движущихся молекул на одну «неподвижную». Столкновение двух шариков как столкновение материальной точки и шарика суммарного радиуса  $r_{AB} = r_A + r_B$

Число столкновений в единицу времени

$$f_{B \rightarrow A} = J \times 4\pi r_{AB}^2 = \frac{1}{4} n \bar{v}_0 \cdot 4\pi r_{AB}^2 = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma$$

$\sigma = \pi r_{AB}^2$  есть сечение столкновения

Другой способ расчета. Следим за одной движущейся молекулой среди остальных «неподвижных».



Приближение: «выпрямляем» извилистый путь молекулы, заменяет его цилиндром. Его объем за время  $t$ :

$$V = v_0 t \sigma$$

Тогда в единицу времени

$$f = \frac{Vn}{t} = \frac{\overline{nv_0\sigma t}}{t} = \sqrt{2}n\overline{v}\sigma$$

## Средняя длина свободного пробега в лабораторной системе координат

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{ft} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$

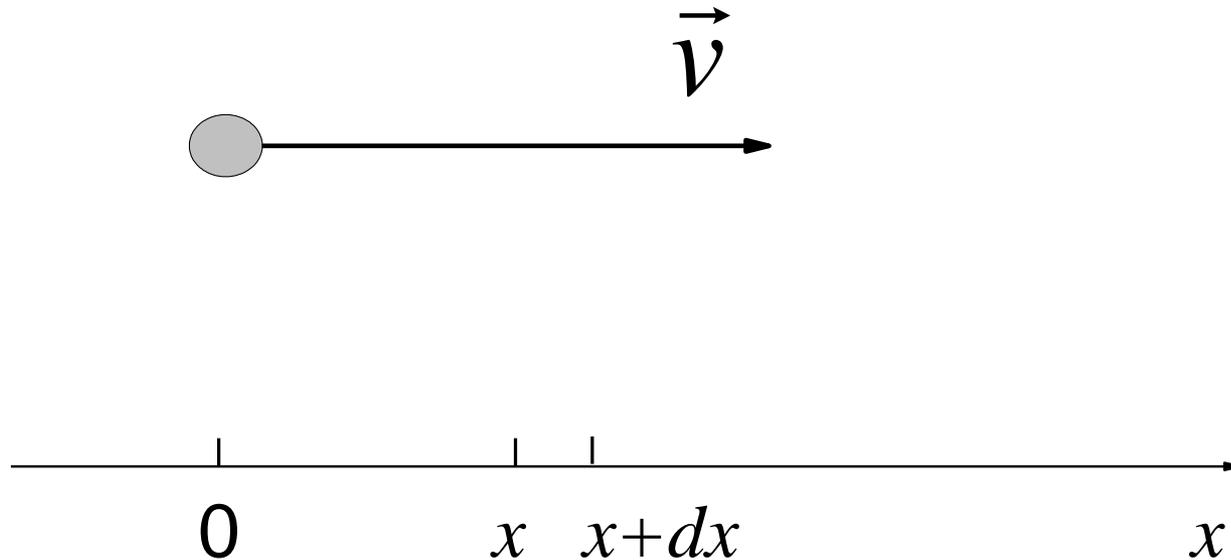
Оценка для азота ( $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ ) при нормальных условиях ( $n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ):

$$\lambda = 1/(\sqrt{2} * 4,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 * 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$$

Частота столкновений  $f = \sqrt{2}n\bar{v}\sigma = 8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$

## Распределение по длинам свободного пробега

Каждая молекула от столкновения к столкновению пробегает разный путь, который является случайной величиной. Какова функция ее распределения?



Пусть  $W(x)$  – вероятность того, что молекула пролетит расстояние  $x$ , не испытав при этом столкновения.

На расстояние  $x + dx$  движение без столкновения состоит из движения на расстояние  $x$  и затем на независимое движение на расстояние  $dx$ . Вероятность:

$$W(x + dx) = W(x)W(dx)$$

Вероятность столкновения  $1 - W(dx)$  на малом отрезке пути  $dx$  пропорциональна его длине, т. е. есть  $adx$ , то есть  $W(dx) = 1 - adx$ .

$$W(x + dx) = W(x)(1 - adx) = W(x) - W(x)adx.$$

$$\frac{W(x + dx) - W(x)}{W(x)} = \frac{dW(x)}{W(x)} = -adx. \quad \ln W(x) = -ax + const.$$

$$W(0) = 1 \Rightarrow \ln W(0) = 0 \Rightarrow const = 0 \quad W(x) = \exp(-ax).$$

Произведение  $adx$  и  $W(x)$  есть вероятность того, что столкновение произойдет именно на интервале от  $x$  до  $x + dx$  (но не до него).

$$adxW(x) = a \exp(-ax) dx \equiv d(1 - W(x))$$

То есть функция распределения по длинам пробега:

$$h(x) = a \exp(-ax)$$

$W(x)$  Вероятность того, что на расстояниях от нуля до  $x$  столкновения не произойдет

$1 - W(x)$  Вероятность того, что произойдет

$$d(1 - W(x)) = h(x) dx$$

Средняя длина пробега:  $\lambda = a \int_0^{\infty} x \exp(-ax) dx = 1/a.$

$$h(x) = \frac{1}{\lambda} \exp(-x / \lambda). \quad W(x) = \exp(-x / \lambda)$$

Для распределения по временам пробега все полностью аналогично:

$$W(t) = \exp(-t / \tau)$$

$\tau$  - среднее время свободного пробега

$$dW(t) = s(t)dt, \quad s(t) \equiv \frac{1}{\tau} \exp(-t / \tau).$$

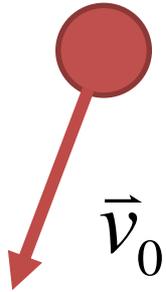
Вероятность столкновения на участке  $dx$  есть  $dx/\lambda$ , а за время  $dt$  эта вероятность  $dt/\tau$ . Они равны друг другу. В среднем за время  $dt$  молекула пройдет путь, равный

$$dx = \bar{v} dt$$

Тогда

$$\lambda = \bar{v} \tau$$

## Сводка формул



Средняя скорость относительного движения

$$\bar{v}_0 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad \text{Для одинаковых молекул } \mu = m/2$$

$$\bar{v}_0 = \sqrt{2}\bar{v}$$

Средняя длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad \text{(Для газа из одинаковых молекул)}$$

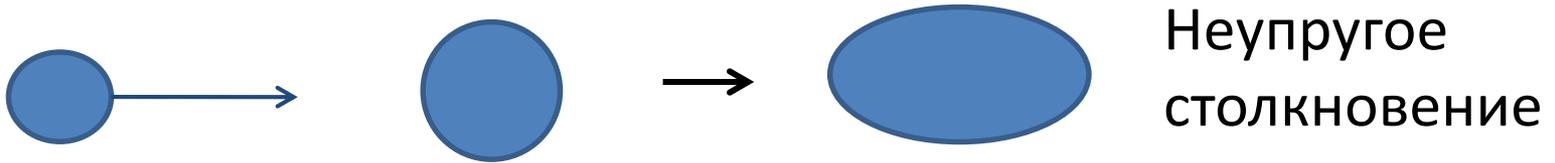
Функция распределения по  
длинам пробега

$$h(x) = \frac{1}{\lambda} \exp(-x/\lambda)$$

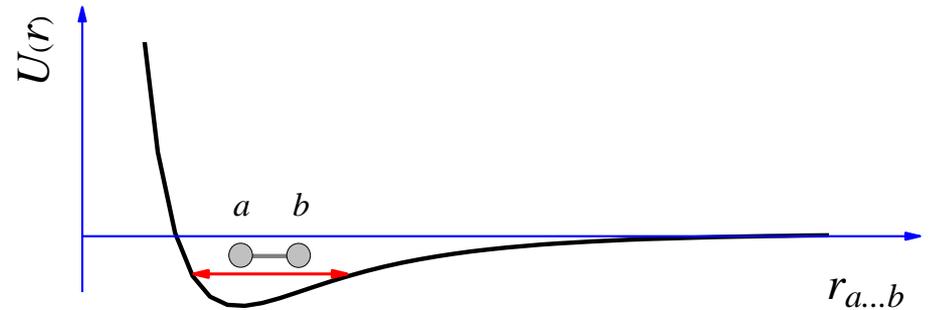
$$d(1 - W(x)) = h(x)dx,$$

# Химические реакции в газе

## Столкновения и химические реакции



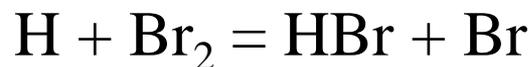
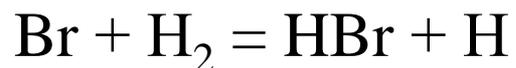
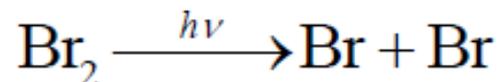
в газе  $\text{H} + \text{H} \neq \text{H}_2$



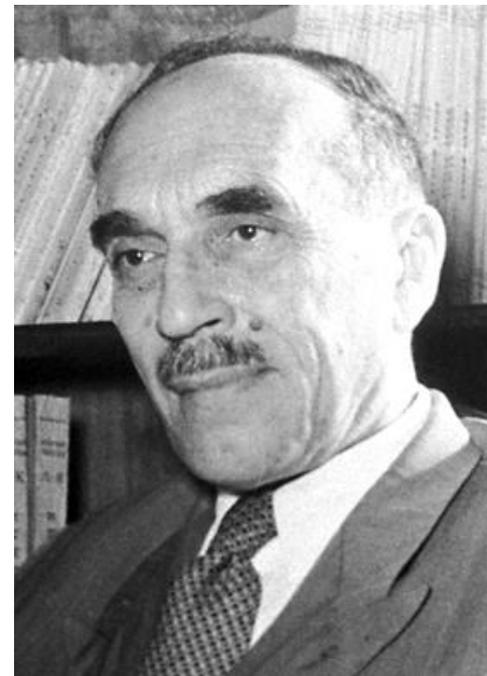
$\text{H} + \text{H} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{H}$  тройное столкновение

$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$  – брутто-схема более сложного процесса

Последовательность элементарных реакций



Это цепная реакция

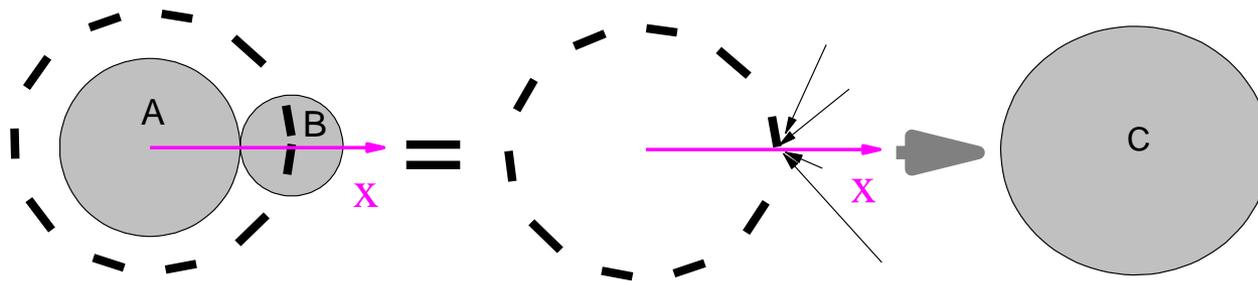


Николай Николаевич Семенов  
Нобелевская премия по химии 1956  
года за открытие цепных реакций



Два нобелевских лауреата в молодости: Петр Капица (слева) и Николай Семёнов (справа), портрет работы художника Бориса Кустодиева, 1921 г.

# Константа скорости реакции



«Столкновительная» модель: реакция происходит, если

$$\frac{\mu v_{0x}^2}{2} > E_{act}$$

## Поток «активных» молекул

$$J_{B \rightarrow A}^* = \int_{v_{0x} > \sqrt{2E_{act}/\mu}} v_{0x} n_B dW(v_{0x}) = n_B \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2E_{act}/\mu}}^{\infty} v_{0x} \exp\left(-\frac{\mu v_{0x}^2}{2kT}\right) dv_{0x} =$$
$$= \frac{n_B \bar{v}_0}{4} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

Частота активных столкновений

$$f_{B \rightarrow A}^* = J_{B \rightarrow A}^* \cdot 4\pi r_{B \rightarrow A}^2 = \sigma n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

Полное число приводящих к реакции столкновений в единице объема за единицу времени

$$F_{AB} = n_A f_{B \rightarrow A}^* = \sigma n_A n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) = n_A n_B K$$

Закон действующих масс

# Константа скорости химической реакции

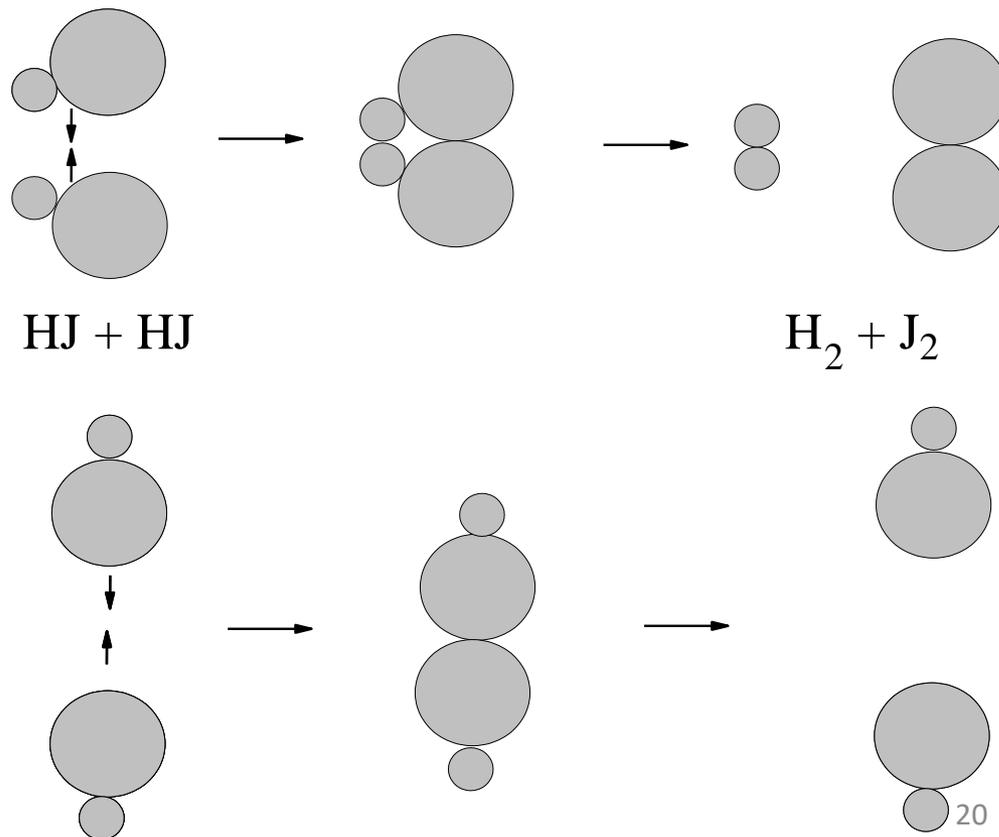
$$F_{AB} = n_A n_B K$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

$$K_0 = \sigma \bar{v}_0 = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

Такая зависимость от температуры называется законом Аррениуса

Стерический фактор  $\chi$  – не всякая взаимная ориентация приводит к реакции

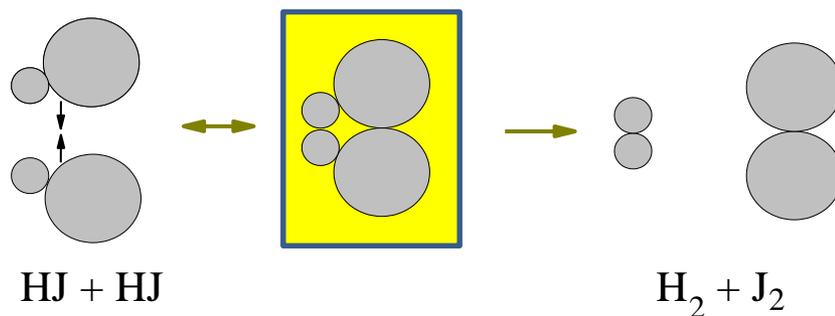


$$K_0 = \chi \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

Величины стерического фактора  $\chi$  для некоторых химических реакций

Реакция	$\chi$
$2\text{ClNO} \rightarrow 2\text{Cl} + 2\text{NO}$	0.16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.7 \times 10^{-6}$

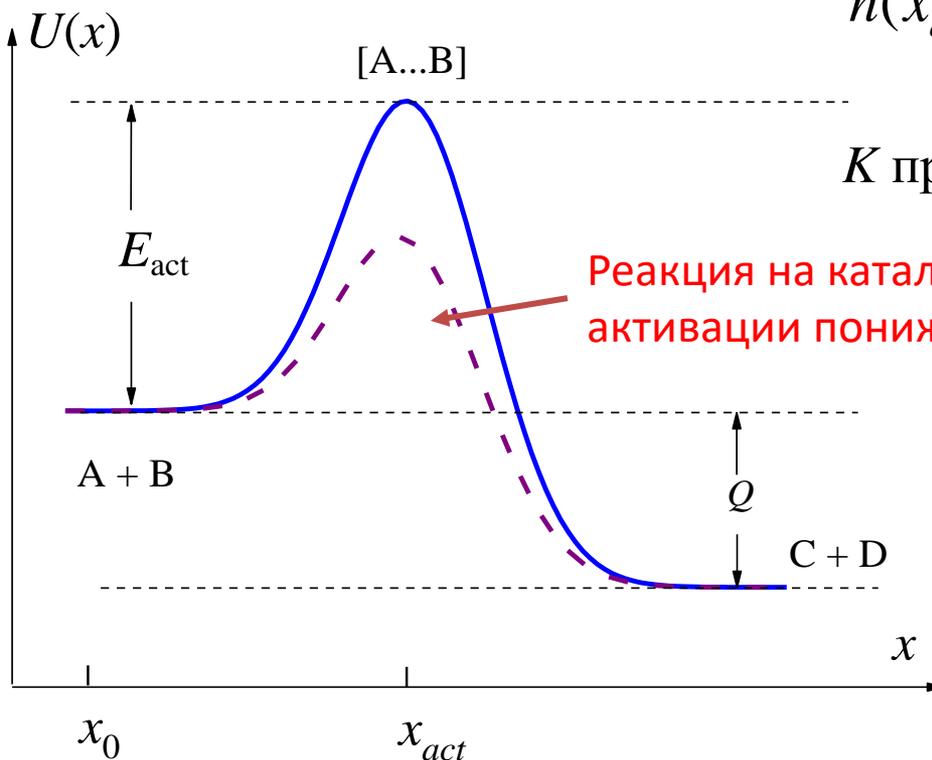
## Другой подход: модель переходного состояния



Распределение  
Больцмана для  
переходного  
состояния

$$n(x_{act}) \sim n_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

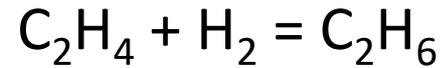
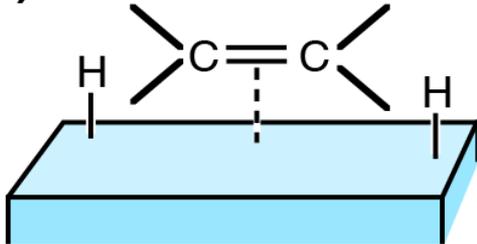
$K$  пропорциональна  $n_{act}$



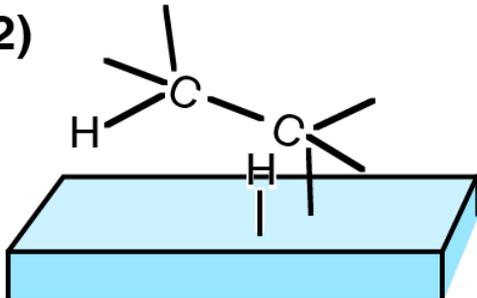
Движение вдоль координаты реакции  $x$

## Пример каталитической реакции

(1)



(2)



При адсорбции на поверхности катализатора понижаются барьеры, уменьшается стерический фактор

(3)

