

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.123/128.541.16

ДИНАМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА
БИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ

А. А. ТАВАДЯН, Г. А. МАРТОЯН и В. А. МАРДОЯН

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

Рассмотрены новые физические модели, описывающие различные аспекты динамического влияния среды на бимолекулярную химическую реакцию — изменение реакционной способности реагентов посредством воздействия среды на их молекулярно-динамические характеристики. Динамическое воздействие среды обсуждается с позиций ее влияния как на вероятность образования контактной пары с химически анизотропными реагентами взаимоориентированных благоприятным для реакции образом, так и на продвижение фрагментов молекул по координате реакции. Обнаружено новое проявление динамического влияния среды — отсутствие воздействия полярности жидкой среды на реакцию между полярными молекулами.

Используя принцип инвариантности В.А.Амбарцумяна, с точки зрения теории столкновений, описана кинетика бимолекулярной химической реакции при непрерывном ее переводе из разреженной газовой среды в плотную газовую и далее в конденсированную среду.

Проводится сопоставление теоретических расчетов кинетических параметров бимолекулярных реакций, основанных на предложенных физических моделях динамического влияния среды, с экспериментальными данными.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 35.

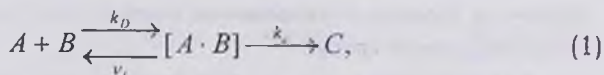
Введение

Исследование влияния среды на поведение химической реакции представляет собой актуальную задачу химической кинетики. Важным вопросом в этой проблеме является выявление динамической составляющей влияния среды. Под динамическим эффектом среды подразумевается изменение реакционной способности реагентов за счет воздействия среды на их молекулярно-динамические характеристики. Динамическое влияние среды на бимолекулярную реакцию в основном затрагивает два аспекта: 1) влияние среды на процесс образования контактной пары с реагентами взаимоориентированных благоприятным для реакции образом; 2) воздействие среды на движение фрагментов реагирующих частиц по координате реакции.

В настоящей работе рассматриваются предложенные нами физические модели, описывающие различные особенности проявления динамического влияния среды на химическую реакцию. В ряде случаев проводятся теоретические расчеты и их сопоставление с экспериментальными данными.

Модель структурно-ориентационного соответствия для реакций химически анизотропных реагентов

Теория столкновений реакций, протекающих в конденсированной фазе, предлагает диффузионное сближение реагентов А и В и их химическое взаимодействие в контактной паре [1-3]. Контактная пара [AB], так называемый "штосс"-комплекс, представляется в виде находящихся в сфере взаимного контакта реагентов А и В, окруженных клеткой среды.



где k_D — диффузионная константа скорости реакции, ν_i — частота трансляционных перемещений А и В, k_c — константа скорости реакции частиц в контактной паре.

Следует отметить, что теория столкновений в жидкости предполагает наличие в основном дисперсионных сил в межмолекулярных взаимодействиях.

В стационарном случае константа скорости бимолекулярной реакции равна

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_c K}, \quad (2)$$

$K = k_D / v_l$ — константа равновесия образования контактной пары реагентов.

При отсутствии специфических взаимодействий со средой и дальнедействующих сил между реагентами k_D и k_c оцениваются как в работах [4,5]:

$$k_D = 4\pi(r_A + r_B)D, \quad k_c = \frac{k_{rg}}{4\pi(r_A + r_B)^3},$$

где D — коэффициент взаимной диффузии частиц A и B , r_A , r_B — эффективные радиусы частиц A и B , k_{rg} — константа скорости реакции в разреженной газовой среде.

Следует отметить, что схема (1) записана для химически изотропных реагентов. Однако в большей части реагирующие частицы характеризуются сильно выраженной анизотропией реакционной способности. Нами в работе [6] предложена модель структурно-ориентационного соответствия в рамках теоретического подхода "черного пятна" [7] (рис.1).

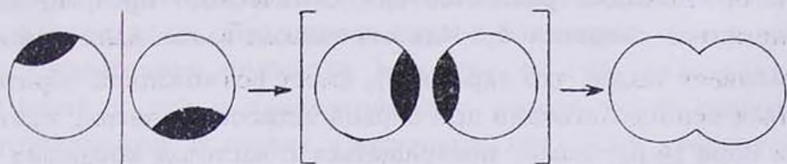
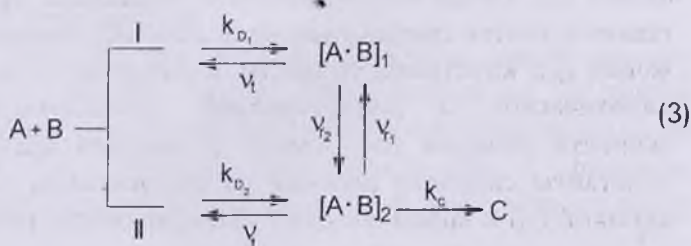


Рис.1. Схема реакции между химически анизотропными молекулами. Черным отмечена реакционноспособная сфера. Квадратные скобки обозначают клетку среды.

Схематически предложенная модель представляется следующим образом:



Данная модель в отличие от изотропной модели (1) предполагает наличие двух типов контактных пар, в которых реагенты ориентированы для реакции благоприятно $[A \cdot B]_2$ (реакционные сферы — "черные пятна", совмещены) и неблагоприятно $[A \cdot B]_1$. Отличительной чертой предлагаемой модели является то, что состояние $[A \cdot B]_2$ с благоприятной для реакции ориентацией реагентов реализуется одновременно за счет вращательных (канал I) и трансляционных (канал II) движений молекул. При этом, как и в модели "черного пятна", предполагается независимость поступательных и вращательных движений молекул. Данное предположение имеет экспериментальное подтверждение [11,12]. Одновременно частота распада (ν_r) контактных пар $[A \cdot B]_1$ и $[A \cdot B]_2$ принимается одинаковой. Данное приближение приемлемо при условии отмеченного выше отсутствия анизотропных по характеру специфических и дальнедействующих взаимодействий между частицами.

Более детально предложенная модель комментируется следующим образом. Контактная пара $[A \cdot B]_1$, образующаяся в результате встреч реагентов с константой скорости $k_{D_1} [A \cdot B]_1$, может либо диссоциировать с частотой ν_r , либо с частотой вращения ν_n превращается в новую пару $[A \cdot B]_2$ с благоприятной ориентацией реагентов для химического превращения с константой скорости k_c . Как отмечалось выше, данная модель учитывает также, что пара $[A \cdot B]_2$ имеет возможность образовываться непосредственно при первой встрече реагентов; контактная пара $[A \cdot B]_2$ может превращаться с частотой вращения ν_n в $[A \cdot B]_1$ с неблагоприятной для реакции ориентацией реагентов или диссоциироваться.

Предлагаемая модель является упрощенным вариантом модели "черного пятна" в ее трактовке в виде кинетической схемы [7]. Отказ от ступенчатого механизма ориентации реагентов в клетке преследовал цель получить аналитическое выражение для константы скорости, в котором: 1) четко разделены кинетическое и диффузионное составляющие константы скорости реакции (см. ниже); 2) имеется явная зависимость константы скорости реакции от соотношения частот трансляционной (ν_r) и вращательной (ν_n) подвижности реагентов.

Последнее позволяет четко очертить предельные режимы ее протекания в зависимости от соотношения v_i / v_r .

Отличительной чертой предлагаемого подхода также то, что геометрическому стерическому фактору придается динамический смысл. Данный фактор рассматривается как вероятность совмещения реакционноспособных сфер. Это позволит рассматривать роль анизотропии молекулярных движений (см. ниже), в особенности в кинетической области протекания химической реакции.

Приведенный механизм бимолекулярной реакции химически анизотропных молекул в конденсированной фазе приводит к следующему выражению для константы скорости:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{ak_D} + \frac{1}{bKk_c}, \quad (4)$$

$$\text{где } a = \frac{\sigma_r + \sigma_i v_i / v_r}{\sigma_r + v_i / v_r}, \quad b = \frac{\sigma_r + \sigma_i v_i / v_r}{1 + v_i / v_r}, \quad \sigma_r = v_{r_2} / v_r,$$

$$\sigma_i = k_{D_2} / k_D, \quad v_r = v_{r_1} + v_{r_2}, \quad k_D = k_{D_1} + k_{D_2}$$

Уравнение (4) в целом идентично общепринятому уравнению (2) и отличается наличием коэффициентов a , b , характеризующих вероятность образования контактной пары с реакционно-ориентированными реагентами. Величины σ_r и σ_i характеризуют вероятность образования пары с благоприятной для реакции ориентацией реагентов в клетке за счет вращательных движений в ней и трансляционных перемещений реагентов, соответственно. В случае изотропных движений молекул геометрический стерический фактор реакции $f = \sigma_i = \sigma_r = \theta_A \theta_B$, где θ_A, θ_B — доля поверхности молекулы, занимаемой реакционноактивным центром.

В уравнении (4), аналогично (2), первое и второе слагаемые относятся к диффузионной ($k_c \gg v_i$) и кинетической ($k_c \ll v_i$) области протекания реакции.

Следует отметить, что недавно в рамках новой модели химически анизотропных частиц А.И.Михайловым [8] также получено выражение для константы скорости бимолекулярной реакции. При этом выводы, сделанные в [8], в основном подтверждаются следствиями уравнений (4), полученными нами ранее в [6].

Рассмотрим некоторые предельные случаи уравнения (4):

$$\begin{aligned}
 &1. \quad v_i / v_r \ll \sigma_r \\
 &\quad \frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{\sigma_r K k_c} \\
 &2. \quad v_i / v_r \gg 1 \\
 &\quad \frac{1}{k} = \frac{1}{\sigma_i k_D} + \frac{1}{\sigma_i K k_c} \quad (5) \\
 &3. \quad \sigma_r, \sigma_i \ll v_i / v_r \ll 1 \\
 &\quad \frac{1}{k} = \frac{1}{\sigma_r K v_r} + \frac{1}{\sigma_r K k_c}
 \end{aligned}$$

Уравнения (5) позволяют сделать следующие выводы.

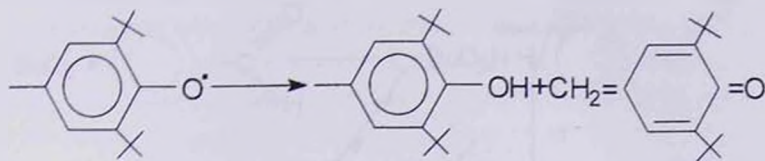
I. Стерические факторы σ_i , σ_r в кинетической составляющей константы скорости реакции проявляют во всех случаях. В кинетической области масштаб действия молекулярной динамики среды обусловлен возможной разницей в значениях σ_i и σ_r , а также интервалом изменения анизотропией молекулярных движений, который повлияет на абсолютные значения σ_i и σ_r . Для "активационных" реакций в зависимости от величины σ_i / σ_r константа скорости реакции меняется в пределах $(\sigma_r \div \sigma_i) K k_c$. То есть в зависимости от значения $\sigma_i v_i / \sigma_r v_r$ реагенты "выбирают" наиболее доступный путь (каналы I и II) образования клетки с благоприятной ориентацией реагентов.

II. В целом в диффузионной области протекания бимолекулярной реакции предложенная модель бимолекулярной реакции в конденсированной среде описывает экспериментальные наблюдения зависимости степени усреднения анизотропии реакционной способности (k/k_D) от молекулярно-динамических характеристик молекул [9,10].

В диффузионной области протекания бимолекулярной реакции величина k в зависимости от соотношения v_i / v_r изменяется в интервале $k_D(\sigma_i \div 1)$. При условии $v_i / v_r \ll \sigma_r$ в режиме "пробуксовывания" стерический фактор реакции не проявляется и $k=k_D$ [9].

Одновременно при условии $v_i / v_r \gg \sigma_r$, σ_i в диффузионной области $k / k_D = \sigma$. Данное выражение предсказывает наличие "квазидиффузионного" режима реакции, т.е. когда для малых σ

константа скорости диффузионно-контролируемой бимолекулярной реакции во много раз меньше обычной микродиффузионной константы k_D [10]. Например, константа скорости диффузионно-контролируемой реакции феноксильных радикалов между собой на порядки меньше величины k_D .



III. Бимолекулярная реакция лимитируется ориентацией реагентов в клетке среды [11] при условиях доминирования вращательных движений ($\nu_r \gg \nu_i$) и высокой анизотропии реакционной способности молекул $\sigma < 1$.

Экспериментально установлено, что для низкомолекулярных соединений в полимерных матрицах в молекулярных кристаллах высокосимметричных молекул (циклогексан, бензол и др.) реализуется режим I: $\nu_r \gg \nu_i$. В случае же жидкостей, стекол и кристаллов низкосимметричных молекул (изотропилбензол, этанол и др.) реализуется режим, близкий к II [8].

Установлено также, что значение ν_r / ν_i растет с увеличением размеров молекул среды по отношению к размерам диффундирующей молекулы и понижением температуры [11,12].

Эффект отсутствия воздействия полярности среды на реакцию между полярными молекулами. Модель "замороженной" ориентационной поляризации молекул реакционной клетки растворителя.

Обычно в конденсированной фазе молекулярные движения (трансляционные, вращательные) реагентов скоррелированы с молекулярными движениями частиц среды [11,12]. Однако в полимерных матрицах ниже температуры их стеклования [9,10] и в охлажденных жидкостях [13,14] наблюдалась независимость движений низкомолекулярных частиц от молекулярных движений частиц среды. При этом частота ориентационных движений "инородных" молекул значительно превосходит основную частоту ориентационных движений частиц среды.

Наши исследования методом спинового зонда также показали, что частота вращения нитроксильного радикала в охлажденном *n*-бутиловом спирте ($T < 270\text{ K}$) намного превышает среднюю частоту ориентационных движений молекул растворителя [15] (рис.2).

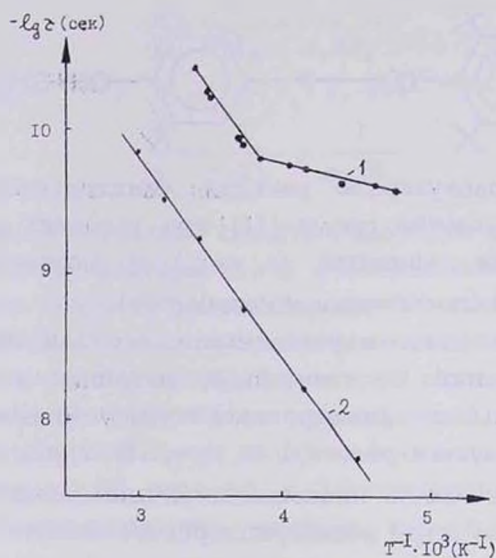


Рис.2. Зависимость характерных времен вращения нитроксильного радикала (1) и ориентационных движений молекул растворителя — *n*-бутилового спирта (2) от обратной температуры.

Более того, в зависимости характерных времен вращения нитроксильного радикала от обратной температуры наблюдается явно выраженной излом. Это свидетельствует о том, что при низких температурах движения нитроксильного радикала протекают в сравнительно автономном режиме.

Таким образом, в определенных условиях в конденсированной среде возможна ситуация, когда "инородные" молекулы находятся как бы в "замороженной" клетке, т.е. когда ориентационные движения растворенных молекул намного интенсивнее ориентационных движений частиц среды.

Ситуация, при которой реагенты в исходном реакционном состоянии находятся в "замороженной" клетке среды, привела к новому интересному наблюдению. Электростатические свойства охлажденных растворителей не влияли на протекание бимо-

лекулярной реакции между полярными реагентами. Так, в большом ряду растворителей изменение полярности среды при 241 К не влияло на значение константы скорости реакции отрыва атома водорода третбутилпероксильным радикалом от бензальдегида [6] (табл.1).

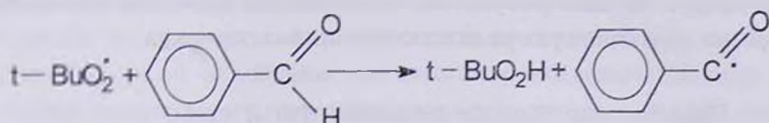


Таблица 1

Логарифмы констант скорости реакции третбутилпероксильного радикала с бензальдегидом в различных растворителях при 241 К. Константы скорости определялись кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов

№	Растворитель	ϵ , 241 К [17]	k , л/моль·с
1	Гептан	1,92	$-0,38 \pm 0,05$
2	Толуол	2,38	$-0,36 \pm 0,03$
3	Хлорбензол	6,18	$-0,41 \pm 0,06$
4	Дибутиловый эфир	6,37	$-0,36 \pm 0,04$
5	Хлороформ	6,56	$-0,40 \pm 0,06$
6	Этилацетат	6,82	$-0,35 \pm 0,05$
7	Валериановая кислота	7,18	$-0,39 \pm 0,05$
8	1,2 - Дихлорэтан	13,4	$-0,40 \pm 0,04$
9	Метилэтилкетон	23,3	$-0,38 \pm 0,07$
10	n-Бутанол	25,3	$-0,39 \pm 0,06$
11	Ацетон	26,2	$-0,37 \pm 0,06$

ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Согласно теории Дебая [18], среда в полной мере взаимодействует с переменным электрическим полем вращающейся частицы при условии быстрой молекулярной релаксации среды. Для действительной части комплексной диэлектрической проницаемости среды справедливо

$$\epsilon = n^2 + \frac{\epsilon_c^2 - n^2}{1 + (\nu_p / \nu_c)^2}, \quad (6)$$

где ϵ_c , n^2 — статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость среды, соответственно; ν_p , ν_c — средние частоты ориентационных движений молекул реагентов и среды.

В условиях "замороженной" клетки среды, окружающей реакционную пару ($\nu_c \ll \nu_p$), из (6) следует, что проявляется только оптическая составляющая диэлектрической проницаемости: $\epsilon \rightarrow n^2$. Иначе говоря, в данной ситуации исходные вещества реагируют в практически нулевом электрическом поле среды и, как результат, отсутствует влияние полярности среды на химическую реакцию полярных молекул.

Прогнозирование реакционной способности в вязких средах с учетом структурно-ориентационного "возмущения"

На сегодня накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по реакциям в вязких средах [11,19-27], для которых установлено влияние молекулярной динамики среды на скорость кинетически контролируемых реакций. При этом степень действия на реакцию изменения вязкости среды значительно превосходит предсказанное выше возможное воздействие на реакцию изменения анизотропии молекулярных движений химически анизотропных реагентов. Так, изменение величины константы скорости кинетически-контролируемой реакции от вязкости среды [20-22] на несколько порядков превышает величину возможного изменения анизотропии молекулярных движений молекул в этих условиях [11,12]. Из этого следует, что необходимо учитывать новые факторы динамического влияния среды на бимолекулярную реакцию.

Для реакций в вязких средах характерно также уменьшение ширины спектра констант скорости одноподобных реакций — т.н. "нивелировка" реакционной способности, хотя соответствующие реакции не являются диффузионно-контролируемыми [25].

Описанные в литературе теоретические модели главным образом строятся на выявлении вязкости среды на вероятность химического превращения (k_c) реагентов в контактной паре [A·B]. При этом теоретические модели отличаются механизмом преодоления сопротивления среды при движении реагентов по координате реакции.

Несмотря на большую ценность предлагаемых теоретических подходов, вскрывающих внутреннюю природу наблюдаемых явлений, немногочисленные модели [20,22,25] предсказывают

также "нивелировку" реакционной способности при переводе реакций от слабвязкой среды в вязкую. Более проблематично обстоят дела с количественным предсказанием скорости реакций в вязких средах.

В работе [27] предложен новый подход, количественно определяющий влияние молекулярно-динамических характеристик среды на скорость активационной реакции. В основу теоретической модели заложена концепция свободного объема [22], которая предполагает, что химическая реакция в вязких средах осуществляется в динамическом флуктуационном объеме, стенки которого не препятствуют ее протеканию.

Отличительным и ключевым в данном теоретическом подходе является учет возможного использования энергии динамической флуктуации свободного объема на преодоление энергетического барьера реакции.

В понятиях свободного объема константа скорости реакции в вязких средах (k_η) представляется в виде:

$$k_\eta = k_l \exp[-(V^* - \Delta V^*) / V_f], \quad (7)$$

где k_l — константа скорости реакции в слабвязкой среде, V^* — необходимый для начала реакции флуктуационный свободный объем среды, V_f — равновесный свободный объем среды, ΔV^* — изменение объема реагирующих молекул при достижении переходного состояния реакции.

По существу в уравнении (7) учитывается, что потенциальная энергия флуктуационного объема способствует уменьшению объема реагирующей пары и соответственно ее прохождению через активационный барьер реакции.

Согласно принципу Хемонда [28], величина Δx^* и соответственно ΔV^* уменьшаются с понижением энергии активации реакции и ростом k_l (рис.3). Это служит причиной нелинейной зависимости k_η от k_l — "нивелировке" реакционной способности.

Представив профиль свободной энергии химической реакции в клетке среды в виде пересекающихся парабол, получим следующее выражение для k_η :

$$k_\eta = \frac{(f \cdot K)^{1-\gamma}}{v_0^\gamma} v k_i^\gamma, \quad \gamma = 1 - \frac{RT \ln(v_0 / f v)}{4(\Delta G_c^\ddagger)_0}; \quad (8)$$

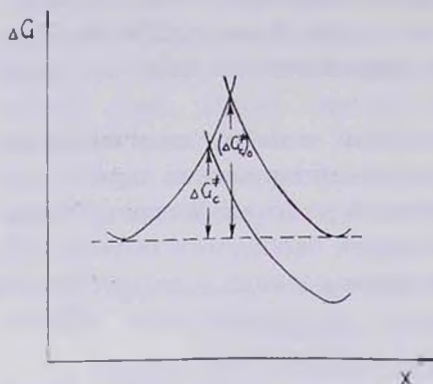


Рис.3. Профиль свободной энергии химической реакции в клетке среды, представленный в виде пересекающихся парабол.

ν — частота вращения реагентов в данной среде, характеризующая частоту образования флуктуационного объема, необходимого для свободного молекулярного движения. Одновременно характеризует микровязкость среды вокруг реагентов; ν_0 — характерная частота относительного движения соседних частиц в конденсированной среде; f — как отмечалось выше, геометрический стерический фактор, равный статическому ве-

су благоприятных для реакции ориентаций реагентов; $(\Delta G_c^*)_0$ — в ряду однотипных реакций свободная энергия активации реакции при изменении свободной энергии реакции, равной нулю (рис.3). $(\Delta G_c^*)_0$ является характерным параметром, когда энергетический профиль реакции представляется в виде пересекающихся парабол [29].

В табл.2 приведены рассчитанные по уравнению (8) и экспериментальные данные констант скорости реакций, протекающих в полимерных матрицах [11,20,22,25,26] и на поверхности силикагеля [30]. Для сравнения приведена также величина $k_\eta = (\nu / \nu_0) k_f$, являющаяся следствием большинства теоретических моделей кинетически-контролируемых реакций в вязких средах [31].

При расчете константы скорости поверхностной миграционной реакции (k_s) использовалось соотношение [30]:

$$k_s = (r_A + r_B)^{-1} k_\eta.$$

Все данные табл.2 относятся к кинетически-контролируемым реакциям и не лимитируются поступательной или вращательной диффузией реагентов, т.е. в соответствии с (5) реализуется условие

$$fk_D \gg k_\eta \ll fkv_r.$$

**Сопоставление оцененных по формуле (8) величин констант скорости реакций
с экспериментальными данными**

Реакции	Т, К	Среда	k_i , л/моль·с	ν , с ⁻¹	k_n (эксп), л/моль·с	k_n (расч), л/моль·с	γ	$(\nu/\nu_0)k_i$, л/моль·с
$RO_2^\cdot + HO-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2\text{OCH}_3$	353	ПП	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^2$	0,72	30
$RO_2^\cdot + HO-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2\text{Ph}$	353	ПП	$3,3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^2$	0,72	5,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{HO}_2\text{R}$	295	ПП + 2% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0,12	$8 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,75	$4,8 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{HO}_2\text{R}$	295	ПП	0,12	$8 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,71	$4,8 \cdot 10^{-8}$
$>\text{NO}^\cdot + HO-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2$	313	ПП	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,75	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$>\text{NO}^\cdot + HO-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2$	333	ПП	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^8$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,75	$6,8 \cdot 10^{-7}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2^\cdot \rightarrow ((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2 + \text{O}_2$	230	$(\text{SiO}_2)_s$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^9$	$(1,0 \cdot 10^9)^*$	0,87	$1,4 \cdot 10^8$

Примечание: ПП — твердый полипропилен, $(\text{SiO}_2)_s$ — поверхность силикагеля, $>\text{NO}^\cdot - \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}$

* — Размерность k_s — в $\text{дм}^2/\text{моль} \cdot \text{с}$, величина ν измерялась методом спинового зонда.

Для оценок полагалось, что $f = 10^{-2}$ [10], $\nu_0 = 2 \cdot 10^{12}$ с, $K = 1 \text{ л/моль}$ [11], $(\Delta G_c^\ddagger)_0 = 36 \text{ кДж/моль}$ [20], $(\Delta G_c^\ddagger)_0 = 42 \text{ кДж/моль}$ [30].

Как видно из результатов, приведенных в табл.2, в целом имеется удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными для широкого диапазона значений констант скорости реакций в слабвязкой жидкости ($3 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^5$ л/моль·с).

Значение коэффициента нивелировки также согласуется с экспериментальными данными $\gamma_{\text{эксн}} = 0,5 \div 0,7$ [20,25,26].

Теория столкновений бимолекулярной химической реакции на основе принципа инвариантности

Химические реакции в рамках теории столкновений для газовой и конденсированной сред обычно рассматривались отдельно друг от друга [5,32]. Представлялось, что с точки теории столкновений возможно общее описание химической реакции в газовой и конденсированной средах. При такой постановке проблемы преследовалась цель описать динамическое влияние среды при непрерывном переводе реакции из разреженной газовой среды в плотную газовую и конденсированную среды. Это также представило бы возможность исследовать поведение химической реакции в очень важной промежуточной области — в плотном газе и слабвязкой жидкости. Данное физическое состояние вещества в качестве среды протекания химической реакции часто упускалось из виду.

На первом этапе для простоты не рассматривались обсужденные выше возможное динамическое влияние среды при прохождении через энергетический барьер реакции и химическая анизотропия реагентов. Последний фактор позволял не дифференцировать молекулярное движение частиц на трансляционное и вращательное.

С позиций теории столкновений задача динамического влияния среды на химическую реакцию сведена нами [33] к задаче переноса. В соответствии с такой концепцией ставилась цель определить вероятность акта химического превращения при прохождении реагента А через реакционную среду, содержащую реакционноспособные частицы В.

При рассмотрении влияния среды на химическую реакцию как задачу переноса стало возможным использование эффективного метода решения подобных задач — принципа инва-

риантности (ПИ) В.А.Амбарцумяна [34,35]. Обычно применение ПИ позволяет найти точную функциональную связь между искомой характеристикой изучаемого процесса и макроскопическими параметрами. Далее с целью физического осмысления найденных зависимостей макроскопические параметры выражаются посредством микроскопических характеристик исследуемого объекта. Подобная схема расчета зачастую позволяет избежать накопления ошибок, связанных с приближенным характером исходных микроскопических физических моделей.

Для случая описания поведения химической реакции применение ПИ позволило выразить величину константы скорости реакции через характеристики переноса (коэффициенты отражения, прохождения и поглощения частиц) и далее, через параметры, обычно описывающие среду химического превращения (концентрация частиц, сечение соударения, коэффициент диффузии и пр.).

Задача динамического влияния среды решалась на основе выявления отклонения величины константы скорости реакции в данной среде от значения константы скорости в разреженном газе ($k_{r.g.}$).

В рамках одномерного случая переноса частиц, используя ПИ, удалось впервые описать влияние среды при непрерывном переводе реакции из разреженной газовой среды в плотную газовую и далее в конденсированную среды.

В частности, когда среда представляла собой один из реагентов, константа скорости бимолекулярной реакции (k_η) в данной среде равна

$$k_\eta = k_{r.g.} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{k_{r.g.}}{\sigma v_\eta} + \frac{v_\eta}{\bar{v}} \right] \right\} \left(\frac{k_{r.g.}}{\sigma v_\eta} + \frac{v_\eta}{\bar{v}} \right)^{-1}, \quad (9)$$

где $\bar{v}, v_\eta$ — средние скорости движения частиц в разреженном газе и в исследуемой среде, соответственно; σ — сечение столкновения А с В.

Для газовой среды из (9) можно получить:

$$k_\eta = \frac{k_{r.g.} \lambda}{\delta} [1 - \exp(-\delta / \lambda)], \quad (10)$$

где λ — средняя длина свободного пробега частиц в газе, δ — характерное расстояние между частицами в конденсированной среде.

Из уравнения (10) следует, что для газофазной реакции динамическое влияние среды становится существенным при условии, когда длина свободного пробега частиц соизмерима с размерами самих частиц. Принимая, что $v_\eta = 2D / \delta, \lambda = (\sigma N)^{-1}$, $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$ с помощью уравнения (9) рассчитана зависимость k_η от коэффициента диффузии (D) частиц в конденсированной фазе и числа частиц в газе (рис.4).

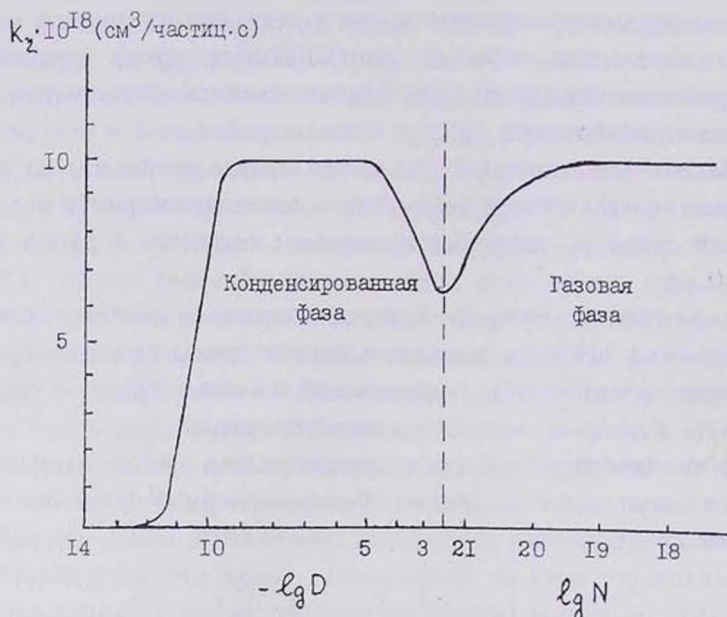


Рис.4. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от коэффициента взаимной диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) и концентрации частиц в газе N (част./см^3). Расчет проведен для условий: $r_A=r_B=2 \cdot 10^{-8}$ см, $k_{\eta,g}=10^{-17}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{с}$, $\bar{v}=5 \cdot 10^4$ $\text{см}/\text{с}$, $\delta=6 \cdot 10^{-8}$ см.

Как следует из рис.4, уравнение (9) предсказывает возможность значительного понижения величины константы скорости реакции в переходной области — в плотном газе и слабовязкой жидкости. Причем, как установлено в работе [33], понижение значения k_η в переходной области значительнее при присут-

стии в реакционной среде дополнительно нейтральных частиц. Это явление объясняется эффектом "рыхлой" клетки. Введенное нами это понятие подразумевает, что частичное блокирование первичных актов столкновения реагентов молекулами среды не компенсируется повторными столкновениями контактной пары реагентов, окруженной в данном случае "недостроенной" клеткой из частиц среды.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԴԻՆԱՄԻԿ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԿՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՐ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՎՐԱ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ, Գ. Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ և Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ

Դիտարկված են հեղինակների կողմից առաջարկված նոր ֆիզիկական մոդելներ, որոնք նկարագրում են երկմոլեկուլյար քիմիական ռեակցիաների վրա միջավայրի դինամիկ ազդեցության տարրերը՝ զրոսեորումները՝ ռեագենտների ռեակցիոնունակության փոփոխությունը՝ կախված նրանց մոլեկուլյար-դինամիկական բնութագրերի վրա միջավայրի թողած ազդեցությունից:

Միջավայրի դինամիկ ազդեցությունը քննարկվում է ինչպես քիմիական անիզոտրոպ ռեագենտների հալումային զույգի փոխադարձ բարենպաստ դասավորությամբ առաջացման համակարգության վրա նրա ազդման տեսանկյունից, այնպես էլ ռեակցիայի կոորդինատով մոլեկուլների շարժման վրա ունեցած ազդեցությամբ: Հայտնաբերված է միջավայրի դինամիկ ազդեցության նոր զրոսեորում բևեռային մոլեկուլների միջև ընթացող ռեակցիայի վրա հեղուկ միջավայրի բևեռայնության ազդեցության բացակայությունը:

Կիրառելով Վ. Հ. Համբարձումյանի ինվարիանտության սկզբունքը բախումների տեսության տեսանկյունից, նկարագրվել է երկմոլեկուլյար քիմիական ռեակցիայի կինետիկայի վարքը վերջինիս նոսրացրած գազային միջավայրից դեպի խիստ զտալիս, սույա կոնցենտացված միջավայր անընդհատ անցման դեպքում:

Ինքովում են ռեակցիաների կինետիկական պարամետրերի տեսական հաշվարկները՝ հիմնված միջավայրի դինամիկ ազդեցության առաջարկված ֆիզիկական մոդելների վրա և համադրվում են փորձնական տվյալների հետ:

DYNAMIC INFLUENCE OF MEDIUM ON BIMOLECULAR CHEMICAL REACTION

L. A. TAVADYAN, G. A. MARTOYAN and V. A. MARDOYAN

The new physical models, describing the various aspects of dynamic influence of medium on the bimolecular chemical reactions – the alteration of reactivity of reagent through influence of medium on their molecular-dynamic characteristics have been put forward.

Dynamic effect of the medium is discussed in terms of its influence on the probability of "starting" state formation for reaction of chemicaly anisotropic re-

gents as well as on the movement of molecules' fragments along the reaction coordinate.

The new manifestation of dynamic effect of medium is discovered, namely, the absence of influence of the liquid medium polarity on the reaction between polar molecules. The observed phenomenon is connected with the effect of "frozen" reaction cell when in cooled liquids the frequency of reagents rotary motion is much higher than the frequency of orientational motion of the solvent.

Theoretical approach is presented which takes into account the possibility of energy utilization of the preliminary fluctuation of medium free volume for the overcoming the reaction energy barrier. By means of that approach the main laws of proceeding the activated chemical reaction in the viscous medium are predicted.

Using Hammett's principle of invariance, from collision theory, a behavior of bimolecular chemical reaction is described in the process of their continuous transfer from dilute gaseous medium into the dense, and then into the condensed one. The significant reduction of the reaction rate constant in the intermediate region (dense gas and low-viscous liquid) is predicted.

Theoretical calculations and their comparison with experimental data are presented.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bjerrum N. // J. Phys. Chem., 1924, B108, s.82.
- [2] North A.M. The collision theory of chemical reactions in liquids. L; New York, John Wiley sons, 1975.
- [3] Френкель Я.Н. Кинетическая теория жидкости. М., Изд. АН СССР, 1945.
- [4] Smoluchowski M.V. // Trans. Faraday Soc., 1937, v.33, p.1185.
- [5] Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., Химия, 1973.
- [6] Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б. // Хим. физика, 1986, т.5, №10, с.1377.
- [7] Solc K., Stockmayer W. // Intern. J. Chem. Kinet., 1973, v.5, p.733.
- [8] Михайлов А.И. Тезисы докладов. V международная конференция "Физика и химия элементарных химических процессов". Черноголовка, 1997, с.26.
- [9] Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М., Химия, 1986.
- [10] Burshtein A.I., Khudyakov I.V., Yakobson B.I. // Progress React. Kinetics., 1983, v.13, p.221.
- [11] Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982.
- [12] Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., Наука, 1986.
- [13] Дзюба С.А., Цветков Ю.Д. // Журн. структ. химии, 1987, т.28, №3, с.15.
- [14] Дзюба С.А., Кригер Ю.Г., Семенов А.Р., Эргашов У.У. // Хим. физика, 1988, т.7, №6, с.752.
- [15] Тавадян Л.А. // Арм. хим.ж., 1991, т.44, №1, с.8.

- [16] *Tavadyan L.A., Mavdoyan V.A., Musaelyan M.V.* // Intern. J. Chem. Kinet., 1996, v.28, p.555.
- [17] *Handbook of Chemistry and Physics.* New York; Chem. Rubber Publ., 1956, p.3516.
- [18] *Дебай П.* Полярные молекулы. М., ГОНТИ, 1931.
- [19] *Kramers H.A.* // Physika, 1940, v.7, p.234.
- [20] *Делисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., Химия, 1990.
- [21] *Debrunner P.G., Franenfelder H.* Experiences in Biochemical Perception. N.Y. Acad. Press. 1982.
- [22] *Лебедев Я.С.* Физическая химия, современные проблемы. М., Химия, 1985.
- [23] *Александров Н.В., Гольданский В.И.* // Химическая физика, 1984, т.3, №2, с.185.
- [24] *Weidenmuller H.A., Zhang Ting-Sang* // J. Stat. Phys., 1984, v.34, №1/2, p.191.
- [25] *Карпухин О.Н., Похолок Т.В., Шляпинтох В.Я.* // ВМС, 1971, т.А13, №1, с.22.
- [26] *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты. М., Наука, 1988.
- [27] *Тавадян Л.А.* // Химическая физика, 1993, т.12, №6, с.858.
- [28] *Hammond G.S.* // J. Amer. Chem. Soc., 1955, v.77, p.334.
- [29] *Markus R.A.* // Amer. Rev. Phys. Chem., 1972, v.15, p.641.
- [30] *Тавадян Л.А.* // Кинетика и катализ, 1983, т.24, №2, с.396.
- [31] *Bergsino J.P., Gertner B.J., Wilson K.R.* // J. Chem. Phys., 1987, v.86, №3, p.1356.
- [32] *Делисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М., Высшая школа, 1988.
- [33] *Мартоян Г.А., Тавадян Л.А.* // Химическая физика, 1998, т.17, №5, с.24.
- [34] *Амбарцумян В.А.* // ЖЭТФ, 1943, т.19, №9-10, с.224.
- [35] *Bellman R., Wing G.* An introduction to invariant imbedding. John Willsons, New York, 1975.