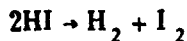


## СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ С ЭНЕРГИЕЙ РАЗРЫВА СВЯЗИ

В.Г.Басов

Многочисленные теории термического распада молекул в газовой фазе [1] до настоящего времени не могут дать ответа на характер связи между спектроскопической энергией диссоциации и энергией активации как для двух, так и для многоатомных молекул. Поэтому в нашей работе сделана попытка методом Монте-Карло рассчитать энергию активации процесса термической диссоциации некоторых молекул.

Двухатомные молекулы. Известно, что распад двухатомной молекулы наступает в случае, когда величина колебательной энергии в молекуле становится больше энергии диссоциации. В то же время величины энергии активации процессов молекулярного распада имеют самые разнообразные значения. Они могут быть больше, меньше или равны значению спектроскопически определенной энергии диссоциации. Например, для хорошо изученной Боденштейном реакции термического разложения йодистого водорода



скорость при 698°K равна

$$\sim 1,11 \cdot e^{-\frac{44000}{RT}} \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{сек},$$

энергия активации при этой температуре  $E \approx 44$  ккал/моль, а энергия разрыва связи  $\text{H} - \text{I}$  составляет 72,4 ккал/моль.

Предположим, что столкновения молекул являются упругими, распад двухатомной молекулы происходит только в том случае, если кинетическая энергия молекулы после очередного столкновения становится больше энергии разрыва связи и суммарная энергия столкновения распределяется на две разлетающиеся молекулы случайным образом.

Последнее условие, возможно, отражает некоторую физическую закономерность, так как подобное распределение энергии имеет место при многих физических процессах. Например, случайное распределение энергии существует между нейтрино и электроном, образующимися при  $\beta$ -распаде ядер, между продуктами диссоциации возбужденных электронным ударом молекул, в различных ядерных реакциях и т.д.

Решение задачи для молекул HI при температуре 698°K осуществлялось следующим образом. Интервал энергий столкновений от

$E = 36,2$  ккал/моль до  $E = \infty$ <sup>1)</sup> разбивался на  $10^3$  частей таким образом, чтобы в каждой части было одинаковое число столкновений. Считалось, что в каждом интервале энергия столкновения равна наименьшей энергии в этом интервале. Были сделаны расчеты для 5 вариантов:  $10^4$ ,  $5 \cdot 10^3$ ,  $10^3$ ,  $8 \cdot 10^2$  и  $5 \cdot 10^2$  столкновений. Таким образом, при первом варианте в каждом интервале рассматривалось 10 столкновений, при втором 5 и т.д.

Розыгрыш энергий, который получали молекулы в результате столкновения производился следующим образом. Рассматривался какой-либо интервал, энергия столкновения в котором равна величине  $E_1$ . Из таблицы случайных чисел [4] бралось случайное число  $\xi$  и умножалось на  $E_1$ . Считалось, что первая молекула после столкновения имела энергию  $\xi E_1$ , а вторая  $E_1 - \xi E_1$ . Если величины  $\xi E_1$  или  $E_1 - \xi E_1$  были больше  $E = 36,2$  ккал/моль, то это отождествлялось с диссоциацией молекул. В противном случае распада не происходило. Отношение числа всех разыгранных столкновений к числу столкновений с распадом молекул давало величину, с помощью которой находилась энергия активации  $E_0$ . Для молекулы HI по нашим подсчетам, она оказалась равной 44,4 ккал/моль. Как видно, получилось хорошее совпадение с экспериментальными значениями.

Сделанные расчеты для 5 вариантов показали, что розыгрыш столкновений  $10^4$ ,  $5 \cdot 10^3$ ,  $10^3$  и  $8 \cdot 10^2$  дает одну и то же значение энергии активации. С уменьшением этих величин уменьшается точность расчетов. Поэтому для решения остальных задач использовался вариант с розыгрышем  $10^3$  столкновений, являющийся, по-видимому, оптимальным с точки зрения точности расчета и минимального количества вычислений.

Аналогичные расчеты были проведены для определения энергии активации термического распада молекул  $\text{Br}_2$  при  $473^\circ\text{K}$ . Получено значение  $E_0 = 36,2$  ккал/моль (экспериментально определенное значение  $E_0 = 38$  ккал/моль).

<sup>1)</sup> В этом случае мы не учитываем того, что в столкновениях не будут участвовать частицы, которые имеют кинетическую энергию большую, чем энергия диссоциации. Нами было показано, что различие в определении энергии активации ( $E_0$ ) отличается на множитель  $(1 - e^{-3E_0/2RT})$ , который для больших  $E_0$  (как и в данной задаче) имеет малую величину [2, 3].

Многоатомные молекулы. Решение задачи нахождения энергии активации для термического распада многоатомных молекул было аналогично решению для двухатомных молекул. Только в этом случае дополнительно ставилось еще одно условие: считалось, что распределение энергии по связям в молекуле носило случайный характер. Это условие некоторым образом усложняло решение, так как после розыгрыша энергий, которые получали молекулы в результате столкновения, производился еще и розыгрыш энергии по связям внутри молекулы. Считалось, что распад молекулы происходит в случае, когда разыгранная энергия на определенной связи была больше энергии разрыва этой связи.

В качестве примера нами был проведен расчет энергии активации термического распада молекулы NOCl. Энергия разрыва связи NO – Cl равна 37 ккал/моль, экспериментально определенная  $E_0$  в интервале температур 451 – 567°K равна 26 ккал/моль. После анализа  $10^3$  столкновений молекул была найдена энергия активации при 550°K, которая оказалась равной 25,7 ккал/моль.

Реакции термического распада многоатомных молекул усложняются обычно действием гетерогенных процессов, цепным характером или сложным механизмом распада. Поэтому для вычисления их энергии активации необходимо знать механизм распада.

Химический факультет  
Московского  
государственного университета  
им. М.В.Ломоносова

Поступило в редакцию  
5 мая 1968 г.

#### Литература

- [ 1 ] Е.Е.Никитин. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. Изд. Наука, М., 1964.
- [ 2 ] Ю.Г.Басов. Диссертация, МГУ, 1968.
- [ 3 ] Г.М.Панченков, Ю.Г.Басов. Вестник МГУ, сер. Химия. № 4,90, 1968.
- [ 4 ] М.Кадыров. Таблицы случайных чисел. Изд. Среднеазиат. ун-та, Ташкент, 1936.