

Разпределение на Максвел и приложението му при определяне на скорост на химичните реакции

Ивелина Коцева, Цвятко Попов

СУ “Св. Климент Охридски”, Физически факултет, 1172 София, бул. “Дж. Баучер” 5

Абстракт. С развитието на молекулно-кинетичната теория през XIX в. във физиката навлизат и функциите на разпределение. Разглежданията в статията са съсредоточени конкретно върху функцията на разпределение по скорости на Максвел и някои приложения на нейните свойства при определяне на скоростта на химичните реакции. Връзките, които могат да се открият в темата с много области от научното познание – физика, химия, математика (функции, вероятности и статистика) я правят полезна за изучаване на едно по-високо равнище в учебното съдържание на тези дисциплини.

Увод

При изследване на природни явления и процеси, свързани с много голям брой частици, статистическите методи се оказват най-подходящо и прецизно средство. Математическият формализъм, с помощта на който чрез тези методи се извеждат законите за разпределение на енергията се основава на така наречената *функция на разпределение* от теория на вероятностите и статистиката. Най-голяма степен на обобщение това понятие получава в работите на американския физик Гибс (1839-1903), който заедно с Максвел (1831-1879) и Болцман (1844-1906) полага основите на статистическата физика. Обобщената форма на разпределението на Гибс е мощен инструмент, с помощта на който могат да бъдат изведени всички частни случаи на разпределения, включително и разпределението, което е обект на нашето внимание [1]. Що се отнася до самостоятелното му извеждане от общи съображения [2], то е направено през 1859 г. от Максвел, но по-късно Болцман значително допринася за неговата физична интерпретация, поради което на някои места се среща и като разпределение на Максвел-Болцман.

Молекулно-кинетичната теория се изучава на второ равнище в часовете по физика в 11. клас¹ [3]. Разпределението на Максвел може да

¹www.mon.bg

бъде включено като допълнение (в предишни учебни програми то е било част от задължителната подготовка за 11. клас [4]). Това може да бъде направено не само с цел осъществяване на междупредметни връзки, тъй като в учебните програми за 11. клас по математика както на първо, така и на второ равнище е предвидена тема за изучаване на елементи от статистиката (статистически ред, относителна честота, мода, медиана). Статистическите разпределения са твърде важни не само за социалните науки, от сферата на които се дават примерите за онагледяване в учебното съдържание по математика. Те са съществена част от методи, с помощта на които се откриват или изучават определени закономерности в природните науки. Това е добър аргумент запознаването с тях да стане още в среден курс, тъй като това би допринесло за разчупването на определени стереотипи, свързани с научното познание.

Теоретични основи

В най-общия случай видът на класическата функция на разпределение на енергията е

$$f(E) = A \exp(-E/kT),$$

където $f(E)$ е вероятността дадена частица да има енергия E при определена температура T , константата A е нормираща, а k е константата на Болцман. Тук е мястото да уточним, че в класическия случай става дума за идентични, но различни частици, докато в квантовия случай частиците са идентични, но неразличими. Също така и функциите на разпределение леко се отличават (Табл. 1). Трите разпределения в Табл. 1 са най-често срещаните в природата.

Таблица 1. Видове разпределения в статистическата физика

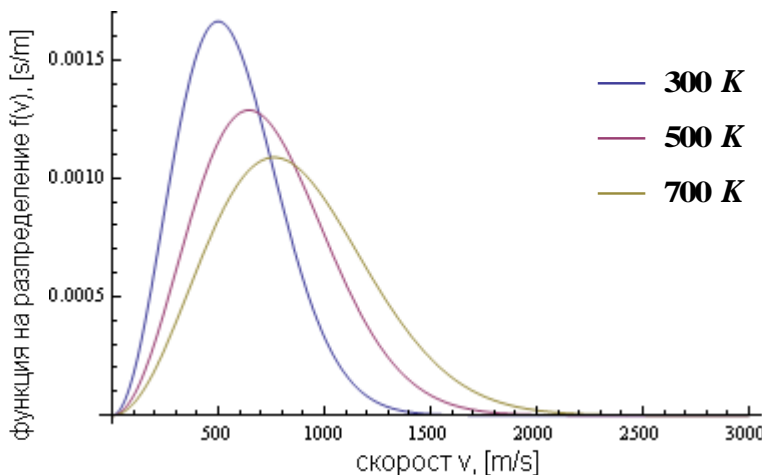
Максуел-Болцман $f(E) = A \exp(-E/kT)$ (класическа физика)	Бозе-Айнщайн $f(E) = \frac{A}{\exp(E/kT) - 1}$ (квантова физика)	Ферми-Дирак $f(E) = \frac{A}{\exp(E/kT) + 1}$ (квантова физика)
Различими частици	Неразличими частици с цял спин (бозони)	Неразличими частици с полуцял спин (фермиони)
Пример: разпределение по скорости	Пример: топлинно излъчване	Пример: проводимост в полупроводници и метали

Изразът за функцията на разпределение в класическия случай, даден по-горе, се извежда при следните предположения:

- Няма ограничение в броя на частиците, които могат да заема дадено състояние;
- При топлинно равновесие разпределението на частиците по състояния на енергията ще приеме най-вероятното разпределение според общата енергия на системата и според общия брой частици;
- Всички състояния на системата са равновероятни.

Разпределението на Максвел по скорости се прилага за идеални газове в състояния, близки до термодинамично равновесие, при които ударите между частиците се приемат за еластични. При това положение, след като заместим в израза за $f(E)$ енергията E с енергията на кинетичното движение $mv^2/2$ и като интегрираме по всички стойности на v (приемаме v за непрекъсната променлива), за да получим нормиращата константа A , ще получим разпределението по скорости:

На Фиг.1 имаме три разпределения, получени при три различни температури за газа неон. Отместването на кривите вдясно означава, че с увеличаване на температурата се увеличава вероятността частите на газа да придобият по-голяма скорост (увеличава се броят на частици със скорости по-големи от една определена скорост). Освен това, всяко разпределение се характеризира с максимум (пик). На езика на вероятностите и статистиката това е най-вероятната скорост (модата). От математическия анализ пък знаем, че екстремумите на функции скорост получават вида $v_p = \sqrt{2kT/m}$. Освен това, всяко разпределение се характеризира с максимум (пик). На езика на вероятностите и статистиката това е най-вероятната скорост (модата). От математическия анализ пък знаем, че екстремумите на функции се получа-



Фиг.1. Разпределения по скорости за газ Ne

Бихме могли да изчислим най-вероятната скорост за неона по така зададената формула, но можем да я определим приблизително и от графиката (фиг.1). При температура 300K (стаяна температура) тя е около 500m/s, при 500K е около 650 m/s, а за 700K е около 750 m/s. По-точни стойности, разбира се, биха се получили от аналитичното представяне.

От Фиг.2, на която можем да сравним разпределенията по скорости на атомите на хелия, неон и аргон при стайна температура, виждаме например, че хелият е с най-

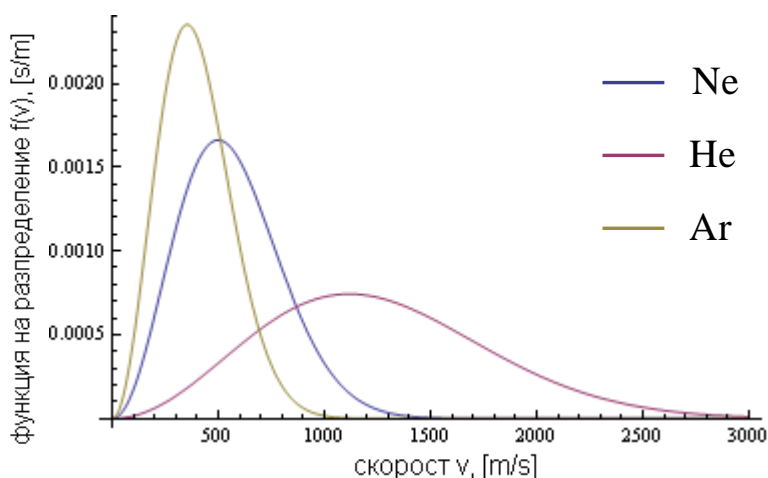
ват, при нулиране на производната на функцията, (т.е $df/dv = 0$). От тук намираме равенството, което най-вероятната скорост v_p трябва да удовлетвори:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Бихме могли да изчислим най-вероятната скорост за неона по така зададената формула, но можем да я определим приблизително и от графиката (Фиг. 1). При температура 300 K (стайна температура) тя е около 500 m/s, при 500 K е около 650 m/s, а за 700 K е около 750 m/s. По-точни стойности, разбира се, биха се получили от аналитичното представяне.

От Фиг. 2, на която можем да сравним разпределенията по скорости на атомите на хелия, неона и аргона при стайна температура, виждаме например, че хелият е с най-голяма стойност на най-вероятната скорост, следван от неона и от аргона. Това е резултат от факта, че масите на частиците са също фактор. Тъй като хелият, неонът и аргонът имат съответно (приблизително) 4, 20 и 40 атомни единици маса, то и най-вероятната скорост на по-леките частици е по-голяма от тези с по-големи маси. Нещо повече, от Фиг. 2 можем да заключим, че докато скорости от порядъка на 1500 m/s са напълно вероятни за голям брой хелиеви атоми, то за неона и аргона тази вероятност е нулева.

Като всяко статистическо разпределение, освен с най-вероятна стойност (мода), разпределението на Максвел се характеризира и със средна стойност или още, очаквана стойност (математическо очакване). В теория на вероятностите, математическото очакване е всъщност стойност-



Фиг. 2. Разпределения по скорости за Ne, He и Ar при температура 300 K.

Като всяко статистическо разпределение, освен с най-вероятна стойност (мода), разпределението на Максвел се характеризира и със средна стойност или още, очаквана стойност (математическо очакване). В теория на вероятностите, математическото очакване е всъщност стойността на случайната променлива (в случая скоростта), която се получава, когато случайният процес се повтори безброй пъти и се вземе средната стойност от така получените стойности на променливата. Изразът за тази величина е:

та на случайната променлива (в случая скоростта), която се получава, когато случайният процес се повтори безброй пъти и се вземе средната стойност от така получените стойности на променливата. Изразът за тази величина е:

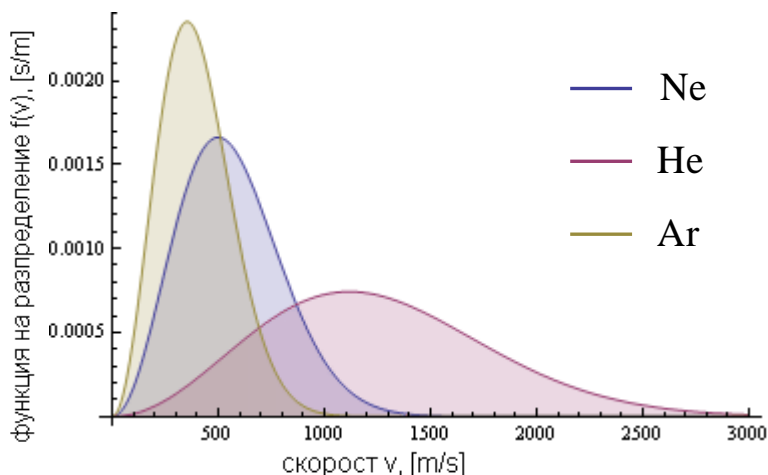
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p.$$

Тъй като $2/\sqrt{\pi} > 1$, то средната скорост $\langle v \rangle$ е по-голяма от най-вероятната скорост v_p . Това има и своята графична интерпретация. Както казахме по-горе, при определяне на аналитичния вид на разпределението на Максвел, константата A е нормираща и следователно се определя от изискването

$$\int_0^{+\infty} f(v) dv = 1,$$

поради факта, че функцията $f(v)$ е функция на вероятностно разпределение (а вероятността приема стойности между 0 и 1), като интегралът от всички стойности на тези вероятности ще бъде 1. С други думи, всяко разпределение на Максвел покрива фигура с площ 1 (Фиг. 3). Тъй като площта е безразмерна, то функцията на разпределение трябва да има размерност [s/m].

Вероятността скоростта на частиците да попада в един определен интервал $[v_0, v_0 + dv]$ е площта, заградена от кривата и хоризонталната ос между v_0 , и $v_0 + dv$ и за достатъчно малък интервал, можем да приемем тази площ за $f(v)dv$. Още в началото, при извеждането на функцията на



Фиг. 3. Разпределения по скорости за Ne, He и Ar при температура 300 K.
при температура 300K

Енергия на активация на химична реакция

Досега в нашите разглеждания приемахме ударите между частиците на газа за еластични. В определени случаи обаче те могат да встъпят в реакция. Някои химични реакции протичат много бързо, а други, при същите условия – много бавно. Броят на

Максуел се правят някои предположения за относителния дял на частиците, в резултат на които се получава, че относителният дял dn/n на частиците със скорости в този интервал е $dn/n = f(v)dv$ (n е общият брой частици). От този израз можем да заключим, че относителният дял на частиците с кинетична енергия, по-голяма от някаква определена стойност $E_0 = mv_0^2/2$ е пропорционален на $f(v)$, а от тук и на $\exp(-mv^2/2kT)$. Този извод ще използваме по-нататък в изложението.

Енергия на активация на химична реакция

Досега в нашите разглеждания приемахме ударите между частиците на газа за еластични. В определени случаи обаче те могат да встъпят в реакция. Някои химични реакции протичат много бързо, а други, при същите условия – много бавно. Броят на ударите между атомите и молекулите и в двата случая е почти един и същ. Това дава основание да се направи извода, че само при много малка част от ударите може да протича химична реакция. За да се осъществи реакция, енергията на молекулите трябва да е по-голяма от определена стойност $E_{\text{пр}}$, която се нарича *енергиен праг на реакцията*. Обикновено прагът на реакция е много по-висок от средната кинетична енергия на частиците. Молекулите с енергия, по-ниска от тази на прага, не могат да преодолеят силите на отблъскване и не могат да реагират [4,5].

Да оценим каква част от общия брой частици могат да встъпят в реакция. Както знаем в равновесно състояние молекулите имат Максвелово разпределение, а броят молекули с енергия близки до $E_0 = mv^2/2$, както казахме, е пропорционален на

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right).$$

Тогава отношението на броя n_0 реагиращи молекули към общия брой n молекули се дава от израза

$$\frac{n_0}{n} = e^{-\frac{\overline{E}_0}{kT}} e^{\frac{\overline{E}_k}{kT}} = e^{-(\overline{E}_0 - \overline{E}_k)/kT},$$

като \overline{E}_0 и \overline{E}_k са съответно средната кинетична енергия на реагиращите молекули и средната кинетична енергия на всички молекули.

Енергията $(\overline{E}_0 - \overline{E}_k)$, отнесена към един мол вещество (умножена с числото на Авогадро N_A), се нарича *енергия на активация E на химичната реакция*

$$E_a = N_A(\overline{E}_0 - \overline{E}_k).$$

$$E_a = N_A(\overline{E_0} - \overline{E_k}).$$

РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА МАКСУЕЛ И ПРИЛОЖЕНИЕТО МУ ПРИ ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ...

Енергията на активация може да има различни стойности за различните химични реакции, като за повечето от тях тя е от порядъка на 50 до 150 kJ/mol. Енергията на активация може да има различни стойности за различните химични реакции, като за повечето от тях тя е от порядъка на 50 до 150 kJ/mol.

Скорост на химична реакция

Видяхме, че за да бъде стартирана една химична реакция е нужна енергия на активация, т.е. необходимо е реагиращите вещества да преодолеят определен праг на енергия. Друга величина, с която се характеризират химичните реакции е скоростта, с която протичат. По определение под скорост на химичната реакция, протичаща при постоянен обем, се разбира изменението на концентрацията на което и да е от реагиращите вещества за единица време [5]. От кинетичния закон за действие на масите знаем, че скоростта на реакцията е равна на произведението от концентрациите на реагиращите вещества и скоростната константа K , която зависи от температурата по следния начин

$$K = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{уравнение на Арениус}),$$

където R е универсалната газова константа.

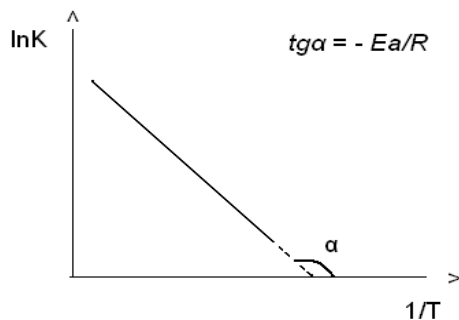
Чрез логаритмуване можем да запишем тази зависимост във вида

където R е универсалната газова константа.

Чрез логаритмуване можем да запишем тази зависимост във вида

$$\ln K = \text{const} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T},$$

което има предимството, че графичното представяне (фиг.5) е права линия с наклон $(-E_a/R)$, а това позволява експерименталното определяне на енергията на активация E_a (Фиг. 4).



Фиг. 4. Зависимост на скоростната константа K от температурата T .

Фиг.4 Зависимост на скоростната константа K от температурата T

Зависимостта показва, че скоростта силно нараства с температурата. Известно е например, че реакцията

Но дори и при тази висока температура само един от 10^{12} удара между молекулите на HI води до тяхното разпадане.

Приложение

Зависимостта на скоростната константа от температурата ни дава възможност да решаваме редица задачи (аналитично и графично), в които е необходимо да се комбинират знания за свойствата на логаритъма и елементи от математическия анализ

чиято енергия на активация е $E = 185 \text{ kJ/mol}$, при 200°C практически не протича (забележимо количество HI би се разпаднало за стотици години). При 500°C реакцията протича за секунди. Но дори и при тази висока температура само един от 10^{12} удара между молекулите на HI води до тяхното разпадане.

Приложение

Зависимостта на скоростната константа от температурата ни дава възможност да решаваме редица задачи (аналитично и графично), в които е необходимо да се комбинират знания за свойствата на логаритъма и елементи от математическия анализ (определяне на наклона на права). Преобразуванията, които се налага да се правят в тези задачи, не са сложни, но могат да послужат като упражнение за развиване на техниката. Предлагаме три типа задачи.

Първи тип: Ако K_1 и K_2 са скоростните константи на една химична реакция при две различни температури T_1 и T_2 бихме могли да изчислим енергията на активация E_a . Наистина от

$$\ln K_1 = \text{const.} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1},$$

$$\ln K_2 = \text{const.} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2}$$

и

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2},$$

изразяваме

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{\Delta T} \ln \frac{K_2}{K_1}.$$

Пример: Скоростната константа приема стойности $0,00256 \text{ (Ms)}^{-1}$ и $0,0487 \text{ (Ms)}^{-1}$ при температури 300 K и 350 K съответно².

- Да се пресметне енергията на активация E_a ;
- Каква ще е скоростната константа при температура 400 K?

Решение:

- Приемаме, че $R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$. Тогава

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{\Delta T} \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{8,314 \cdot 300 \cdot 350}{50} \ln \frac{4870}{256} \approx 51,43 \text{ kJ/mol}$$

²Тук $(\text{Ms})^{-1}$ означава, че концентрацията се мери в единици mol/L.

б) В равенството

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

избираме да заместим T_1 и K_1 съответно с 300 K и $0,00256(\text{Ms})^{-1}$, T_2 е 400 K, а K_2 е търсената скоростна константа. Тогава

$$K_2 = K_1 \exp\left(\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}\right) = 0,00256 \cdot \exp\left(\frac{51,43 \cdot 10^3 \cdot 100}{8,314 \cdot 300 \cdot 400}\right) \approx 0,4436(\text{Ms})^{-1}.$$

Втори тип: При известна енергия на активация E_a бихме могли да изчисляваме колко пъти ще нарастне скоростната константа при увеличаване на температурата от T_1 до T_2 .

Използваме, че

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a \Delta T}{RT_1T_2}.$$

Пример: Колко пъти ще се промени скоростта на химична реакция, чиято енергия на активация е $E_a = 80 \text{ kJ/mol}$, ако вместо при стайна температура ($T = 300 \text{ K}$) реакцията протече при температура, по-висока с 10 K?

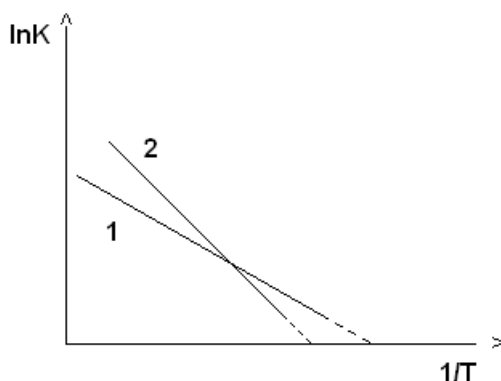
Например: Колко пъти ще се промени скоростта на химична реакция, чиято енергия на активация е $E_a = 80 \text{ kJ/mol}$, ако вместо при стайна температура ($T = 300 \text{ K}$) реакцията протече при температура, по-висока с 10 K?

Отговор: След като заместим с числените стойности, получаваме $K_2K_1 \sim 3$, т.е скоростта на реакцията ще се увеличи три пъти.

Отговор: След като заместим с числените стойности, получаваме $\frac{K_2}{K_1} \sim 3$, т.е скоростта на реакцията ще се увеличи три пъти.

Трети тип: Графични, например: На Фиг. 5 са дадени две температурни зависимости (прави линии 1 и 2) на скоростните константи на две различни химични реакции.

Трети тип: Графични, например:



На Фиг.5 са дадени две температурни зависимости (прави линии 1 и 2) на скоростните константи на две различни химични реакции.

- Коя от двете реакции е с по-голям енергиен праг?
- По какъв начин може да се определи колко пъти енергийният праг на едната реакция е по-голям от енергийния праг на другата?

Фиг. 5. Зависимост на скоростната константа K от температурата T .

Упътване: Тъй като наклонът на правите 1 и 2 се определя от тангенса на ъгъла, който всяка от тези прави сключва с абсцисната ос, а този тангенс е числено равен на $-E_a/R$ (Фиг.4), то енергийният праг е по-голям при по-малък тангенс (съответно по-малък наклон).

Заклучение

Експлицитно определение за понятието функция се дава в средното българско училище в 8 клас, когато става и запознаването на учениците с аналитичния начин на представяне на функциите. Другите два записа на функционалните зависимости –

- а) Коя от двете реакции е с по-голям енергиен праг?
- б) По какъв начин може да се определи колко пъти енергийният праг на едната реакция е по-голям от енергийния праг на другата?

Упътване: Тъй като наклонът на правите 1 и 2 се определя от тангенса на ъгъла, който всяка от тези прави сключва с абсцисната ос, а този тангенс е числено равен на $-E_a/R$ (Фиг. 4), то енергийният праг е по-голям при по-малък тангенс (съответно по-малък наклон).

Заклучение

Експлицитно определение за понятието функция се дава в средното българско училище в 8. клас, когато става и запознаването на учениците с аналитичния начин на представяне на функциите. Другите два записа на функционалните зависимости – табличен и графичен, са познати на учениците още от 6. клас. Докато съвременните ученици получават своите първоначални и бегли представи за този математически обект само в рамките на няколко учебни часа, то в исторически план са били необходими хилядолетия човешки опит, за да може тези три форми да станат достъпни за осмисляне и да се превърнат в метаобект на научното познание. Поради тази причина, ние считаме че е необходимо в учебните програми да бъдат заложили повече възможности за изучаване на различните видове функции и техните свойства, с цел развиване и приложение на функционалния тип мислене [6]. А приложенията в реалния живот, както знаем са невероятно много.

Елементи от математическия анализ, като например производна и геометричен смисъл на понятието производна, или пък скорост на процес и наклон на права, имат голямо приложение във физиката. Неминуемо се налага тяхното използване в учебното съдържание. Строгото им изучаване по математика обаче е предвидено едва в 12. клас, при това на второ равнище. Темата за логаритмичната и показателната функции също се изучава на второ равнище в 11. клас. На първо равнище в 10. клас става само запознаване със свойствата на степенуването и логаритмуването. Графичното изображение на самите функции и тяхното интерпретиране “са избегнати”. За много процеси, не само във физиката, експоненциалната функция и натуралният логаритъм са от съществено значение, но на тях също не се отделя специално внимание.

В методическата литература се приема, че един от начините за осъществяване на интердисциплинни връзки в обучението е на базата на дадено понятие. В заключение можем да кажем, че темата, която избрахме да разгледаме е само една от многото, в които използването на понятието функция може да докаже това становище по безспорен на-

чин. Единственото, което се изисква за един такъв подход е синхронизация в учебните програми на отделните дисциплини и балансиране на съдържанието.

Литература

- [1] Л. Ландау, Е. Лифшиц (1951) *Статистическая физика (класическая и квантовая)*, Москва.
- [2] В. Дечева (2005) *Молекулна физика*, Изд. “Д-р Иван Богоров”, София.
- [3] Хр. Попов, В. Караиванов, В. Иванов, Др. Иванов (2002) *Физика за 11. клас: профилирана подготовка*, Изд. Просвета, София.
- [4] Д. Мърваков, Е. Илиева, Цв. Попов (1993) *Физика за 11. клас*. Изд. Просвета, София.
- [5] Д. Лазаров (1999) *Неорганична химия*, УИ “Св. Климент Охридски”, София.
- [6] Talli Nachlieli, Michal Tabach (2012) Growing Mathematical Objects in the Classroom – The Case of Function, *International Journal of Educational Research*, 51-52.

Maxwell Distribution and its Application in Defining the Rates of Chemical Reactions

Ivelina Kotseva, Tsvyatko Popov

University of Sofia, Faculty of Physics, 1164 Sofia, 5 James Bourchier Blvd.

Abstract: Statistical distributions have been applied in physics since 19th century when development of the kinetic theory began. This article is devoted to the Maxwell distribution and some applications of its properties in defining the rates of chemical reactions. Connections within many scientific areas – physics, chemistry, mathematics (functions, probability theory and statistics) could make studying the topic at a higher level in the curriculum of these disciplines very useful.