

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие редактора и переводчика                                                                              | 6         |
| Предисловие автора к русскому изданию                                                                            | 7         |
| Предисловие                                                                                                      | 8         |
| <b>1 Исторический очерк</b>                                                                                      | <b>9</b>  |
| 1.1. Доаррениусовский период (1850–1889)                                                                         | 9         |
| 1.2. Некоторые работы Аррениуса [1884, 1887, 1888, 1889, 1899]                                                   | 10        |
| 1.3. Краткий обзор развития постаррениусовской кинетики (1900–1950)                                              | 13        |
| Заключение                                                                                                       | 23        |
| <b>2 Современное состояние аррениусовской кинетики</b>                                                           | <b>25</b> |
| 2.1. Моделирование сложных реакций                                                                               | 25        |
| 2.2. Аррениусовская кинетика                                                                                     | 25        |
| 2.3. Параметры уравнения Аррениуса                                                                               | 35        |
| 2.4. Отклонения от закона Аррениуса                                                                              | 39        |
| Заключение                                                                                                       | 42        |
| <b>3 Равновесная газофазная кинетика: микроскопическая обратимость уравнения Аррениуса</b>                       | <b>44</b> |
| 3.1. Зависимость равновесного коэффициента скорости $k^{\text{eq}}(T)$ от сечения реакции $\sigma_R(E)$          | 44        |
| 3.2. Зависимость сечения $\sigma_R(E)$ от коэффициента скорости: обращение модифицированного уравнения Аррениуса | 46        |
| 3.3. Модифицированное аррениусовское сечение $\sigma_{\text{МФА}}^R$                                             | 49        |
| 3.4. Примеры реакций с модифицированным аррениусовским сечением                                                  | 52        |
| 3.5. Неаррениусовская кинетика: отклонения от исходного уравнения Аррениуса                                      | 56        |
| 3.6. Обратное преобразование с учетом внутренних степеней свободы                                                | 57        |
| 3.7. Аррениусовская энергия активации: соотношение Толмена                                                       | 62        |
| 3.8. Нулевые или отрицательные значения аррениусовской энергии активации                                         | 63        |
| Заключение                                                                                                       | 67        |
| <b>4 Двухтемпературное уравнение Аррениуса</b>                                                                   | <b>70</b> |
| 4.1. Изменение соотношений между $k(T_A, T_B)$ и $\sigma_R(E)$                                                   | 70        |
| 4.2. Первый пример: электронная ионизация                                                                        | 72        |
| 4.3. Второй пример: ионно-молекулярные реакции                                                                   | 73        |
| 4.4. Третий пример: кинетические изотопные эффекты                                                               | 75        |

|                                                                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5. Аррениусовская энергия активации при $T_A \neq T_B$ ....                                                                                                              | 77         |
| Заключение.....                                                                                                                                                            | 77         |
| <b>5 Неравновесная кинетика I. Описание химически реагирующих систем кинетическим уравнением</b>                                                                           | <b>79</b>  |
| 5.1. Уравнение Больцмана и описание многокомпонентных разреженных газофазных систем.....                                                                                   | 79         |
| 5.2. Необратимая реакция ( $A + B \rightarrow \text{Продукты}$ ) с участием бесструктурных компонентов.....                                                                | 81         |
| 5.3. Реагирующий лоренцевский газ.....                                                                                                                                     | 82         |
| 5.4. Неравновесная колебательная кинетика.....                                                                                                                             | 84         |
| 5.5. Анализ уравнения Энского для реагирующего плотного газа.....                                                                                                          | 87         |
| 5.6. Кинетическая теория разбавленных растворов.....                                                                                                                       | 89         |
| Заключение.....                                                                                                                                                            | 92         |
| <b>6 Неравновесная кинетика II. Методы решения уравнения Больцмана для систем с химическими реакциями и методы вычисления неравновесных коэффициентов скорости реакции</b> | <b>93</b>  |
| 6.1. Замечания о многокомпонентных системах.....                                                                                                                           | 93         |
| 6.2. Численные методы расчета реакций в газе Лоренца.                                                                                                                      | 95         |
| 6.3. Аналоговое моделирование.....                                                                                                                                         | 101        |
| 6.4. Модельная реакция: сравнение различных вычислительных методов.....                                                                                                    | 104        |
| 6.5. Закон Аррениуса в неравновесной кинетике.....                                                                                                                         | 107        |
| Заключение.....                                                                                                                                                            | 111        |
| <b>7 Неравновесная кинетика процессов с нетермической активацией</b>                                                                                                       | <b>112</b> |
| 7.1. Химия процессов с нетермической активацией.....                                                                                                                       | 112        |
| 7.2. Электронно-молекулярные плазмохимические реакции.....                                                                                                                 | 116        |
| 7.3. Ионно-молекулярные реакции в радиационной химии                                                                                                                       | 122        |
| 7.4. Реакции горячих атомов.....                                                                                                                                           | 134        |
| Заключение.....                                                                                                                                                            | 137        |
| <b>8 Уравнение Аррениуса — взгляд в будущее</b>                                                                                                                            | <b>138</b> |
| 8.1. Уравнение Аррениуса: общая структура и практическое использование.....                                                                                                | 138        |
| 8.2. Аррениусовская и неаррениусовская кинетика.....                                                                                                                       | 140        |
| 8.3. Применение аррениусовской кинетики в других областях физики и физической химии.....                                                                                   | 144        |
| Послесловие к русскому переводу.....                                                                                                                                       | 148        |
| Приложение.....                                                                                                                                                            | 162        |
| Литература.....                                                                                                                                                            | 167        |