УДК 531.3

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ АРРЕНИУСА

Ю.Н. Литвишков

Институт Катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail:yuriylit@rambler.ru

Поступила 20.04.2019.

В предлагаемой интерпретации физического смысла уравнения Аррениуса, величина (Ri) трактуется не как универсальная газовая постоянная, представляющая собой работу, совершаемую молем ***идеального*** *газа в изобарическом процессе для поднятия поршня в цилиндре при повышении температуры газа на 1К, а как работа совершаемая молем превращаемого вещества определенной природы по преодолению энергетического барьера конкретной исследуемойреакции при повышении температуры реакционной зоны на 1 градус Кельвина, т.е. при поглощении (приобретении) реагирующими молекулами поставляемой извне энергии, эквивалентной нагреву на 1К, и равной, согласно известному уравнению Л. Больцмана:* $E_{вн}$*=3/2 kT.Или из расчета на один моль вещества:*$E_{вн}$ *= 3/2 k·N·T, где: T – абсолютная температура (К); k–константа Больцмана = 1,380649·*10^{23}*(Дж/К),* ***N*** *– число Авогадро = 6,022 140 857(74)·*10^{23} *моль*$^{-1}$*.*
Данная интерпретация параметра (Ri)представляется более реалистичной и информативной, так как использование универсальной газовой постоянной (R)при отображении температурной зависимости константы скорости реакций, протекающих в жидкой фазе, а также твердофазных реакций, очевидно лишено физического смысла.Предлагаемая интерпретация параметров экспоненциальногомножителя известного уравнения Аррениуса, исключающая ранее закрепленный за ними физический смысл, никак не влияет на его численные значения, которые, находятся экспериментально из графической зависимости констант скоростей превращения.
Ключевые слова: *уравнение Аррениуса, универсальная газовая постоянная, энергия активации,константа скорости реакции*
DOI:10.32737/2221-8688-2019-3-456-464

Определение температурной зависимости скорости химических реакций является одной из ключевых задач адекватного количественного описания протекающих превращений веществ с помощью кинетических уравнений.

Для приблизительной оценки влияния температуры на скорость реакции в небольшом температурном интервале (обычно от 0 °C до 100 °C) иногда используют так называемое «правило Вант-Гоффа», которое в XIX веке сформулировал голландский химик Якоб Вант-Гофф [1]. Это чисто эмпирическое правило, то есть правило, основанное не на какой-либо теории, а на опытных данных. В соответствии с этим правилом, повышение температуры на 10 градусов приводит к увеличению скорости в два – три (или в четыре) раза. Математически эту зависимость можно выразить следующим уравнением:

$$\boldsymbol{W_2 = W_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}} \quad (1)$$

Здесь: W_1и W_2 – скорости реакции, соответственно при температуре T_1 и T_2. Величина **γ** называется температурным коэффициентом реакции. Например, если **γ** = 2, то при $\boldsymbol{T_2} - \boldsymbol{T_1} = 50$, $W_2/W_2 = 2^5 = 32$, то есть реакция ускорилась в 32 раза. Причем это ускорение никак не зависит от абсолютных величин $\boldsymbol{T_1}$и $\boldsymbol{T_2}$, а только от их разности.

Более точная зависимость константы скорости химической реакции от температуры, основанная на теоретических воззрениях была найдена С. Аррениусом (1889г.)[2]:

$$\boldsymbol{k}_{\mathrm{P}} = \boldsymbol{k_0} \cdot \boldsymbol{e}^{-\frac{E_a}{RT}} (2)$$

Поэтому правило Вант-Гоффа, которое, в отличие от известного уравнения Аррениуса не имеет четкого физического смысла, представляет лишь чисто исторический интерес и в современной науке не используется.

Прежде чем приступить к анализу предлагаемого нами физического смысла параметров уравнения Аррениуса, напомним, что химическая реакция может произойти только после того, как будут разрушены химические связи в молекулах исходных веществ и последние станут способными к перераспределению, либо к формированию новых связей.

Следовательно, необходимо предварительно затратить определенное количество энергии, чтобы реакция могла пройти данный этап независимо от того, как много энергии выделится при последующем ее протекании, и, можно представить, что протеканию реакции препятствует некоторый энергетический барьер, для преодоления которого и требуется дополнительная энергия.

Так как уровень энергетического состояния реакционной среды идентифицируется вовсе не измерением **амплитудно-частотного потенциала** реагирующих молекул или каких-либо других откликов на внешнее энергетическое воздействие, а измерением ее статистической характеристики – **температуры**, как локальной макроскопической переменной, логично было бы предположить следующий физический смысл уравнения Аррениуса, отражающего температурную зависимость константы скорости химической реакции, условная энергетическая диаграмма которой представлена на рис.1

Для начала запишем уравнение (2) с несколько измененной символикой:

$$\boldsymbol{k_p} = \boldsymbol{k_0} \cdot \boldsymbol{e}^{-\frac{E_{\text{СВ}}}{Ri \cdot T}} (3)$$

Рис.1. Условная диаграмма некаталитической и каталитической реакции окисления водорода

и попытаемся представить, несколько отличающийся от общепринятого, физический смысл параметров, входящих в экспоненциальное уравнение (2).

В приведенном уравнении (3) ($\boldsymbol{k}_{\mathrm{P}}$)– константа скорости реакции численно равна наблюдаемой скорости реакции при фиксированной температуре и концентрации каждого из реагирующих веществ 1 моль/л (в случае стехиометрических коэффициентов, равных 1), т.е. представляет собой реальное количество прореагировавших молекул, выраженное в молях, при данной температуре реакции, отнесенное к единице их концентрации.

Для реакции первого порядка константа скорости реакции имеет размерность 1/с; для реакции второго порядка – л/(моль·с); для реакции третьего порядка $\boldsymbol{k}_{\mathbf{P}}$ имеет размерность л^2/(моль^2·с).

Если размерность концентрации компонентов реакции выражается не в моль/л, а в каких-либо других единицах, либо скорость реакции (в случае гетерогенно-каталитических превращений) нормирована к единице массы или поверхности катализатора, размерность константы скорости соответствующим образом пересчитывается.

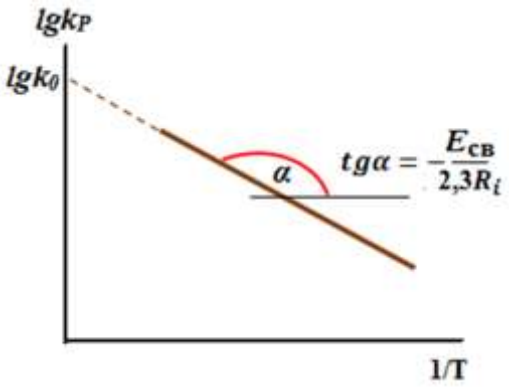

Рис. 2. Линеаризация температурной зависимости константы скорости реакции

$\boldsymbol{k_0}$ – предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность константы скорости реакции. Это максимально возможное число находящихся в реакционном пространстве активированных молекул реагентов, обладающих энергией, достаточной для разрыва либо трансформации межатомных связей, и способных в единицу времени преодолеть энергетический барьер координаты реакции, превращаясь в ее продукты.

Если следовать результатам, вытекающим из графической иллюстрации температурной зависимости константы скорости реакции от температуры, приведенной на рис. 2, то предэкспоненциальный множитель формально равен константе скорости реакции при температуре приближающейся к бесконечности. Отметим также, что в химической литературе предэкспоненциальный множитель фигурирует как **фактор частоты,** характеризующий частоту соударений реагирующих молекул.

$\boldsymbol{E_{св}}$(см. диаграмму рис.1)**,** в отличии от традиционно принятого физического смысла: (**энергия активации)**, в нашей интерпретации характеризует прочность (энергию) разрываемой определенной химической связи в превращаемых молекулах конкретного вещества, и, соответственно,**высоту энергетического барьера** на диаграмме реакции.

$\boldsymbol{E_{св}}$ (кДж/моль; ккал/моль) эквивалентна **работе**, которую необходимо затратить, чтобы разделить молекулы на части (атомы, группы атомов) и удалить их друг от друга на расстояние, превышающее собственные размеры превращаемых молекул, т.е. на расстояние, на котором взаимодействие между разделенными частями молекулы отсутствует.

Например, если рассматривается энергия химической связи **H_3C—H** в

молекуле метана, то такими частицами являются метильная группа (**CH_3**) и атом водорода (**H**), если рассматривается энергия химической связи**H—H** в молекуле водорода, такими частицами являются атомы водорода. Энергию химической связи обычно выражают в (кДж/моль) или (ккал/моль).

В зависимости от природы атомов, образующих химическую связь, характера взаимодействия между ними (ковалентная, ионная, водородная и другие виды связи), кратности связи (например, одинарные, двойные, тройные связи) энергия связиимеет величину от 8—10 до 1000 кДж/моль.

Для молекулы, содержащей две (или более) одинаковых связей, различают энергию каждой связи (энергию разрыва связи) и среднюю энергию связи, равную усредненной величине энергии разрыва этих связей. Так, энергия разрыва связи **HO—H** в молекуле воды: **H_2O = HO + H** равна 495 кДж/моль, энергия разрыва связи **H—O** в гидроксильной группе– 435 кДж/моль, средняя же энергия химической связиравна 465 кДж/моль.

Различие между величинами энергий разрыва и средней энергией химической связиобусловлено тем, что при частичной диссоциации молекулы (разрыве одной связи) изменяется электронная конфигурация и взаимное расположение оставшихся в молекуле атомов, в результате чего изменяется их энергия взаимодействия.

Величина энергии химической связи, естественно,зависит от начальной энергии молекулы, которой она обладала до разрыва связей. Об этом факте иногда говорят, как о зависимости энергии химической связи от температуры.

Обычно энергию химической связи рассматривают для случаев, когда молекулы находятся в стандартном состоянии, **на низшем энергетическом уровне**, или при 0 К. Именно эти значения энергий химических связей приводятся обычно в справочниках [3–5]. Энергия химических связейможет быть косвенно определена по данным калориметрических измерений, расчетным способом, а также с помощью масс-спектроскопии и других методов спектрального анализа.

Таким образом, $E_{св}$ для данной элементарной реакции величина постоянная и находится упомянутым выше способом или из справочной литературы.

(Ri) **–** также для данной конкретной реакции величина постоянная, имеющая размерность (Дж/градус·моль) или (кал/градус·моль), но зависящая от природы и способа превращения веществ, и представляет собой работу по преодолению энергетического барьера реакции, т.е.($E_{св}$), которую способен совершить 1 моль превращаемого вещества при нагреве реакционной среды на 1 градус (К), т.е. удельная величина, нормированная к 1градусу температуры.

Параметр ***(Ri)*** для некаталитических реакций представляется зависимым от реакционной способности реагирующих молекул – чем выше реакционная способность, тем большую работу по преодолению энергетического барьера реакции способны совершить молекулы при нагреве на 1К.

Параметр ***(Ri)*** каталитической реакции определяется «работо-способностью» **каталитической системы** по активации молекул, нормированной к градусу Кельвина, т.е. параметр ***(Ri)*** зависит от проявляемой активности используемого катализатора.

Здесь следует обратить внимание на то, что под каталитической системой подразумевается сочетание катализатора и реакционной среды. Так как, по определению, катализатор не является дополнительным генератором энергии, поглощаемой реакционной средой, то и дополнительной **работы** над превращением этой среды он не совершает, но в то же время является своеобразным «инструментом»–коммутатором парамет-ров внешних источников энергии, концентрируя ее на превращаемых фрагментах молекул.

Тогда фактор (***Ri·T***) **–** будет соответствовать работе по преодолению энергетического барьера реакции, которую

способен совершить 1 моль превращаемого вещества при нагреве реакционной среды до температуры ***T***за счет привносимой извне энергии.

Полагаем, что фактор (***Ri·T***) эквивалентен **дополнительному количеству энергии**, которое необходимо придать реагирующим молекулам, находящимся на отличном от нулевого энергетическом уровне, для достижения и преодоления энергетического барьера реакции. Именно это избыточное количество энергии, по нашему мнению, и представляет собой дополнительную, так называемую **«энергию активации»** в рамках общепринятой интерпретации известной аррениусовской зависимости (2). Заметим, что в нашей интерпретации физического смысла уравнения Аррениуса, величина (***Ri***) трактуется не как универсальная газовая постоянная, представляющая собой работу, совершаемую молем **идеального** газа в изобарическом процессе для поднятия поршня в цилиндре при повышении температуры газа на 1К, а как работа совершаемая молем превращаемого вещества определенной природы по преодолению **энергетического барьера конкретной исследуемой реакции** при повышении температуры реакционной зоны на 1 градус Кельвина, т.е. при поглощении (приобретении) реагирующими молекулами поставляемой извне энергии, эквивалентной нагреву на 1К, и равной, согласно известному уравнению Больцмана: $E_{вн}=3/2\ kT$. Или из расчета на один моль вещества: $E_{вн} = 3/2\ k{\cdot}N{\cdot}T$, где: ***T*** – абсолютная температура (***K***); ***k*** – константа Больцмана = $1.380649{\cdot}10^{23}$(Дж/К), ***N*** – число Авогадро = $6.022\ 140\ 857(74){\cdot}10^{23}$ моль$^{-1}$.

Данная интерпретация параметра (***Ri***) представляется нам более реалистичной и информативной, так как использование универсальной **газовой** постоянной (***R***) при отображении температурной зависимости константы скорости реакций, протекающих в жидкой фазе, а также твердофазных реакций, очевидно **лишено физического смысла**.

О некорректном использовании универсальной газовой постоянной в уравнениях, отражающих температурную зависимость реакций в конденсированной, жидкой и твердой фазах, а также при расчетах таких характеристик конденсированных сред, как теплоемкость, плотность, температура фазовых переходов, межфазное натяжение и вязкость, неоднократно упоминалось также в работах [6-9].

Тогда известное соотношение$\left(\frac{E_a}{RT}\right)$в экспоненциальной части уравнения Аррениуса (величина безразмерная) в предложенной нами интерпретации $\left(\frac{E_{св}}{RiT}\right)$ будет характеризовать отношение энергии разрываемой химической связи в активируемых молекулах (в мольном исчислении) к энергии, затраченной на нагрев реакционной среды до температуры (***T***), т.е. величину, определяющую **фактическую долю** молекул, выраженную в молях, способных совершить работу по преодолению энергетического барьера исследуемой реакции ($E_{св}$), при фиксированной температуре в реакционной зоне (***T***), достигаемой за счет привносимой извне энергии ($E_{вн}$)**.**

Итак**,** на основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что использование известных способов интенсификации химического превращения (катализаторы, воздействие физических полей и т.п.), не приводит к снижению энергетического барьера на координате некаталитической реакции (запрещающая стрелка на рис.1), а за счет избирательного поглощения привносимой извне энергии способствует повышению энергетического потенциала реагирующих молекул, т.е. значения параметра (R_i), и вероятности разрыва соответствующих межатомных связей (преодоления энергетического барьера).

Процедура нахождения температурной зависимости константы скорости исследуемой реакции сводится к вычислению параметра ($\boldsymbol{R_i}$), для чего используется последовательность вычислений, аналогичная классическому вычислению энергии активации, подробно описанная в учебной литературе[10], и сводящаяся к следующим операциям:

1. Из установленного эмпирическим, либо полуэмпирическим путем кинетического уравнения реакции и массива экспериментальных данных температурной зависимости скоростей по целевым и побочным направлениям, при варьировании в заданных пределах температуры, с помощью соответствующих математических приемов, рассчитывается значение констант скоростей.

2. Для многомаршрутных реакций определяющим будет значение константы скорости **лимитирующей** стадии, входящей в последовательность стадий каждого реакционного маршрута. Если в реакционном маршруте имеются равновесные стадии, например, стадии адсорбционного равновесия, то в дальнейших расчетах будет фигурировать эффективная константа скорости, как произведение реакционной константы и константы адсобционного равновесия: $\boldsymbol{k_{ЭФ} = k_P \cdot K}$.

3. Представляется графическая зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры (аналогично рис. 2), отражающая известную логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$\boldsymbol{lgk_p = lgk_0 - \frac{E_{\text{св}}}{2{,}3RiT}}\ , \qquad (4)$$

где 2.3025 ≈ 2.3 – величина, используемая при переводе натуральных логарифмов в десятичные.

4. Из построенной графической зависимости, экстраполяцией на ось ординат находится величина $\boldsymbol{k_0}$, а значение ($\boldsymbol{R_i}$) определяется из соотношения:

$$\boldsymbol{tg\alpha = -\frac{E_{\text{св}}}{2{,}3Ri}}, \qquad (5)$$

где: $\boldsymbol{tg\alpha}$ – тангенс угла наклона графика к оси абсцисс, с учетом взятых из справочной литературы значений энергии разрыва соответствующих химических связей в молекулах превращаемых веществ ($\boldsymbol{E_{св}}$) [3].

Отметим еще раз, что в приведенном уравнении (5), параметры которого определяются из графической зависимости (рис.2) для каждой конкретной реакции, величины ($\boldsymbol{E_{св}}$) и $\boldsymbol{tg\alpha}$ являются постоянными, а параметр ($\boldsymbol{R_i}$) является искомой, но в рамках протекания данной реакции также постоянной величиной.

Следует напомнить, что при определении $\boldsymbol{tg\alpha}$ необходимо соотнести геометрические масштабы осей абсцисс и ординат.

Если при химическом взаимодействии в превращаемых молекулах одновременной активации (разрыву) подлежат несколько межатомных связей, то совокупную энергию для их активации можно представить как:

$$\boldsymbol{\sum_{i=1}^{n} E_i^{\text{св}}} \quad (6)$$

где: $\boldsymbol{n}$– количество активируемых связей; $\boldsymbol{E_i^{\text{св}}}$– энергия соответствующей химической связи. В этом случае в числителе правой части соотношения (5), будет фигурировать выражение (6).

Таким образом, предложенная нами интерпретация параметров экспоненциального множителя известного уравнения Аррениуса (2), исключающая ранее закрепленный за ними физический смысл, **никак не влияет** на его численные значения, которые, как было изложено, находятся экспериментально из графической зависимости констант скоростей превращения, аналогичной приведенной на рис.2. В качестве практического примера, иллюстрирующего возможность вычисления параметра ($\boldsymbol{R_i}$) из графической зависимости логарифма эффективной константы скорости реакции от температуры, приведем изображенную на рис. 3 температурную зависимость эффективной константы скорости глубокого окисления н-бутана в CO_2 в присутствии $Cu\text{-}Cr\text{-}Co/Al_2O_3/Al$ – катализатора, взятую из данных работы [11].

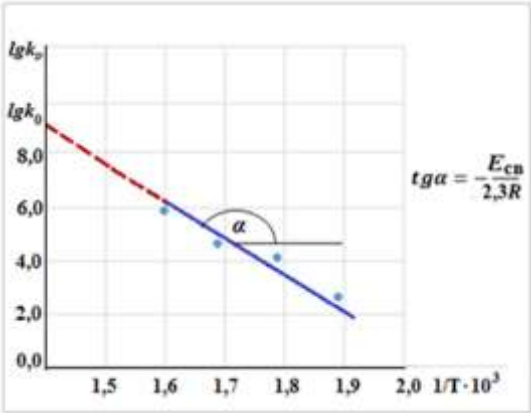

Рис. 3. Линеаризация температурной зависимости константы скорости глубокого окисления н-бутана

При выводе кинетического уравнения реакции глубоко окисления н-бутана в качестве лимитирующей стадии была принята стадия диссоциации углеводорода по С–С связи, средняя энергия которой согласно [3] составляет 348 кДж/моль. Следовательно, в приведенном уравнении (4) значение$\boldsymbol{E_{св}}$ = 348000 Дж/моль. Так как найденное из графической зависимости (рис.3) значение$\boldsymbol{tg\alpha}$является величиной, определяемой отношением разницы логарифма констант скорости реакции к разнице измеряемой температуры, при которой определялось значение констант, то оно должно быль инвариантным для предлагаемой нами интерпретации физического смысла параметра($\boldsymbol{R_i}$) вуравнении (4).

Тогда будетсправедливо следующее соотношение:

$$\boldsymbol{tg\alpha} = \frac{\boldsymbol{E_a}}{\boldsymbol{2{,}3RT}} = \frac{\boldsymbol{E_{св}}}{\boldsymbol{2{,}3R_iT}} \qquad (7)$$

Здесь $\boldsymbol{E_a}$ = 91270 Дж/моль – энергия активации реакции глубокого окисления н-бутана, определенная в [12] описанным выше способом, с учетом значения универсальной газовой постоянной$\boldsymbol{R}$ = 8.3192 (Дж/моль·К).

При условии равенства температуры в сопоставляемых оценкахсоотношение (7) упрощается:

$$\boldsymbol{tg\alpha} = \frac{\boldsymbol{E_a}}{\boldsymbol{R}} = \frac{\boldsymbol{E_{св}}}{\boldsymbol{R_i}} \qquad (8)$$

Или:

$$\boldsymbol{R_i} = \frac{\boldsymbol{E_{св}\cdot R}}{\boldsymbol{E_a}} \qquad (9)$$

Подставив в (9) соответствующие численные значения параметров получаем:

$$\boldsymbol{R_i} = \frac{\boldsymbol{348000\cdot 8{,}3192}}{\boldsymbol{91270}} = 31{,}72\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль·К}}\right) \qquad (10)$$

В качестве следующего примера, приведемвычисление параметра ($\boldsymbol{R_i}$) на базе данных исследования реакции **жидкофазного окисления***м*-ксилола в *м*-толуиловую кислоту в присутствии гетерогенного Co-Mn/A1$_2$O$_3$/A1–катализатора, взятых из работы [13].

В данном примере, при разработке кинетической модели реакции, в качестве лимитирующей стадии в маршруте образования гидропероксида м-метилбензила была определена стадия образования **R-CH$_2$·** радикалов при гомолитическом разрыве связи **R-CH$_2$ – H** в метильной группе молекулы *м*-ксилола, энергия которой по данным [3] составляет 357.98 кДж/моль. Найденная экспериментальным путем, как было описано в предыдущем примере, энергия активации стадии образования **R-CH$_2$·** радикалов, при взаимодействии молекул *м*-ксилола с пероксидным*м*-толлильным радикалом, составляла 82.800 кДж/моль.

Воспользовавшись приведенным выше уравнением (9), имеем:

$$\boldsymbol{R_i} = \frac{\boldsymbol{E_{св}\cdot R}}{\boldsymbol{E_a}} = \frac{\boldsymbol{357980\cdot 8{,}3192}}{\boldsymbol{82800}} = \boldsymbol{35{,}97}\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль·К}}\right) \qquad (11)$$

Итоговым результатом произведенных в прилагаемых примерах вычислений явилось определение величины $\boldsymbol{R_i}$, квалифицированной нами как **работа**, которую способна произвести **реакционная система** над молем превращающегося вещества, направленная на разрыв либо трансформацию межатомных связейпри внешнем энергетическом воздействии и нагреве реакционной среды на 1градус. Необходимым условием для вычисления предложенным способом величины $\boldsymbol{R_i}$ для произвольно взятой реакцииявляется наличие известных из справочной литературы значений энергии разрываемых связей в стадиях, лимитирующих наблюдаемые превращения веществ.

Приведенные примеры определения параметра ($\boldsymbol{R_i}$) в уравнении температурной зависимости константы скорости реакции Аррениуса, которому нами придан упомянутый физический смысл, могут быть распространены при кинетическом описании реакций, протекающих в конденсированных средах, а также в твердой фазе, т.е. реакций, для которых использование значений универсальной газовой постоянной (***R***) по нашему мнению – не корректно.

Найденный, постоянный для данной конкретной реакции, **параметр** $\boldsymbol{R_i}$ (удельная, нормированная к одному молю и 1градусу величина), умноженный на значение температуры (**T**), при которой была зафиксирована скорость реакции, будет соответствовать ее энергоемкости (в общеупотребительном смысле – **энергии активации**) для совершения работы, производимой по фактическому превращению исходного вещества в продукты.

References

1. Dobrotin P.B., SolovievYu.I. Vant-Goff.Moscow: Nauka publ., 1977,271 p.
2. HramovYu.A. Arrhenius Svante August / Physicists: Biography. Moscow: Nauka publ., 1983, 400 p.
3. Vedeneev V.I., Gurvich L.V., Kondratiev V.N. and others. The energy of breaking chemical bonds.Ionization potentials and electron affinity.Directory.Moscow, 1962.
4. Gurvich L.V., Karachevtsev G.V., Kondratiev V.N., Lebedev Yu.A., Medvedev V.A., Potapov V.K., Khodeev Yu.S. The energy of breaking chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity. Moscow: Nauka publ., 1974, 351 p.
5. Vinogradova M.G. The energy of chemical bonds: basic laws. *Modern high technologies.* 2005, no. 11, pp. 30-31. (In Russian).
6. Ivanov B.N. To the question of the associativity characteristics of complex liquid-phase organic systems and their mathematical representation. Part II. *Herald of Kazan Technological University.*2007, no. 3-4, pp. 161-171. (In Russian).
7. Ivanov B.N., Datskov A.V., Kostromin R.N., Mezikov A.K., GorbunovS.Yu. Investigation of the associative nature of complex liquid-phase organic systems using thermal imaging methods.*Herald of Kazan Technological University.* 2007, no. 3-4, pp. 135-142. (In Russian).
8. Ivanov B.N. Structural basis of associative processes of oil refining.*Oil Processing and Pertochemistry.*2004, no. 6, pp. 23-27. (In Russian).
9. Ivanov B.N., Minkin V.S., Drevnitskaya E.L. Fundamentals of the methodology for creating a rational classification of compatibility of oils and surfactants Part 1.*Scientific and Technical Volga region Bulletin*. 2013,no. 3, pp.11-18.(In Russian).
10. Knorre D.G., Emanuel N.M. Chemical Kinetics Course. Moscow: VysshajashkolaPubl., 1984, 463 p. (In Russian).
11. Muradova P.A., DadashevaSh.A.,Kulieva L.A., Efendiev M.R., LitvishkovYu.N. Investigation of the deep oxidation of n-butane and carbon monoxide in a pulsed mode in the presence of Cu-Cr-Co / Al_2O_3 /

Al-frame catalysts.*Chemical Problems.*2005, no.2, pp.143-146.
12. Muradova P.A., Dzhafarova S.A., SeifullaevaZh.M.,Efendiev M.R., LitvishkovYu.N. Kinetic laws of deep oxidation of n-butane and carbon monoxide in the presence of Cu-Cr-Co / Al_2O_3 / Al-frame. *Azerbaijan Chemical Journal.* 2007, no.2, pp. 29-36.
13. Shakunova N.V., Zulfugarova S.M., Aleskerova Z.F., Farajev G.M. Litvishkov Yu.N. Some laws of liquid-phase oxidation of m-xylene in the presence of Co-Mn / Al_2O_3 / Al-frame catalysts.*Oil Processing and Pertochemistry.*2005, no. 12, pp.21-23. (In Russian).

ON PHYSICAL MEANING OF ARRHENIUS EQUATION PARAMETERS

Y.N. Litvishkov

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS
113, H. Javid Ave., AZ 1143, Baku, Azerbaijan; e-mail: yuriylit@rambler.ru

A suggested interpretation of the physical meaning of Arrhenius equation construes a value (Ri) not as a universal gas constant operating in isobaric process as a mole of perfect gas to raise a piston in the cylinder at temperature rise of gas to 1K but as a work performed by moleof a specific substance of certain nature to overcome an energy barrier of a specific explored reaction at temperature rise of the reaction zone to 1K, i.e. absorption (acquisition) by reacting molecules of energy from outside equivalent to heating by 1K and equal, according to the well-known equation of Bolzmann: $E_{вн}=3/2\ kT$. *Or at a rate per 1 mole of substance:* $E = 3/2\ k{\cdot}N{\cdot}T$, *where: T – absolute temperature (K); k – Bolzmann constant =* $1.380649{\cdot}10^{23}$*(J/K), N – Avogadro constant =* $6.022\ 140\ 857(74){\cdot}10^{23}\ mole^{-1}$.
The interpretation of (Ri) parameter seems to be more realistic and informative, since the use of universal gas constant (R) when displaying the temperature dependence of reaction rate constant in liquid phase, as well as solid-phase reactions is physically insensible.
It should be noted that the suggested interpretation of parameters of the well-known equation of Arrhenius that excluded previously meant physical meaning has no effect on its numerical value which are graphically dependent upon constants of transformation rates.
Keywords: *Arrhenius equation, universal gas constant, activation energy, constant of reaction rate*

ARRENİUS TƏNLİYİNİN PARAMETRLƏRİNİN FİZİKİ MƏNASI HAQQINDA

Yu.N. Litvişkov

AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail:yuriylit@rambler.ru

Arrenius tənliyinin təklif olunan interpretasiyasında (R) universal qaz sabiti kimi deyil (yəni 1 mol ideal qazın sabit təzyiqdə 1 K qızdıqda genişlənərkən gördüyü iş), reaksiya zonasının istiliyi 1 dərəcəyə yüksəldikdə reaksiyanın enerji baryerini aradan qaldırmaq üçün 1 mol çevrilən maddənin gördüyü iş kimi qəbul olunur. (R) parametrin bu interpretasiyası daha düzgün görünür, çünki maye və bərk fazalarda gedən reaksiyalar üçün sürət sabitinin temperatur asılığında unuversal qaz sabitinin istifadə olunması fiziki məna daşımır.
Açar sözlər:*Arrenius tənliyi, universal qaz sabiti, aktivləşmə enerjisi, sürət sabiti*