

## 8 Теория активных соударений

Теории химической кинетики дают детальное описание пути реакции и временной эволюции реагентов через переходное состояние в продукты. Основная практическая задача теорий химической кинетики – предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции.

**Теория активных соударений** (ТАС, или **теория активных столкновений**, в западной литературе принято другое название – **теория переходного состояния** transition state theory) основана на молекулярно-кинетической теории и представлении о термической активации молекул при их столкновении друг с другом.

Химическое взаимодействие между молекулами возможно только при их столкновении. Однако, не все столкновения молекул реагирующих веществ приводят к химическому превращению. С. Аррениус выдвинул гипотезу о возможности химических превращений только «быстрых» молекул, обладающих при столкновении энергией, достаточной для разрыва межатомных связей. Гипотеза С.Аррениуса легла в основу теории активных соударений, развитой в работах М. Траутца (1916 г.) и В. Льюиса (1918 г.).

Основные исходные положения теории активных столкновений:

1. Элементарные акты происходят **за счет двойных соударений** (включая и мономолекулярные реакции).
2. При двойном соударении молекул **образование продукта** происходит мгновенно.
3. К образованию продукта приводит не любое двойное соударение, а только такое, в котором участвуют **молекулы, обладающие энергией** выше средней (активные молекулы).

Молекула в ходе соударения с другой молекулой должна быть значительно деформирована, чтобы соответствующие атомы могли, образуя новые связи, дать продукты. Для такой деформации необходима затрата значительной энергии – **энергии активации** ( $E_a$ ). Ее в рамках ТАС можно определить как минимально необходимую энергию, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы прореагировать. Иными словами в реакции участвуют активные частицы, доля которых составляет примерно от  $10^{-12}$  до  $10^{-10}$ . Если меньше, то реакция не происходит.

4. Максвелл-Больцмановское **распределение молекул по энергии** поступательного движения в ходе реакции **не нарушается** (т.е. скорость установления этого распределения значительно выше скорости реакции).

Молекулярно-кинетическая теория газов позволяет рассчитать полное число столкновений за единицу времени в единице объема газовой смеси при данной температуре. Для этого применяется модель цилиндра (рисунок 1) площадью поперечного сечения  $S = \pi d^2$  и высотой, равной средней относительной скорости

$$U = \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}, \quad (8.1)$$

где  $M$  – масса молекул.

Все молекулы В, находящиеся внутри объема цилиндра  $\pi d^2 U$ , при своем движении столкнутся с молекулой А. Число таких молекул равно  $\pi d^2 U n_B$ . Поскольку кроме В в единице объема находится  $n_A$  молекул А, то общее число двойных соударений будет равно:

- между двумя одинаковыми молекулами

$$Z_0 = 2d^2 n^2 U = 2d^2 n^2 \left[ \frac{\pi RT}{M} \right]^{1/2}, \quad (8.2)$$

- между двумя разными по природе молекулами

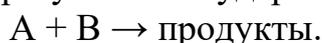
$$Z_0 = n_A n_B d_{AB}^2 U = n_A n_B d_{AB}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}, \quad (8.3)$$

где  $Z_0$  – количество столкновений;  $n$  – число молекул в единице объема;  $d_{AB} = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$  – сумма радиусов молекул А и В.

В молекулярно-кинетической теории молекулы газа рассматриваются как упругие шары определенного диаметра, не испытывающие межмолекулярных притяжений. Однако в реальных системах взаимным притяжением сближающихся молекул пренебрегать нельзя. При подсчете числа столкновений необходимо учитывать эффективный диаметр молекул ( $\sigma$ ).

## Бимолекулярные реакции

Рассмотрим для примера бимолекулярную реакцию, в которой превращение осуществляется в результате соударения двух молекул А и В:



Пусть молекула А неподвижна, а молекула В движется в пространстве (рисунок 1). При отсутствии взаимодействия между молекулами А и В с молекулой А столкнуться все молекулы В, центры которых находятся внутри объема цилиндра.

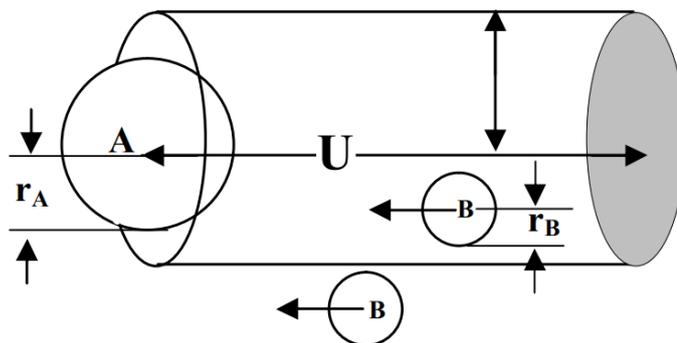


Рисунок 1 – Траектории движения молекул

При притяжении между молекулами А и В прямолинейные пути молекул В искривляются, и молекулы сближаются, в результате чего с молекулой А столкнется и часть молекул В, центры которых первоначально находились вне цилиндра радиуса  $r$ . Тогда

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A^{\text{эф}} + \sigma_B^{\text{эф}}}{2} > r, \quad (8.4)$$

где  $\sigma_A^{\text{эф}}$ ,  $\sigma_B^{\text{эф}}$  - **эффективные диаметры молекул**.

Таким образом, эффективный диаметр молекул характеризует не только диаметр столкновения молекул, но и взаимодействие между ними. **Эффективные диаметры можно определить по экспериментальным данным вязкости, диффузии или электропроводности.**

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений  $Z_0$  за 1 с в 1 см<sup>3</sup>, если в системе реагируют молекулы двух разных видов, то полное число столкновений согласно выражению (8.3) можно рассчитать по уравнению:

$$Z_0 = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi k_B T \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}, \quad (8.5)$$

где  $n$  – число молекул в 1 см<sup>3</sup>;  $m$  – масса молекул;  $M$  – молекулярная масса;  $k_B$  – константа Больцмана,  $\sigma_{AB}$  – полусумма эффективных диаметров молекул.

Важным для возможности протекания реакции считается условие достаточности энергии при соударении для преодоления отталкивания электронных оболочек и возникновения деформаций в атомах, приводящее к возникновению новых связей. Реагирующие молекулы должны обладать некоторым избыточным запасом энергии.

Распределение молекул по энергиям в простейшем случае можно описать классической статикой Максвелла-Больцмана: число частиц  $N$ , обладающих энергией, большей некоторой средней энергии:

$$N = N_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (8.6)$$

где  $N_0$  – общее число частиц,  $E$  – энергия активации данной реакции.

Тогда число столкновений активных молекул  $Z_a$ , рассчитанное на основе закона распределения Максвелла-Больцмана, определяется соотношением:

$$Z_a = Z_0 e^{-E/RT}. \quad (8.7)$$

Подставив (8.5) в (8.7), получим

$$Z_a = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi k_B T \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-E/RT}$$

или

$$Z_a = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-E/RT} \quad (8.8)$$

Если считать, что при активных столкновениях происходят химические превращения, то скорость реакции может быть записана как

$$r = -\frac{dn_A}{dt} = Z_a = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-E/RT}, \quad (8.9)$$

где  $E$  – истинная энергия активации.

Скорость рассматриваемой бимолекулярной реакции согласно основному постулату химической кинетики:

$$r = k C_A C_B. \quad (8.10)$$

Т.к.  $C_A = \frac{n_A}{N_A}$  и  $C_B = \frac{n_B}{N_A}$ , то выражение для скорости реакции

принимает вид

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{N_A} = \frac{Z_a}{N_A},$$

$$r = N_A C_A C_B \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-E/RT} \quad (8.11)$$

**- основное математическое выражение ТАС для бимолекулярной реакции.**

Таким образом, скорость элементарной бимолекулярной реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Приравняем правые части уравнений (8.11), получим выражение для константы скорости химической реакции на основе модели активных столкновений (**уравнение Траутца-Льюиса**):

$$k = N_A \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-E/RT}. \quad (8.12)$$

Чтобы выявить зависимость константы скорости  $k$  от температуры и сопоставить истинную энергию активации  $E$  в уравнении (8.12) с аррениусовской  $E_A$ , объединим постоянные величины в предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры:

$$N_A \sigma_{AB}^2 \left[ 8\pi R \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} = \text{const} \quad (8.13)$$

- предэкспоненциальный множитель по физическому смыслу соответствует числу соударений молекул А с молекулами В в секунду, деленному на число Авогадро, при условии, что  $C_A=C_B=1$  моль/л.

Тогда зависимость числа соударений от температуры, то

$$k = \text{const} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-E/RT} \quad (8.14)$$

Отсюда после логарифмирования и дифференцирования

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2} RT}{RT^2} \quad (8.15)$$

Сравнивая уравнение (8.15) с уравнением Аррениуса в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (8.16)$$

получим

$$E_A = E + \frac{1}{2} RT \quad (8.17)$$

Если реакции идут с небольшими скоростями и при невысоких температурах, то чаще всего  $E_A \gg \frac{1}{2} RT$ , можно считать, что уравнение (8.15) подтверждает закон Аррениуса и можно использовать уравнение (8.16). Аналогично, если энергии активации достаточно высоки  $E_A \gg RT$ . Поэтому для теоретического расчета констант скоростей бимолекулярных реакций можно использовать энергию активации реакции  $E$ , вычисленную по уравнению Аррениуса на основании опытных данных.

Бимолекулярные реакции, для которых экспериментально найденные скорости совпадают с рассчитанными на основании теории активных столкновений, встречаются сравнительно редко. Чаще всего скорости, рассчитанные теоретически, как для реакций в газах, так и в растворах в десятки раз превышают экспериментальные значения. Это связано с упрощенным характером теории активных столкновений, которая считает, что столкновения между молекулами аналогичны столкновениям упругих шаров.

Для того, чтобы привести теорию в соответствие с экспериментом, вводят так называемый **стерическим множителем** (или **пространственным фактором**, **энтропийным фактором**)  $P$ , учитывающий отклонение теоретических расчетов от опытных данных. Уравнение (8.14) с учетом этого фактора принимает вид:

$$k = PA \cdot e^{-E_a/RT} \quad (8.18)$$

Для различных реакций  $P$  имеет величину от 1 до  $10^{-8}$ . Для «нормальных» реакций  $P = 1$ , для «медленных»  $P < 1$  и, наконец, для «быстрых»  $P > 1$ . **«Медленные» реакции** можно объяснить тем, что при их протекании не всякое активное соударение приводит к образованию продуктов, а только такое, в момент которого молекулы ориентированы относительно друг друга определенным образом, когда при соударении они «соприкасаются» своими функциональными группами (рисунок 2).



Рисунок 2 – «Удачная» (а) и «неудачная» (б) ориентация сталкивающихся молекул

Протекание **«быстрых» реакций** обусловлено увеличением сечения соударений, что возможно, когда реагирующими частицами являются противоположно заряженные ионы или свободные радикалы.

Стерический фактор характеризует геометрические затруднения при столкновении молекул, так как при столкновении активных молекул должно быть вполне определенное расположение в пространстве активных групп, входящих в состав молекулы, которое бы обеспечило образование конечных продуктов.

### Достоинства теории

Теория предсказывает вид кинетического уравнения: для простых реакций частные кинетические порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Теория объясняет экспоненциальную зависимость константы скорости от температуры, подтверждает справедливость в области невысоких температур уравнения Аррениуса, прояснив физический смысл энергии активации. Также теория дает возможность оценить значение предэкспоненциального множителя.

### Недостатки теории

Теория не позволяет рассчитать энергию активации  $E$  и стерический фактор  $P$  (не учитывает энтропийный фактор реакции). В рамках теории нет объяснения и тому факту, что для некоторых реакций  $P > 1$ . В ТАС стерический фактор представляет собой эмпирический поправочный множитель. Также ТАС не объясняет влияния на скорость реакции растворителя, давления, добавок инертных газов и др.

**Химическая кинетика. Лекция 8-9. Теория активных соударений**

---

Согласно теории необходимым условием элементарного акта является столкновение двух молекул, что характерно для большинства реакций. Однако существуют мономолекулярные реакции (например, разложение сложных молекул, реакции изомеризации), протекание которых, на первый взгляд, не укладывается в рамки теории. Однако объяснение механизма мономолекулярных реакций с позиции теории активных соударений имеет большое теоретическое и практическое значение.