Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 11

Тема: Теоретические основы теории активных столкновений. Скорость, константа скорости для различного типа реакций.

Цель: Познакомить с основами теории активных столкновений и прикладными задачами химической кинетики.

### Основы теория активных столкновений

Важным положением в теории ТАС является предположение о том, что скорость химической реакции прямо пропорциональна числу активных столкновений, т.е. .

Теория активных столкновений основана на определении скорости реакции, исходя из знания двух величин: числа общих столкновений  в единицу времени в единице объема и числа активных столкновений  или долю столкновений, при которых молекулы обладают энергией не ниже энергии активации ().

Теория активных столкновений применима к бимолекулярным реакциям и основана на кинетической теории газов. Автором этой теории является Льюис (1918 г.).

**Эффективный диаметр столкновений**

Для того чтобы молекулы столкнулись, они должны приблизиться друг к другу на расстоянии их ионных радиусов и находиться внутри цилиндра имеющего усредненный диаметр, равный полусумме диаметров реагирующих частиц: , где - эффективный диаметр столкновений – наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся молекул при отсутствии взаимодействия. Величина  - называется сечением соударения.

**Полное число столкновений одинаковых молекул**

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений одинаковых молекул за 1 секунду в 1 м3 соответствует:

 , (молекула/м3⋅с),

где n - число молекул А в м3 ; m - масса частиц , кг.

 Если брать во внимание радиусы молекул, то

 , где МА – молярная масса.

Полное число столкновений молекул разных видов

Если в системе реагируют молекулы двух разных видов, то полное число столкновений ZAA соответствует:

  (молекула/м3⋅с) (1),

где  - число молекул А и В соответственно в 1 м3, - усредненный диаметр равный . Так как - приведенная масса, то уравнение (1) можно записать как:

  (молекула/м3⋅с) (2)

Через радиусы молекул уравнение (2) запишется следующим образом:

  (3)

**Скорость химической реакции согласно теории активных столкновений**

Согласно теории активных столкновений по Льюису скорость зависит от числа активных столкновений: и записывается в следующем виде:

 (молекула/м3⋅с)

Еси сА=сВ=1, то W=K, поэтому при nA=nB=1 константа скорости определяется по уравнению:



При умножении этого выражения на число Авогадро (NA) получается размерность константы скорости, выраженная в моль/м3⋅с.

 (молекула/м3⋅с)

**Физический смысл предэкспоненциального множителя согласно теории активных столкновений**

По уравнению Аррениуса: . Сравнение эти зависимости с уравнением константы скорости: показывает, что  9).

 Теория активных столкновений раскрывает физический смысл предэкспоненциального множителя как функции общего числа столкновений в единице объема в единицу времени, т.е. А0=f(Z0), так как

- общее число столкновений согласно молекулярно-кинетической теории газов, а - активные столкновения.

Стерический фактор

Для устранения несоответствия расчетной константы скорости и опытной был введен стерический фактор – Р. С учетом этого :  из чего следует, что , т.е. предэкспоненциальный множитель по ТАС зависит не только от общего числа столкновений, но и от величины стерического фактора; Р- это мера расхождения теоретической и практической констант скорости.

Кроме того, А0 зависит от Т1/2, а константа скорости - от  и Т1/2 . Из этого следует, что ТАС более подробно показано влияние температуры на скорость химической реакции.

**Преимущества ТАС**:

а) ввела понятие об активных столкновениях и энергии активации ;

б) объяснила влияние температуры на скорость химической реакции;

в) раскрыла физический смысл предэкспоненциального множителя ().

**Недостатки ТАС**:

а) частицы рассматриваются в виде шариков, между ними происходят механические столкновения;

б) не объясняет кинетики медленных и быстрых реакции;

в) применима только к бимолекулярным реакциям.

# **Истинная и кажущаяся энергия активации**

## Согласно ТАС . В этом уравнении энергия активации – истинная (теоретическая), Z0 - число активных столкновений при С=1. В уравнении Аррениуса: , энергия активации – кажущаяся (опытная).

Для установления взаимосвязи между истинной и кажущейся энергиями активации логарифмируют уравнение:  и получают , а дифференцирование этого выражения по температуре дает: 



Сравнение его с уравнением Аррениуса в дифференциальном виде:  устанавливает, что 

или .

Последнее уравнение показывает, что- не зависит от Т, а истинная энергия активации зависит. Истинная энергия активации - это динамическая величина, ее нельзя найти на основании зависимости  в отличие от опытной энергии активации ().

**Применение ТАС к мономолекулярным реакциям. Гипотеза Линдемана**

Основной недостаток теории активных столкновений состоит в том, что она применима к бимолекулярным реакциям. Но в 1922 году Линдеман расширяет границы применимости данной теории, рассматривая мономолекулярные реакции в газовой фазе.

Линдеман предположил, что реакция между молекулами А и В происходит не сразу, а идет во времени, т.е. между соударениями есть промежуток времени, в течение которого происходит концентрирование энергии в небольшом объеме молекулы, это предшествует переходу молекул в возбужденное состояние. При этом возбужденная молекула может столкнуться с другой молекулой и в результате дезактивироваться либо данное столкновение приведет к образованию продукта реакции. Рассмотрим это количественно.

На первой стадии: А+А→А\*+А - процесс активации и ее скорость определяется следующим уравнением:  (12)

На второй стадии: А\*+А→А+А – процесс дезактивации,  (13)

На третьей стадии: А\*→В - процесс гибели активных модификаций, переход их в продукты реакции, т.е. химическая реакция, скорость которой будет зависеть только от концентрации активной модификации определяется по уравнению:  (14).

В общем случае скорость процесса в целом будет зависеть от общего числа активных частиц:  (15), где К – константа скорости суммарной реакции.

Для анализа этой зависимости используем метод стационарных концентраций (МСК):  и запишем скорость, изменяя концентрации активных частиц А\*.

 (16).

Из уравнения (16) найдем концентрацию активных частиц и подставим в уравнение (15): ,  (17).

Проанализируем уравнение (17). Рассмотрим мономолекулярную реакцию в газовой фазе а) при низких давлениях произведением  - можно пренебречь, так как процесс дезактивации будет маловероятным и <<Ка, Кр и тогда , т.е. порядок реакции равен двум ( n=2); б) при высоких давлениях вклад Кр - мал, поэтому  т.е. n=1.

 Таким образом, теория активных столкновений в некоторых случаях может быть использована для мономолекулярных реакций в газовой фазе, согласно которой мономолекулярное превращение в этих условиях является сложным процессом, состоящим из предварительной бимолекулярной стадии активации и только затем мономолекулярного превращения активных частиц в продукт реакции.

Предлагаемая литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2. П.Эткинс, Дж.де Паула. Физическая химия.М:»Мир».2007. -494. 20 экз.

3. Мельников М.Я. (под редакцией) Практическая химическая кинетика. М: МГУ им. М.В.Ломоносова. 2006.-с.584.