

# 碰撞理论和过渡态理论

江苏省泗洪中学

223900 王利侠

## 1. 碰撞理论

1918 年 Lewis 运用分子运动论的成果,提出了反应速率的碰撞理论。该理论认为,反应物分子的相互碰撞是反应进行的必要条件,反应物分子碰撞频率越高,反应速率越快。但并不是每次碰撞都能引起反应,能引起反应的碰撞是少数,称为有效碰撞。有效碰撞的条件是:

(1) 互相碰撞的反应物分子应有合适的碰撞取向,取向合适才能发生反应。

(2) 互相碰撞的分子必须有足够的能量。只有具有较高能量的分子在取向合适的前提下,才能够克服碰撞分子间电子的排斥力,完成化学键的改组,使反应完成。

如用数学形式综合上面两个条件,可得到如下公式:

$$r = Z \cdot P \cdot f$$

式中  $Z$  表示分子碰撞频率,叫做频率因子; $P$  是与反应物分子碰撞时的取向有关的,叫做取向因子; $f$  为具有发生反应的能量的分子数与总碰撞分子数之比,叫做能量因子。能量因子  $f$  符合玻尔兹曼能量分布律:  $f = e^{-\frac{E}{RT}}$ , 因而  $r = Z \cdot P \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ 。

对比  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$  (阿伦尼乌斯公式) 可见,阿伦尼乌斯公式中的指前因子  $A$  与分子的碰撞总频率  $Z$  和碰撞取向  $P$  两个因素有关,而指数项中的  $E$  就是阿伦尼乌斯活化能  $E_a$ 。碰撞理论把能发生有效碰撞的分子称为活化分子。后来,塔尔曼 (Tolman) 又证明,活化能  $E_a$  是活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差。

碰撞理论比较直观,用于简单的双分子反应时,理论计算与实验结果吻合良好,但对于结构复杂的反应,如相对分子质量较大的有机物的反应,理论计算的结果与实验结果不吻合。

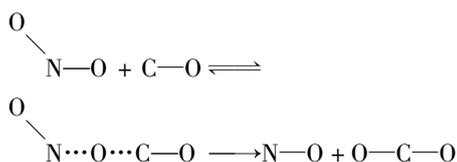
## 2. 过渡态理论

过渡态理论是在 20 世纪 30 年代由艾林 (Eyring) 和佩尔采 (Pelzer) 在碰撞理论的基础上将量子力学应用于化学动力学提出的。过渡态理论认

为,化学反应并不是通过反应物分子的简单碰撞就能完成的。而是在反应物到生成物的过程中经过一个高能量的过渡态,处于过渡态的分子叫做活化配合物。活化配合物是一种高能量的不稳定的反应物原子组合体,它能较快地分解为新的能量较低的较稳定的生成物。例如,对于反应



当具有较高能量的 CO 和 NO<sub>2</sub> 在合适的碰撞取向上相互碰撞时,CO 和 NO<sub>2</sub> 的价电子云可互相穿透,形成活化配合物 [O—N…O…C—O], 此时,体系的能量最大,在活化配合物中,原有的 N…O 键部分地断裂,新的 C…O 键部分地形成。若反应完成,旧键断裂,新键形成,转变为生成物分子:



过渡态理论认为,活化能是反应物分子平均能量与此处在过渡态的活化络合物分子平均能量之差。因此,不管是放热反应还是吸热反应,反应物经过过渡态变成生成物,都必须越过一个高能量的过渡态,好比从一个谷地到另一个谷地必须爬山一样,如图 1 所示。

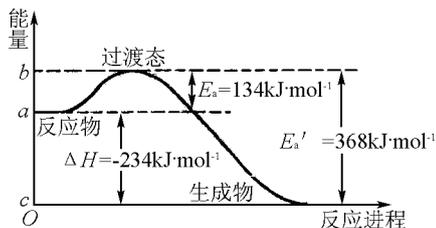
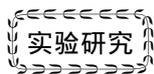


图 1

在图 1 中  $a$  表示反应物 CO + NO<sub>2</sub> 的平均能量  $b$  表示过渡态 [O—N…O…C—O] 的平均能量  $c$  表示生成物 CO<sub>2</sub> + NO 的平均能量,反应物首先吸收  $134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  活化能 ( $E_a$ ) 才能达到活化状态,变成活化分子(过渡态的活化配合物), ▶



## 两个实验的巧妙组合

### ——二氧化碳熄灭蜡烛火焰的实验的改进

江苏省泰兴市第二高级中学 225400 戴荣泽

上海教育出版社出版的化学九年级(上册)中用二氧化碳熄灭蜡烛火焰的实验(图1a)时,有学生对于实验结果存在疑问,可能蜡烛本身燃烧生成的二氧化碳使火焰熄灭的,分析学生的疑问,是因为倒入的二氧化碳看不见摸不着,缺乏实验证据。

如何能够使倒入的二氧化碳看得见呢?笔者想到了课本上的另一个实验:氯化氢和氨产生白烟(图1b)。

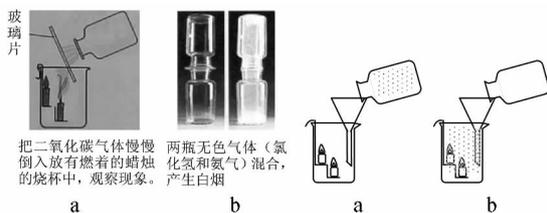


图1

图2

在实验中将两个实验进行组合,对二氧化碳熄灭蜡烛火焰的实验进行改进,取得了不错的效果。

#### 一、实验相关器材

浓盐酸,浓氨水,充满CO<sub>2</sub>的集气瓶,放蜡烛的铁皮及短蜡烛两支,脱脂棉,200mL烧杯,漏斗,镊子,硬纸板。

#### 二、实验改进

##### 方案一

1. 在集气瓶内滴1滴~2滴浓盐酸,在玻璃片上滴1滴~2滴浓氨水,迅速盖好集气瓶。将集气

瓶上下颠倒几次,使瓶内充满白烟。  
2. 将点燃的蜡烛放入烧杯中。  
3. 沿着漏斗向烧杯中慢慢倒入二氧化碳(图2a)。

瓶上下颠倒几次,使瓶内充满白烟。

2. 将点燃的蜡烛放入烧杯中。

3. 沿着漏斗向烧杯中慢慢倒入二氧化碳(图2a)。

现象:烧杯底部的白烟逐渐上升,依次将两支蜡烛淹没。

##### 方案二

1. 取两团棉花,在棉花上分别滴几滴浓盐酸和浓氨水,用镊子夹入烧杯中,盖上硬纸板,待烧杯中充满白烟,取出棉花。

2. 将点燃的蜡烛放入烧杯中,蜡烛安静的燃烧。

3. 沿着漏斗向烧杯中慢慢倒入二氧化碳(图2b)。

现象:可以看到烧杯底部的白烟逐渐被排开,好像一只无形的手将白烟逐渐抬起,矮的蜡烛首先熄灭,然后高的蜡烛也熄灭。

#### 三、实验改进的效果

1. 借助于白烟,学生直观的看到了二氧化碳的灭火过程,就像倒入水一样,依次将蜡烛淹没。

2. 实验中,学生可以直观地看到二氧化碳的密度比空气大,二氧化碳不能支持蜡烛的燃烧,现象明显,学生对实验结果更容易接受。

3. 实验过程中,有些许白烟放出,最好在通风橱中实验。

(收稿日期:2014-06-15)

此外,过渡状态理论还提出了活化焓的概念。因此,全面地讨论分子反应动力学,不但需要考虑活化能,还要考虑活化焓。大多数反应,活化焓对反应速率的影响相对于活化能来说是可以忽略了。但对有的反应,特别是酶催化反应,活化焓有时会起到很大的作用。

(收稿日期:2014-05-15)

$$\Delta H = E_a - E_a'$$

当 $E_a < E_a'$ 时, $\Delta H < 0$ ,是放热反应;当 $E_a > E_a'$ 时, $\Delta H > 0$ ,是吸热反应。这样,就把动力学参数活化能与热力学参数反应焓联系起来。