

物理化学(下)课程电子教案

华南师范大学物理化学研究所

物理化学

第十二章

化学
动力学(二)

第十二章 化学动力学基础(二)

12.1 碰撞理论

12.2 过渡态理论

12.3 单分子反应理论

12.5 在溶液中进行的反应

12.6 快速反应的测试

12.7 光化学反应

12.8 催化反应动力学

速率理论的共同点

与热力学的经典理论相比，动力学理论发展较迟。先后形成的碰撞理论、过渡态理论都是20世纪后建立起来的，主要应用于气相反应，尚有明显不足之处。

理论的共同点是：首先选定一个**微观模型**，用气体分子运动论（碰撞理论）或量子力学（过渡态理论）的方法，并经过**统计平均**，导出宏观动力学中**速率系数的计算公式**。

由于所采用模型的局限性，使计算值与实验值不能完全吻合，还必须引入一些校正因子，使理论的应用受到一定的限制。

基元反应速率理论

建立微观模型→模型要点→数理方法→

导出速率与速率系数计算公式→解释阿

伦尼乌斯公式中各项的微观意义→理论

的应用限制→学习科学研究方法

12.1 碰撞理论

1. 碰撞理论建立模型与要点

- 假设反应物分子为刚性球体——没有结构的硬球分子

1. 分子间的相互碰撞 (**发生反应的必要条件**)

2. 分子间的有效碰撞才能发生反应 (**充分条件**)



活化分子在单位时间内碰撞的频率越高, 反应速率越快; 活化分子在单位时间的碰撞数即为反应速率

2. 双分子的碰撞频率与速率常数推导

(1) 反应速率

反应速率 = 碰撞频率 × 有效碰撞分数

$$-\frac{d\left(\frac{N_A}{V}\right)}{dt} = r = Z_{AB} \times q$$

计算反应速率关键在于计算碰撞总数和有效碰撞分数

Z_{AB} 为单位时间、单位体积AB分子的碰撞总数 (次/秒·米³)

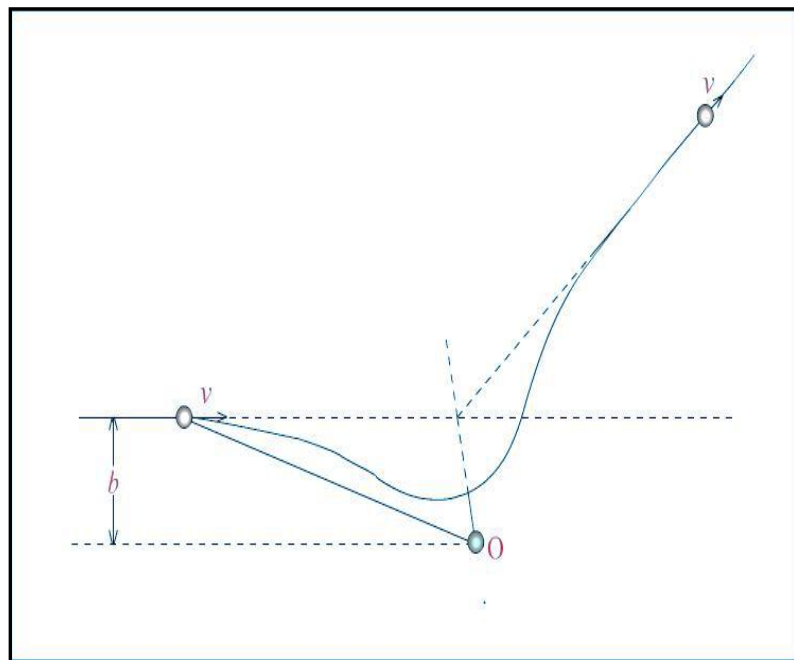
q 有效碰撞分数. 指有效碰撞在总碰撞中所占的分数

(2) 碰撞频率 z 的求算

两个分子的一次碰撞过程

粒子在质心体系中的碰撞轨线可用示意图表示下图：

两个分子在相互的作用力下，先是互相接近，接近到一定距离，分子间的斥力随着距离的减小而很快增大，分子就改变原来的方向而相互远离，完成了一次碰撞过程。每一次碰撞不一定有实质的分子接触



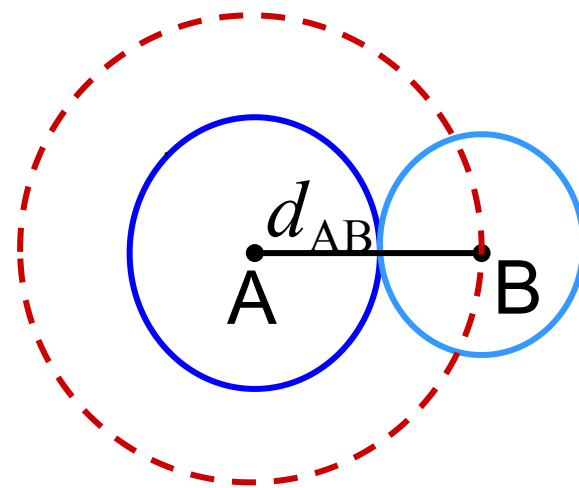
粒子在质心体系中的碰撞轨线

有效碰撞直径和碰撞截面

运动着的A分子和B分子，两者质心的投影落在直径为 d_{AB} 的圆截面之内，都有可能发生碰撞。

d_{AB} 称为**有效碰撞直径**，数值上等于A分子和B分子的半径之和。

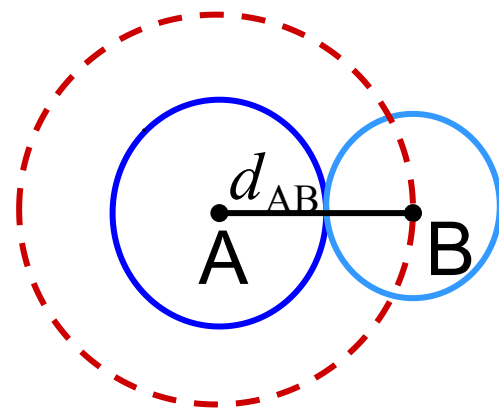
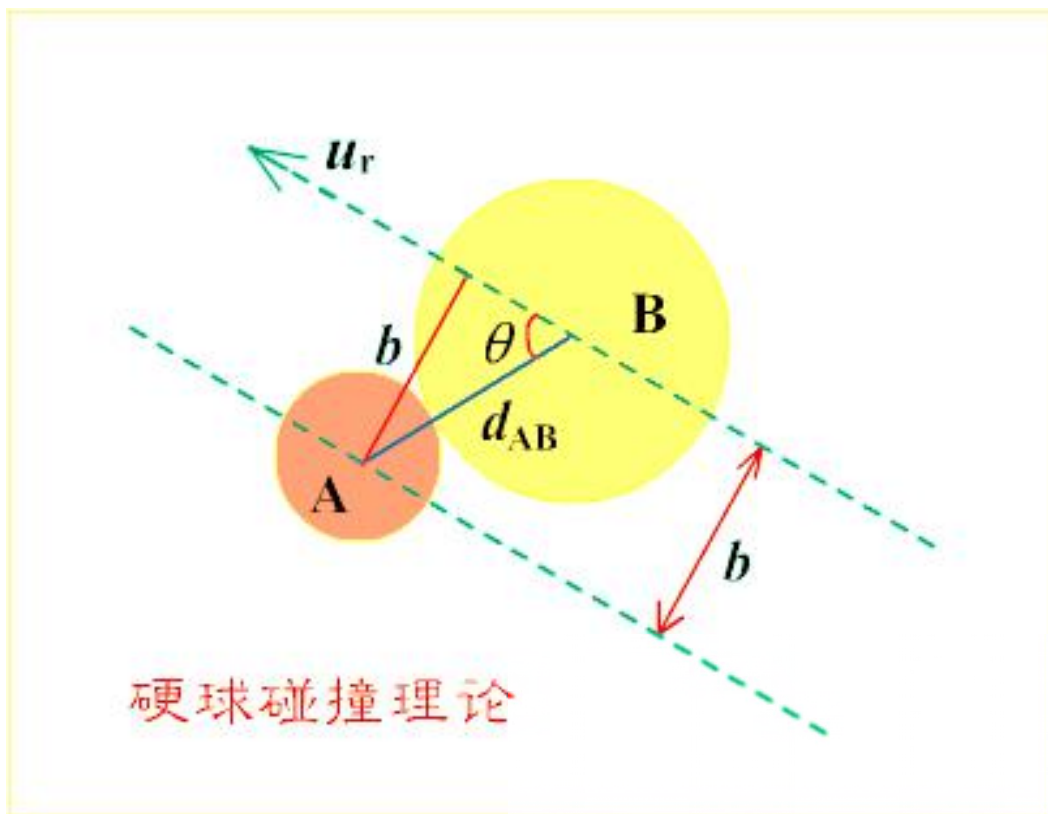
虚线圆的面积称为**碰撞截面**（collision cross section）。数值上等于 πd_{AB}^2 。



分子间的碰撞和有效直径

有效碰撞直径与碰撞截面

以 d_{AB} 为半径，以 A 为圆心，所得截面为碰撞截面，即凡是落在这个截面内的分子可能发生碰撞。



分子间的碰撞和有效直径

A与B分子互碰频率—— Z_{AB} 的计算

将A和B分子看作硬球，根据气体分子运动论，它们以一定角度相碰。

互碰频率为：

μ : 折合摩尔质量
Kg/mol

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

或 $Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} [A][B]$

L : 阿伏加德罗常数

式中 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

$$\frac{N_A}{V} = [A]L \quad \frac{N_B}{V} = [B]L$$

两个A分子的互碰频率— Z_{AA} 的计算

同分子碰撞[A]=[B]; $\mu = (M_A \times M_A)/2 M_A = M_A/2$

每次碰撞需要两个A分子，为防止重复计算，在碰撞频率中除以2，所以两个A分子互碰频率为：

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{AA}^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$
$$= 2\pi d_{AA}^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 \left(\frac{RT}{\pi M_A}\right)^{1/2} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \left(\frac{RT}{\pi M_A}\right)^{1/2} [A]^2$$

有效碰撞分数的求算

硬球碰撞模型

设A和B为没有结构的硬球分子，质量分别为 m_A 和 m_B ，折合质量为 μ ，运动速度分别为 u_A 和 u_B ，总的动能为

$$E = \frac{1}{2} m_A u_A^2 + \frac{1}{2} m_B u_B^2$$

将总的动能表示为质心整体运动的动能 ε_g 和分子相对运动的动能 ε_r

$$E = \varepsilon_g + \varepsilon_r = \frac{1}{2} (m_A + m_B) u_g^2 + \frac{1}{2} \mu u_r^2$$

两个分子在空间整体运动的动能 u_g 对化学反应没有贡献，而**相对动能**可以衡量两个分子相互趋近时能量的大小，有可能发生**化学反应**。

碰撞参数 (IMPACT PARAMETER)

碰撞参数用来描述粒子碰撞激烈的程度，通常用字母 **b** 表示。

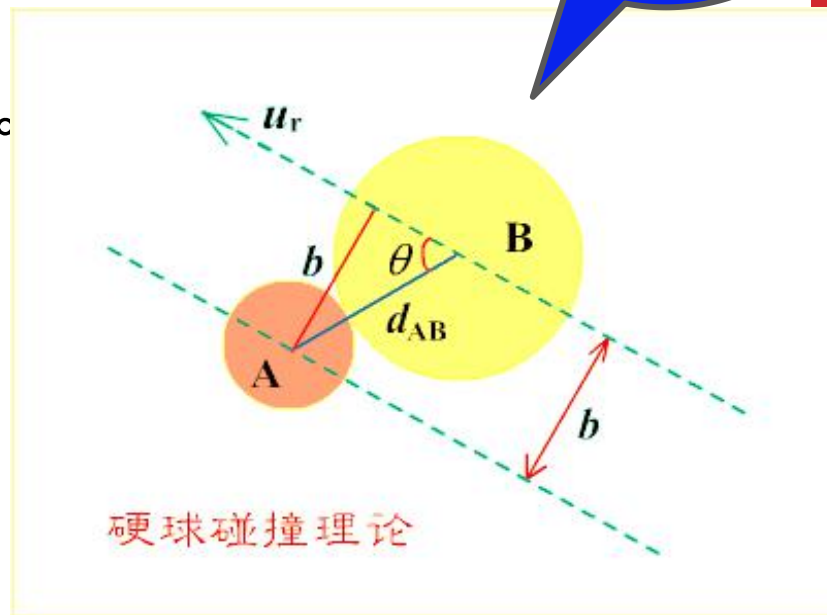
在硬球碰撞示意图上，A和B两个球的连心线 d_{AB} 等于两个球的半径之和，它与相对速度 u_r 之间的夹角为 θ 。

通过A球质心，画平行于 u_r 的平行线，两平行线间的距离就是碰撞参数 **b** 。数值上： $b = d_{AB} \cdot \sin \theta$

b 值越小，碰撞越激烈。 $b = 0$ 迎头碰撞，最激烈。

$b > d_{AB}$ 时，不会发生碰撞

b 为平行线之间的距离



分子碰撞的相对平动能 $\epsilon_r = (1/2)\mu u_r^2$

相对平动能在连心线 d_{AB} 上的分量

$$\begin{aligned}\epsilon_r' &= (1/2)\mu(u_r \cos\theta)^2 \\ &= (1/2)\mu u_r^2 (1 - \sin^2\theta) \\ &= \epsilon_r (1 - b^2/d_{AB}^2)\end{aligned}$$

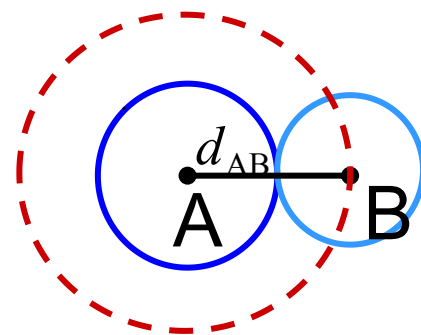
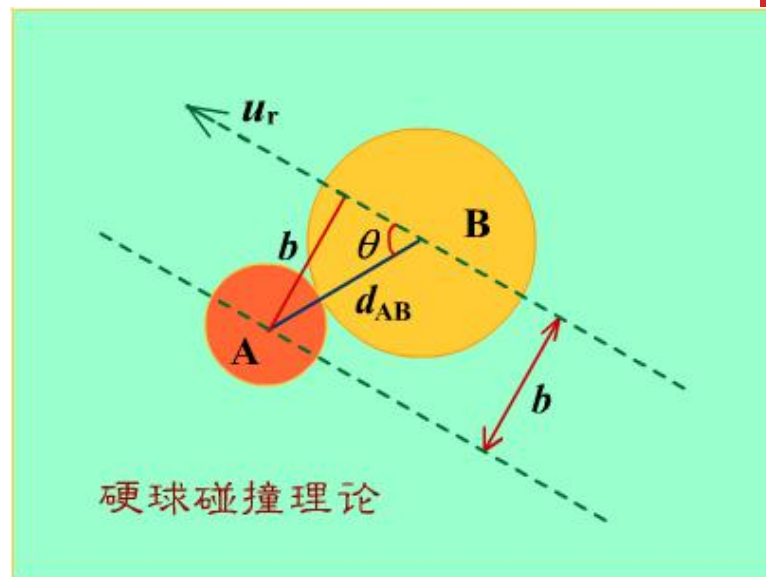
$$\epsilon_r (1 - b^2/d_{AB}^2) \geq \epsilon_c$$

才能导致反应的碰撞。 ϵ_c 称为发生化学反应的临界能或阈能

$$\epsilon_r (1 - b^2/d_{AB}^2) = \epsilon_c$$

$$\sigma_r = \pi b_r^2 = \pi d_{AB}^2 (1 - \epsilon_c/\epsilon_r)$$

σ_r 反应截面; 碰撞参数 $\leq b_r$ 为有效碰撞.



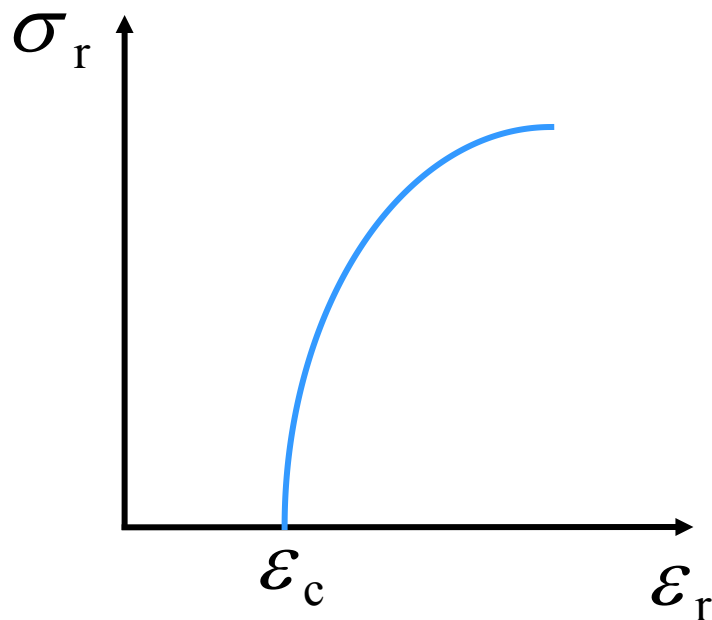
分子间的碰撞和有效直径

反应截面

反应截面 σ_r 的定义式为：
$$\sigma_r = \pi b_r^2 = \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_r}\right)$$

式中 b_r 是碰撞参数临界值，只有碰撞参数小于 b_r 的碰撞才是有效的。

ε_c 为反应阈能，从图上可以看出，反应截面是相对平动能的函数，相对平动能至少大于阈能，才有反应的可能性，相对平动能越大，反应截面也越大。



有效碰撞分数(q)

分子互碰并不是每次都发生反应，只有相对平动能在连心线上的分量**大于阈能**的碰撞才是有效的，所以绝大部分的碰撞是无效的。

在碰撞频率项 Z_{AB} 上乘以有效碰撞分数 q ，才能表示反应速率。

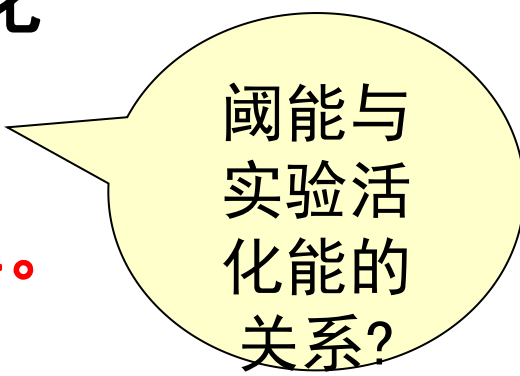
$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

E_c 为反应阈能

反应阈能

反应阈能又称为反应临界能。两个分子相撞，**相对动能在连心线上的分量**必须大于一个临界值 E_c ，这种碰撞才有可能引发化学反应，这临界值 E_c 称为**反应阈能**。

E_c 值与温度无关，实验尚无法测定，也不能从理论计算获得，而是从实验活化能 E_a 计算。**因此，碰撞理论是半经验理论，不能从完全从理论上计算反应速率。**



阈能与实验活化能的关系？

碰撞理论计算速率系数的公式

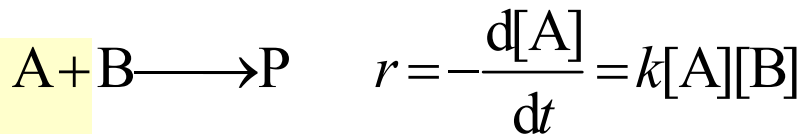
基元反应 $A + B = P$

$$r = -d(N_A/V)/dt \\ = Z_{AB} \times q$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d\left(\frac{N_A}{VL}\right)}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} q$$

$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

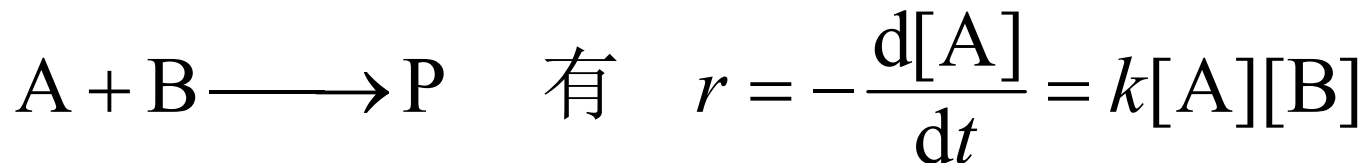
$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} [A][B]$$



$$r = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) [A][B]$$

如何获得速率常数表达式？含义？

碰撞理论计算速率系数的公式



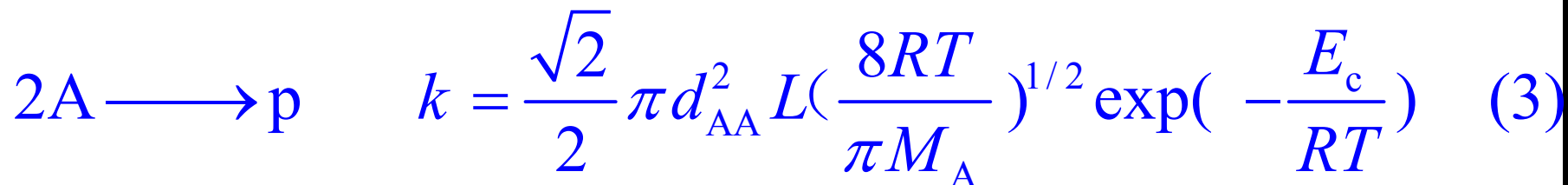
则：

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (2)$$

$$K_B = R/L$$

(1)(2)式完全等效，(1)式以分子计，(2)式以1mol计算。



反应阈能与实验活化能的关系

碰撞理论计算速率系数的公式：

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

实验活化能的定义：

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

将与 T 无关的物理量总称为 B ：

$$\text{有 } \ln k = -\frac{E_c}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + \ln B$$

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

(1)、(2) 式比较：

$$E_a = E_c + \frac{1}{2} RT$$

总结： 阈能 E_c 与温度无关，但无法测定，要从实验活化能 E_a 计算。在温度不太高时， $E_a \approx E_c$

碰撞理论计算指前因子的公式

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_C}{RT} \right) \quad E_C = E_a - \frac{1}{2} RT$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a - \frac{1}{2} RT}{RT} \right) \quad k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

相比得

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RTe}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad A = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RTe}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

碰撞理论计算指前因子的公式

$$A = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RTe}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

碰撞理论解释了Arrhenius 指数式中指前因子 A 的物理意义：指前因子与碰撞频率有关，故又称为**频率因子**

碰撞理论的计算结果与简单分子反应较吻合，但对复杂分子或有溶剂存在时相差甚大。

例某些气相反应的指前因子

$$\frac{A}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

反 应	T/K	实验值	计算值
• $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	470	9.4×10^9	5.9×10^{10}
• $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	610	2.0×10^9	4.0×10^{10}
• $2\text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ --		6.3×10^7	2.5×10^{10}
• $\text{K} + \text{Br}_2 = \text{KBr} + \text{Br}$	600	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}
• <u>$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$</u>	800	1.24×10^6	7.3×10^{11}

从数据中
你获得什
么信息？

理论计算值与实验值发生偏差的原因主要有：

(1)从理论计算认为分子已被活化，但由于有的分子只有在某一方向相撞才有效；

(2)有的分子从相撞到反应中间有一个能量传递过程，若这时又与另外的分子相撞而失去能量，则反应仍不会发生；

(3)有的分子在能引发反应的化学键附近有较大的原子团，由于位阻效应，减少了这个键与其它分子相撞的机会等等。

修正方法：引入了概率因子 P ，概率因子修正了能量已足够而仍未发生反应所引入的误差。

碰撞理论中的概率因子

如把碰撞理论计算速率系数的公式写为

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

乘上概率因子后得

$$k = PA \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

概率因子的值为

$$P = \frac{A(\text{实验值})}{A(\text{理论值})}$$

概率因子又称为方位因子或位阻因子

概率因子值的变化范围很大（例 P234表12.1）。

碰撞理论的优缺点

优点： 碰撞理论为我们描述了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像，在反应速率理论的发展中起了很大作用。

对阿仑尼乌斯公式中的指数项、指前因子和阈能都提出了较明确的物理意义，**认为指数项相当于有效碰撞分数，指前因子A相当于碰撞频率。**

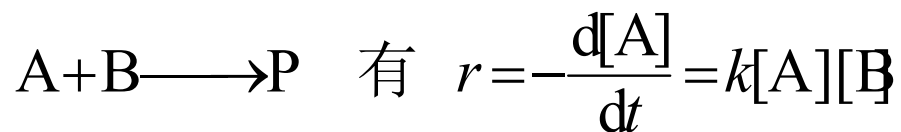
它解释了一部分实验事实，理论所计算的速率系数 k 值与较简单的反应的实验值相符。

缺点： 但模型过于简单，所以要引入概率因子，且概率因子的值很难具体计算。阈能还必须从实验活化能求得，所以碰撞理论还是半经验的。

问题:

1. 碰撞理论能否完全从理论上计算反应速率的大小?为什么?
2. 什么情况下阈能 (E_c) 等于实验活化能 (E_a)?
3. 与阿伦尼乌斯公式比较, 碰撞理论给予实验活化能什么样的物理意义?碰撞理论给予指前因子什么样的物理意义?
4. 为什么要引入概率因子?概率因子的变化范围?
5. 从碰撞理论的学习, 你如何理解其中所采用的科学研究方法?

碰撞理论



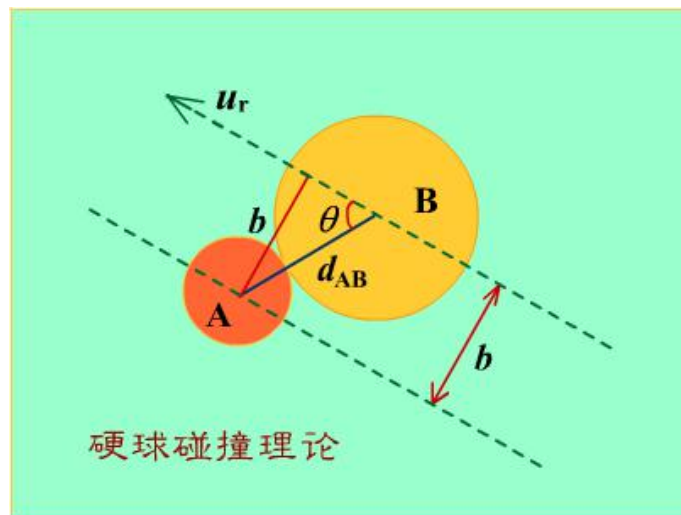
$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RTe}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$A = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RTe}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

$$k = PA \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$P = \frac{A(\text{实验值})}{A(\text{理论值})}$$



$$E_c = E_a - \frac{1}{2} RT$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

12.2 过渡态理论

过渡态理论是1935年由艾林 (Eyring) 和波兰尼 (Polanyi) 等人在统计热力学和量子力学的基础上提出来的。

他们认为由反应物分子变成生成物分子, 中间一定要经过一个**过渡态**, 而形成这个过渡态必须吸取一定的活化能, 这个过渡态就称为活化络合物, 所以又称为**活化络合物理论**。

用该理论, 只要知道分子的振动频率、质量、核间距等基本物性, 就能**计算反应的速率系数**, 所以又称为**绝对反应速率理论** (absolute rate theory)。

过渡态理论的基本要点与反应模型

- $A + BC \rightarrow AB + C$
- (1) $[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$ 需要活化能
- 反应物分子在形成产物的过程中必须经过一过渡态, 形成活化络合物.
- (2) $A + E \rightleftharpoons [A \cdots B \cdots C]^\ddagger$
- (3) $A + B \xrightarrow{\text{快}} [A \cdots B \cdots C]^\ddagger \xrightarrow{\text{决速步骤}} A - B + C$
- (4) 总反应速率由活化络合物转变为产物的速率决定

双原子分子的莫尔斯势能曲线

活化络合物理论认为反应物分子间相互作用需克服的能垒是**势能**，而**势能是分子间相对位置的函数**。

莫尔斯 (Morse) 公式是对双原子分子最常用的计算势能 E_p 的经验公式：

$$E_p(r) = D_e [\exp\{-2a(r - r_0)\} - 2 \exp\{-a(r - r_0)\}]$$

式中 r_0 是分子中双原子分子间的平衡核间距, D_e 是势能曲线的井深, a 为与分子结构有关的常数.

双原子分子的莫尔斯势能曲线

AB双原子分子根据莫尔斯公式画出的势能曲线如图所示。 r_0 是分子中双原子分子间的平衡核间距, ν 振动量子数.

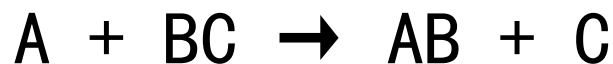
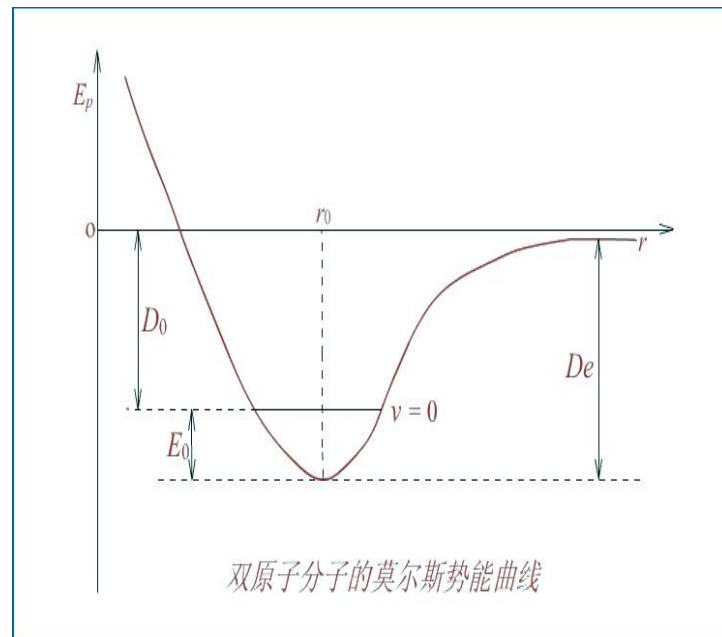
系统的势能在 r_0 处有最低点.

当 $r < r_0$ 时, 有斥力。

当 $r > r_0$ 时, 有引力, 即化学键力。

$\nu = 0$ 时的能级为振动基态能级, E_0 为零点能。

D_0 为把基态分子离解为孤立原子所需的能量, 它的值可从光谱数据得到。



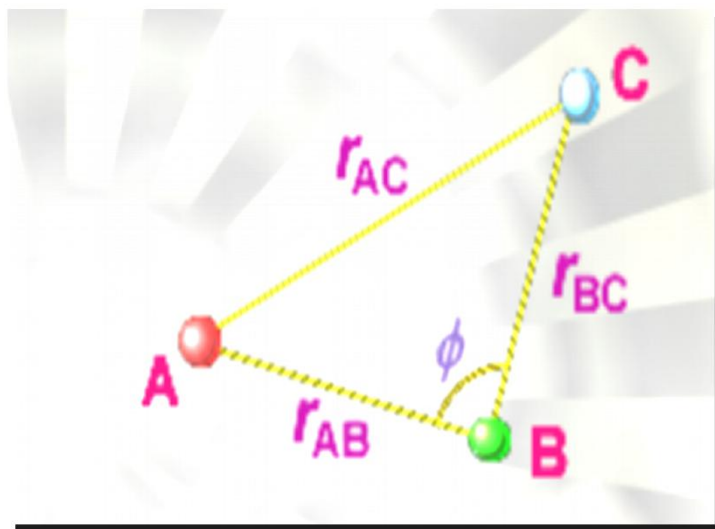
三原子分子的核间距

以三原子反应为例： $A + BC \rightleftharpoons [A \cdots B \cdots C]^{\ddagger} \rightarrow AB + C$

当A原子与双原子分子BC反应时首先形成三原子分子的活化络合物，该络合物的势能是3个内坐标的函数：

$$E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA}) \text{ 或 } E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, \angle_{ABC})$$

这要用四维图表示，现在令 $\angle ABC = 180^\circ$ ，即A与BC发生共线碰撞，活化络合物为线型分子，则 $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$ ，就可用三维图表示。



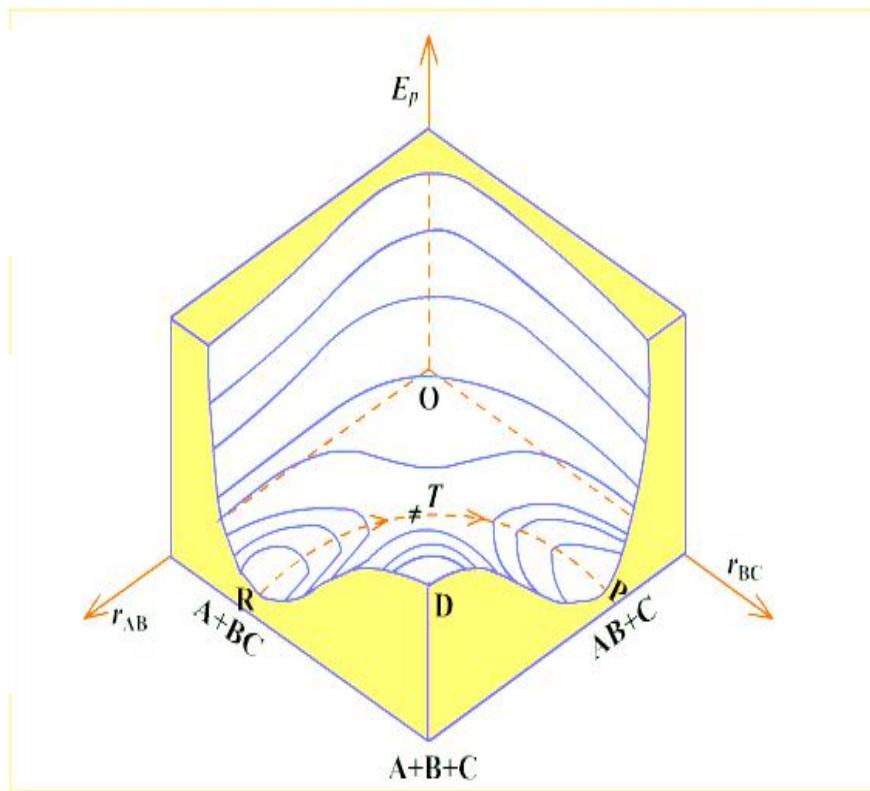
势能面

对于反应： $A + BC \rightleftharpoons [A \cdots B \cdots C]^\ddagger \rightarrow AB + C$

令 $\angle ABC = 180^\circ$, $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$ 。

随着核间距 r_{AB} 和 r_{BC} 的变化，势能也随之改变。

这些不同点在空间构成高低不平的曲面，称为势能面，如图所示。



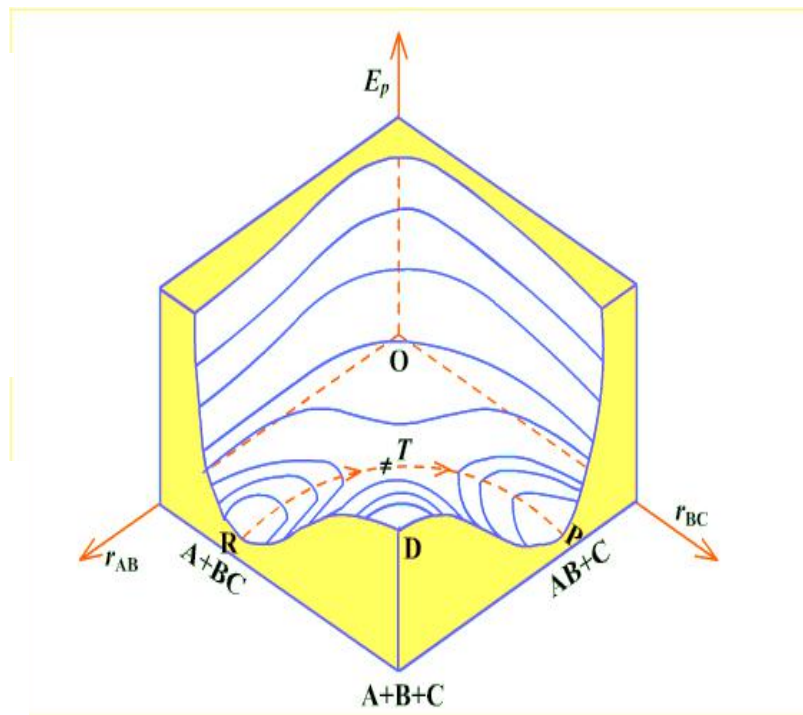
势能面



图中R点是反应物BC分子的基态, 随着A原子的靠近, 势能沿着RT线升高, 到达T点形成活化络合物。

随着C原子的离去, 势能沿着TP线下降, 到P点是生成物AB分子的稳态。

D点是完全离解为A,B,C原子时的势能; $O E_p$ 一侧, 是原子间的相斥能, 也很高。

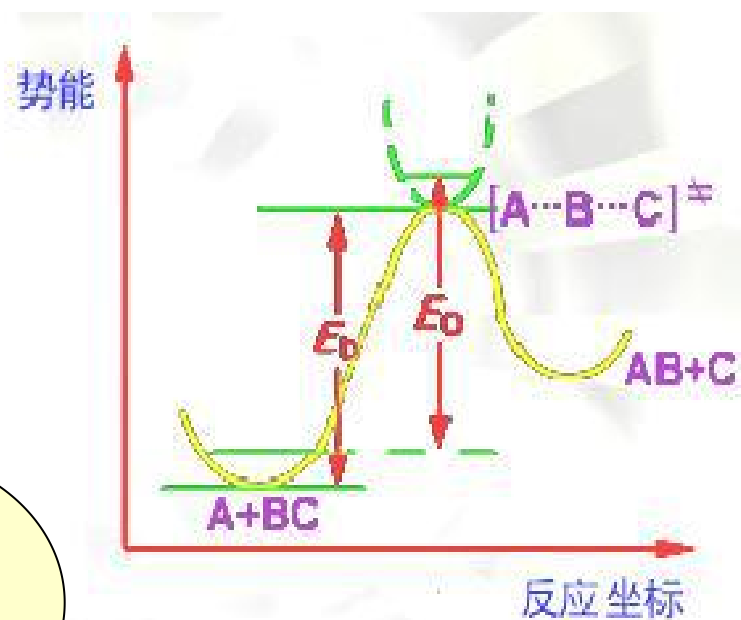
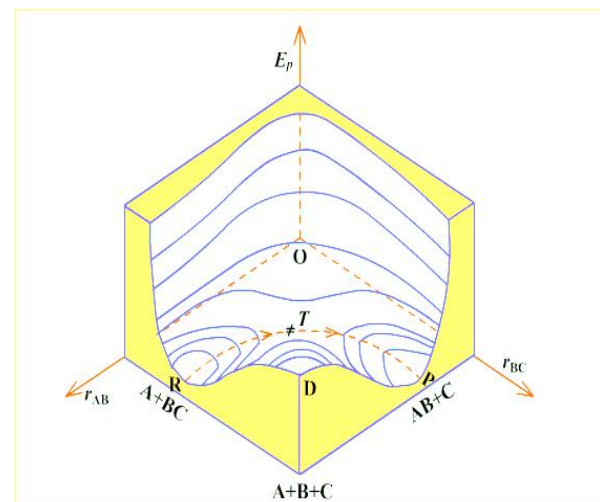


反应坐标 (REACTION COORDINATE)

反应坐标是一个连续变化的参数，其每一个值都对应于沿反应体系中各原子的相对位置。如在势能面上，反应沿着RT→TP的虚线进行，反应进程不同，各原子间相对位置也不同，体系的能量也不同。

如以势能为纵坐标，反应坐标为横坐标，画出的图可以表示反应过程中体系势能的变化，这是一条**能量最低的途径**。

为什么说是最途径？

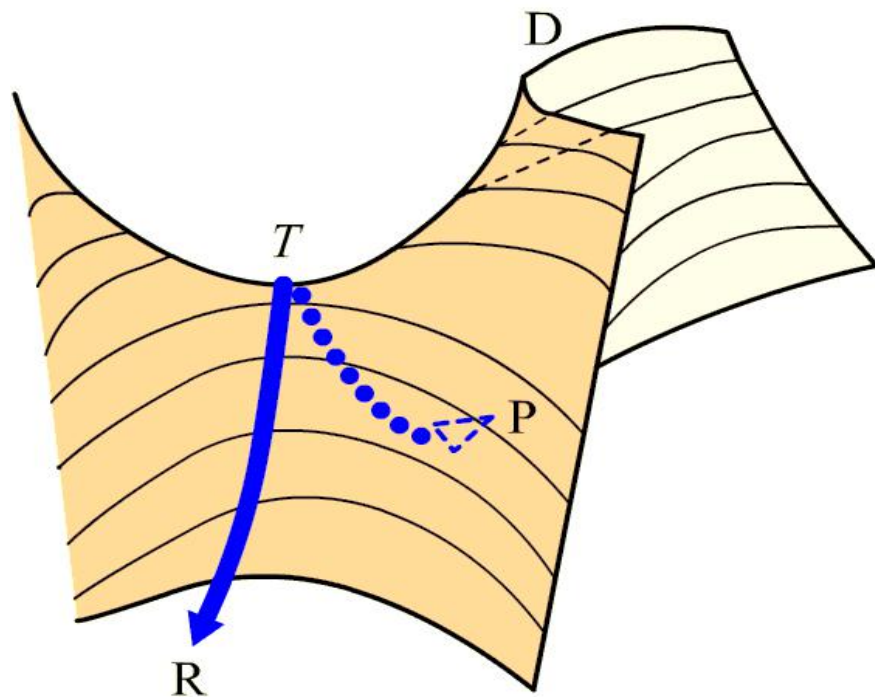
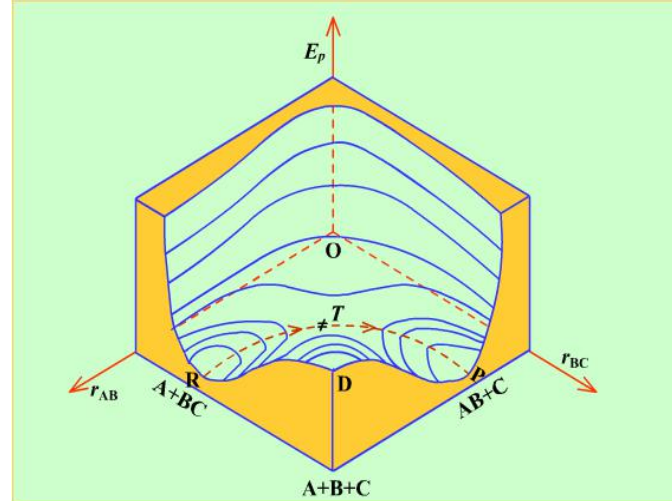


马鞍点 (SADDLE POINT)

在势能面上，活化络合物所处的位置T点称为**马鞍点**。

该点的势能与反应物和生成物所处的稳定态能量R点和P点相比是**最高点**，但与坐标原点一侧和D点的势能相比又是**最低点**。

如把势能面比作马鞍的话，则马鞍点处在马鞍的中心。从反应物到生成物必须越过一个**能垒**。



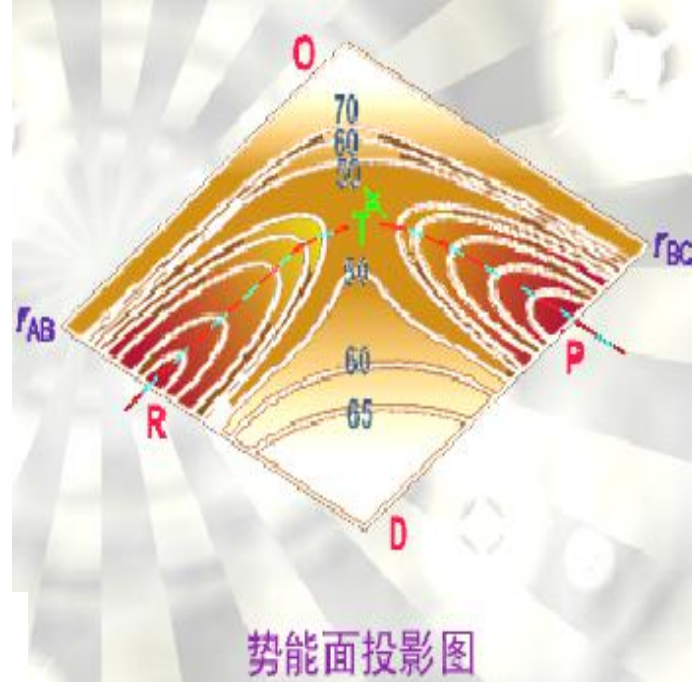
马鞍形

势能面投影图

靠坐标原点(O点)一方,随着原子核间距变小,势能急剧升高,是一个陡峭的势能峰。

在D点方向,随着 r_{AB} 和 r_{BC} 的增大,势能逐渐升高,这平缓上升的能量高原的顶端是三个孤立原子的势能,即D点。

反应物R经过马鞍点T到生成物P,走的是一条能量最低通道。

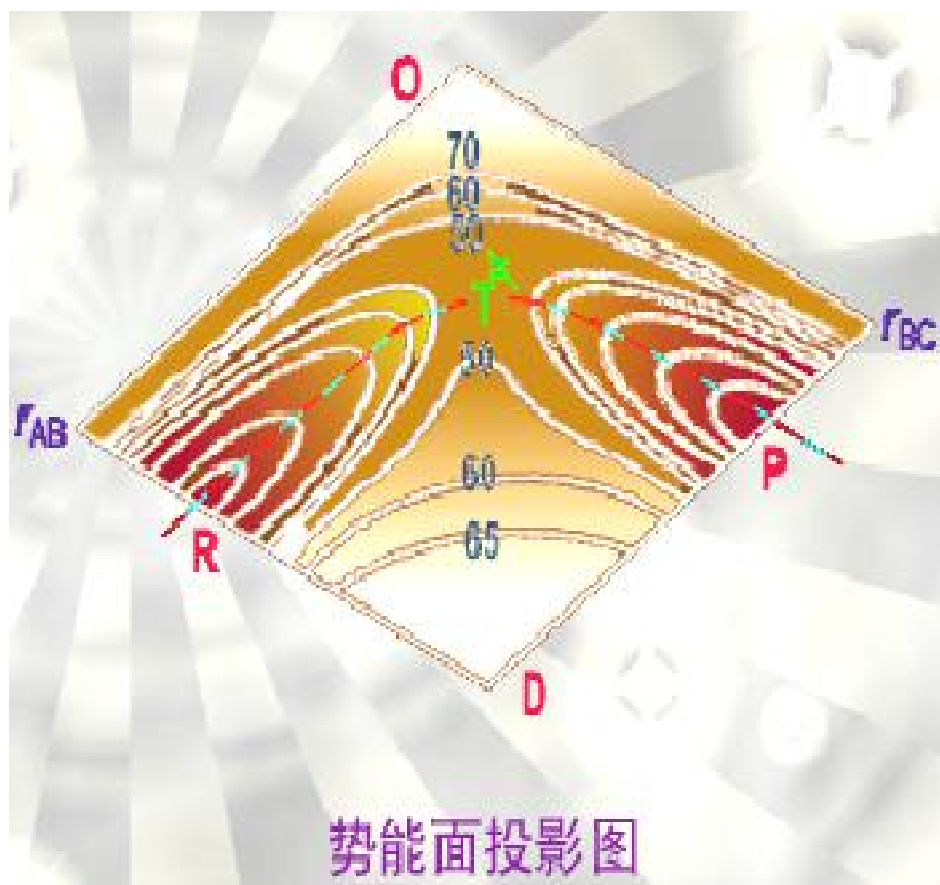


势能面投影图

将三维势能面投影到平面上，就得到势能面的投影图。

图中曲线是相同势能的投影，称为**等势能线**，线上数字表示等势能线的相对值。

等势能线的密集度表示势能变化的陡度。

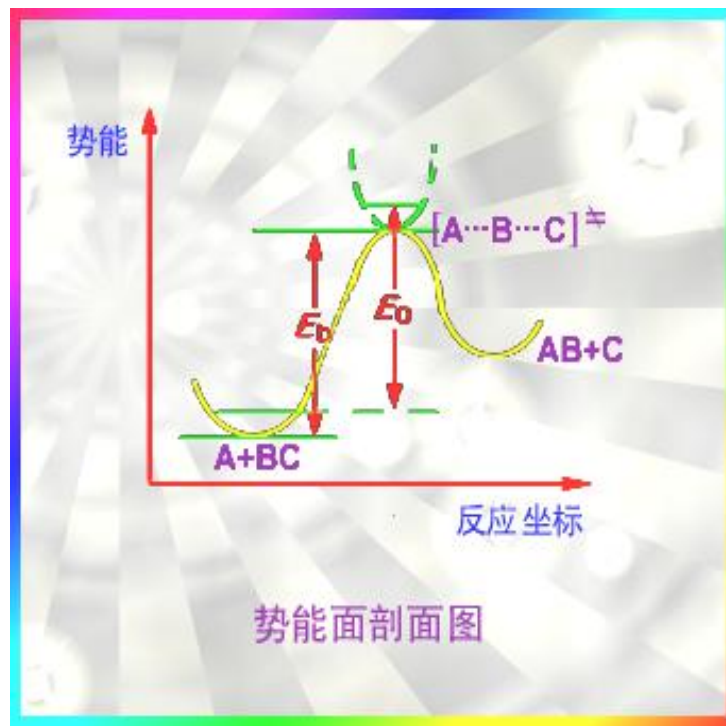


势能面剖面图

沿势能面上R-T-P虚线切割剖面图，把R-T-P曲线作横坐标，这就是反应坐标。以势能作纵坐标，标出反应进程中每一点的势能，就得到势能面的剖面图。

从剖面图可以看出：从反应物A+BC到生成物走的是能量最低通道，但必须越过**势能垒** E_b 。

E_b 是活化络合物与反应物最低势能之差， E_0 是两者零点能之间的差值。



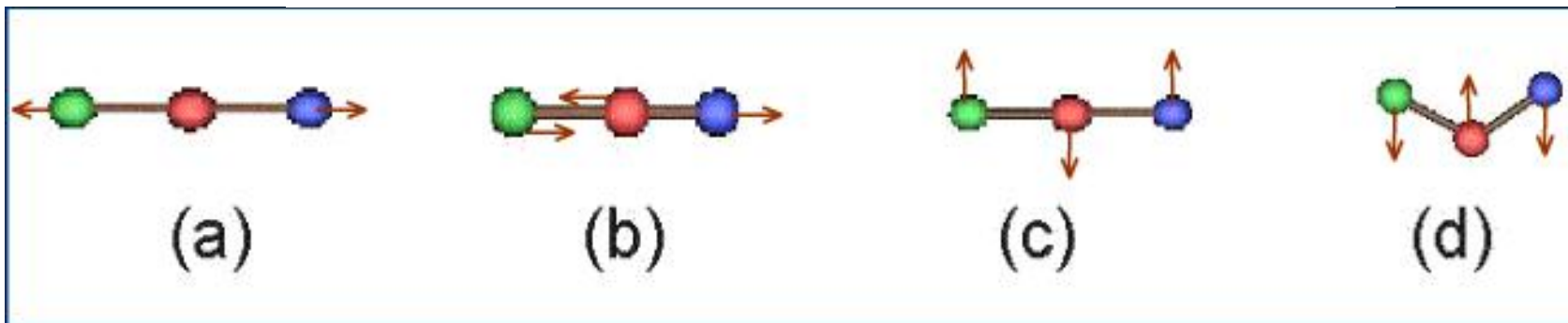
这个势能垒的存在说明了实验活化能的实质。

三原子体系振动方式

线性三原子体系有三个平动和两个转动自由度，所以有四个振动自由度：

- (a) 为**对称伸缩振动**， r_{AB} 与 r_{BC} 相等；
- (b) 为**不对称伸缩振动**， r_{AB} 与 r_{BC} 不等；
- (c) 和 (d) 为**弯曲振动**，分别发生在相互垂直的两个平面内，但能量相同。

导致络合物分解的振动??



过渡态理论的基本公式



- 快

- 决速步骤

- $r = -d[A\dots B\dots C]^\ddagger / dt = v [A\dots B\dots C]^\ddagger$

- v 不对称伸缩振动频率 $v = k_b T/h$ (1/秒)

- $[A\dots B\dots C]^\ddagger = K^\ddagger [A][BC]$

- $r = v K^\ddagger [A][BC] = k_b T/h K^\ddagger [A][BC]$

如何用过渡态理论计算速率系数？

引进一些
假定：

1. 反应物与活化络合物能快速达成平衡
2. 活化络合物分解为产物是速控步骤



快速平衡 K_c^\ddagger

决速步骤 k_2

根据速控步近似法, 该反应的速率为 $r = k_2[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$

根据平衡假设

$$[A \cdots B \cdots C]^\ddagger = K_c^\ddagger[A][BC]$$

所以

$$r = k_2 K_c^\ddagger[A][BC] = k[A][BC]$$

$$k = k_2 K_c^\ddagger$$

$$k = k_2 K_c^\ddagger$$

首先计算 k_2

因为已假定活化络合物是线形分子 $[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$

平动和转动不会导致活化络合物分解

三原子活化络合物有4个振动自由度, 2个弯曲振动和1个对称伸缩振动也不会导致活化络合物分解

只有1个不对称伸缩振动会导致活化络合物分解

不对称伸缩振动的频率就等于络合物分解速率

$$\nu = k_2 \quad \nu = \frac{k_B T}{h} \quad k_2 = \frac{k_B T}{h} \quad k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \quad \text{接下来求 } K_c^\ddagger$$

因为已假定第一步是快平衡

$$K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][BC]}$$



快速平衡 K^\ddagger

将每个浓度与浓度标准态相比, 近似得 K_c^\ominus

$$K_c^\ominus = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger / c^\ominus}{\frac{[A]}{c^\ominus} \frac{[BC]}{c^\ominus}} = K_c^\ddagger (c^\ominus)^{2-1}$$

写成由 n 个分子参与的反应一般式 $K_c^\ominus = K_c^\ddagger (c^\ominus)^{n-1}$

$$K_c^\ominus = K_c^\ddagger (c^\ominus)^{n-1} \quad K_c^\ddagger = K_c^\ominus (c^\ominus)^{1-n}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} K_c^\ominus$$

第一步快平衡的 K_c^\ominus 与 $\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus$ 的关系为

$$\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus = -RT \ln K_c^\ominus \quad \text{又} \quad \Delta_r^\ddagger G_m^\ominus = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - T \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$$

所以

$$K_c^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus}{RT}\right)$$

代入速率系数的表示式，得

如何用过渡态理论计算速率系数？

$$\begin{aligned}k &= \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} K_c^{\ominus} \\&= \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} G_{\text{m}}^{\ominus}}{RT}\right) \\&= \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} S_{\text{m}}^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT}\right)\end{aligned}$$

——过渡态理论用热力学方法计算速率系数的公式

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus}{RT}\right)$$

$\frac{k_B T}{h}$ 称为普适常数，在常温下其值约为 10^{13} s^{-1}

$(c^\ominus)^{1-n}$ 提供了速率系数的浓度单位

$n = 1$ 一级反应 k 的单位为 s^{-1}

$n = 2$ 二级反应 k 的单位为 $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$n = 3$ 三级反应 k 的单位为 $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

求得生成过渡态的 $\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus$, $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$, $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$

就可以计算基元反应的速率系数

$\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 与 E_a 的关系

两者物理意义不同，一个是生成活化络合物的标准摩尔焓变，另一个是实验活化能

$$\text{已知 } k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} K_c^\ominus \quad \ln k = \ln K_c^\ominus + \ln T + \ln B$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} + \frac{1}{T} \quad \text{已知} \quad \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \Delta_r^\ddagger U_m^\ominus + RT = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta(pV) + RT$$

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta(pV) + RT$$

对凝聚相反应：
$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + RT$$

对气相反应：（设 n 为气相反应物分子数）

$$\Delta(pV) = \Delta nRT = (1 - n)RT$$

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + nRT$$

在温度不高时，可近似认为 $E_a \approx \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$

设 $E_a \approx \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$

将过渡态理论的计算式与Arrhenius 的指数式相比

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus}{RT}\right)$$

则得 $A = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R}\right)$

理论解释了Arrhenius 的指前因子与活化熵有关，也说明了对于不同级数的反应，指前因子应有不同的单位。活化熵和活化焓共同影响反应速率。但他们对k的影响作用是相反的。

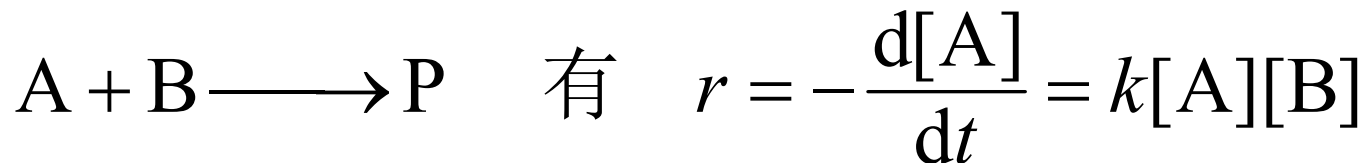
过渡态理论的优点：

1. 形象地描绘了基元反应进展的过程，说明了反应坐标的含义；
2. 原则上可以从原子结构的光谱数据和势能面计算宏观反应的速率系数，故又称绝对速率理论；
3. 对Arrhenius 的指前因子作了理论说明，认为它与反应的活化熵有关；
4. 形象地说明了反应为什么需要活化能，以及反应遵循的能量最低原理。

过渡态理论的缺点：

1. 引进的平衡假设和速决步假设并不能符合所有的实验事实；
2. 对复杂的多原子反应，绘制势能面有困难，使理论的应用受到一定的限制。
3. 对复杂的多原子反应，活化络合物的构型还无法确定。

复习：碰撞理论计算速率系数的公式



则：

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (2)$$

$$K_b = R/L$$

(1)(2)式完全等效，(1)式以分子计，(2)式以1mol计算。

$$2A \longrightarrow p \quad k = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{AA}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (3)$$

复习：碰撞理论计算指前因子的公式

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT} \right) \quad E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a - \frac{1}{2}RT}{RT} \right) \quad k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

相比得

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RTe}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad A = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RTe}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

复习：过渡态理论计算速率系数公式

用热力学方法计算速率常数

$$\begin{aligned}k &= \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} K_c^{\ominus} \\&= \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} G_{\text{m}}^{\ominus}}{RT}\right) \\&= \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} S_{\text{m}}^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT}\right)\end{aligned}$$

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + \left(1 - \sum_B \nu_B^\ddagger\right) RT$$

将这个关系代入速率常数计算式

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus (c^\ominus)}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus (c^\ominus)}{RT}\right)$$

整理后得

$$k = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus (c^\ominus)}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

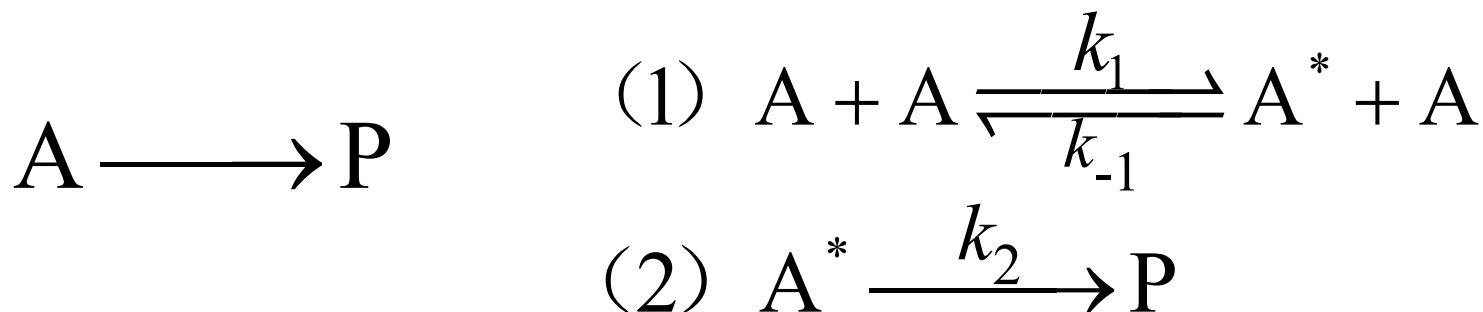
与Arrhenius经验式比较，得

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus (c^\ominus)}{R}\right)$$

12.3 单分子反应理论

——theory of unimolecular reaction

1922年林德曼（Lindemann）对单分子气体反应提出的历程为：



分子通过碰撞产生了活化分子A*，A*有可能再经碰撞而失活，也有可能分解为产物P。

根据林德曼观点，分子必须通过碰撞才能获得能量，所以不是真正的单分子反应。

时滞 (TIME LAG)

活化后的分子还要经过一定时间才能离解，这段从活化到反应的时间称为**时滞**。

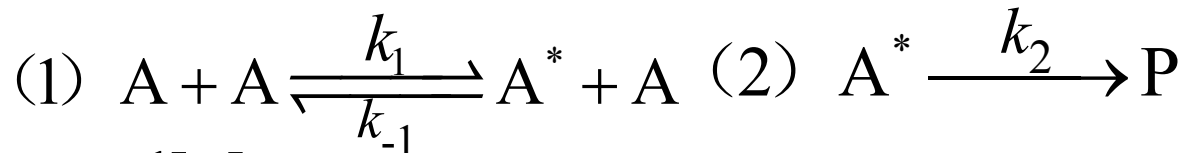
在时滞中，活化分子可能通过碰撞而失活，也可能把所得能量进行内部传递，把能量集中到要破裂的键上面，然后解离为产物。

对多分子的复杂反应，需要的时间要长一点。

林德曼提出的单分子反应理论就是碰撞理论加上时滞假设，很好的解释了时滞现象和为什么单分子反应在不同压力下会体现不同的反应级数等实验事实。

单分子反应的级数

用稳态法，根据林德曼机理
推导速率方程：



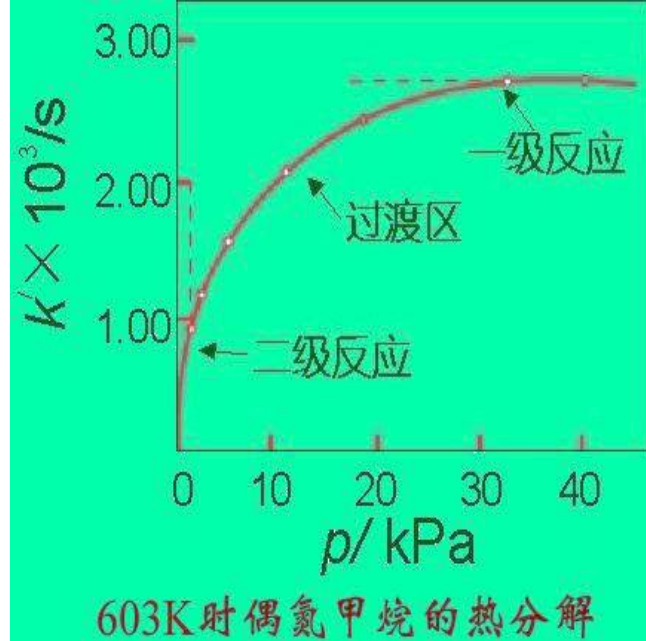
$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

高压时 $k_{-1}[A] \gg k_2$ $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}}$ 一级反应

低压时 $k_{-1}[A] \ll k_2$ $\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^2$ 二级反应





问题:

1. 过渡态理论能否完全从理论上计算反应速率的大小?
2. 什么情况下活化焓等于实验活化能 (E_a)?
3. 过渡态理论给予实验活化能什么样的物理意义?
4. 过渡态理论给予指前因子什么样的物理意义?
5. 为什么有的反应活化焓很大, 却能以较快的速率进行反应?
6. 能否用林德慢单分子反应理论解释为什么有的气相反应在高压下呈现一级反应? 在低压下为二级反应? 推导中用到什么样的近似数学处理?

作业

