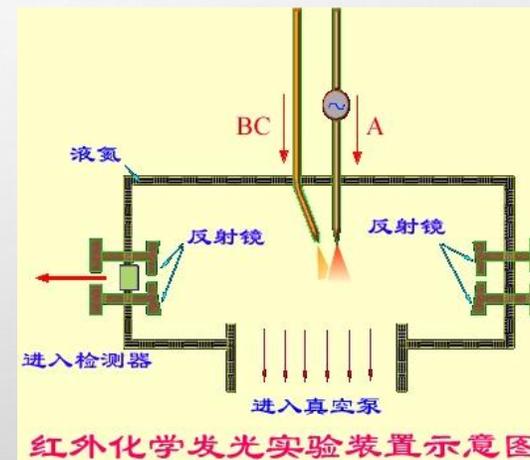
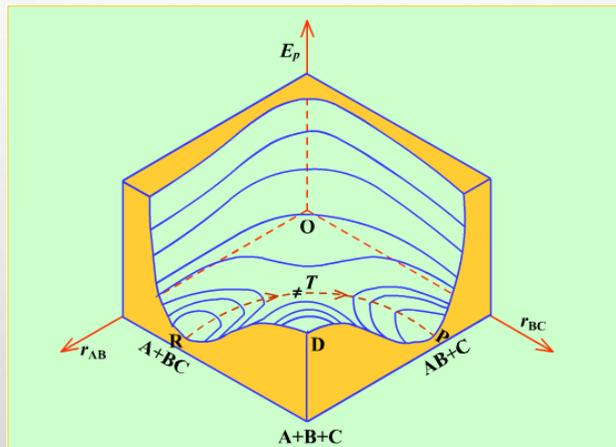
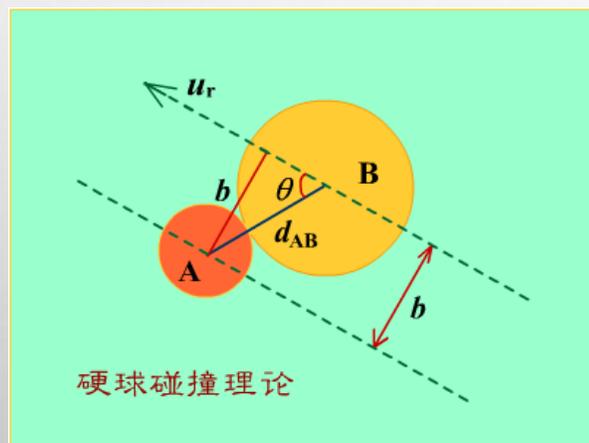


化学动力学基础(二)



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

* § 12.4 分子反应动力学简介

§ 12.5 在溶液中进行的反应

* § 12.6 快速反应的几种测试手段

§ 12.7 光化学反应

* § 12.8 化学激光简介

§ 12.9 催化反应动力学

回顾：碰撞理论

碰撞理论是在气体分子运动论的基础上在20世纪初发展起来的。

碰撞理论模型：

(1) 简单碰撞理论是以硬球碰撞为模型，导出宏观反应速率常数的计算公式，故又称为硬球碰撞理论。

(2) 反应物分子是没有内部结构和内部运动、相互无作用的刚性球。

(3) 它们的碰撞完全是弹性的，碰撞后其直径和质量都不变。

碰撞理论要点

- (1) 发生化学反应的先决条件是反应物分子必须**碰撞接触（必要条件）**；
- (2) 但并非每一次碰撞都能导致反应发生，分子间的**有效碰撞**才能发生反应（**充分条件**）。
- (3) 只有反应物分子对的**相对碰撞平动能**达到或超过某一**临界值时**才能发生反应；
- (4) **反应速率**等于单位时间、单位体积内发生的**有效碰撞数**。

根据简单碰撞理论导出的速率常数计算式和指前因子

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E_C}{RT}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$A = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

碰撞理论说明了经验式中的指前因子相当于一个分子对的碰撞频率，故又称为频率因子

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E_C}{RT}}$$

将上式写为 $k = A' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_C}{RT}}$

将上式取对数 $\ln k = \ln A' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_C}{RT}$

再对温度微分 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_C + \frac{1}{2} RT}{RT^2}$

与Arrhenius微分式对照，可知： $E_a = E_C + 1/2RT$

当 $\frac{1}{2} RT \ll E_C$ $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

这就是Arrhenius经验式。

碰撞参数 b

数值上:

$$b = d_{AB} \cdot \sin \theta$$

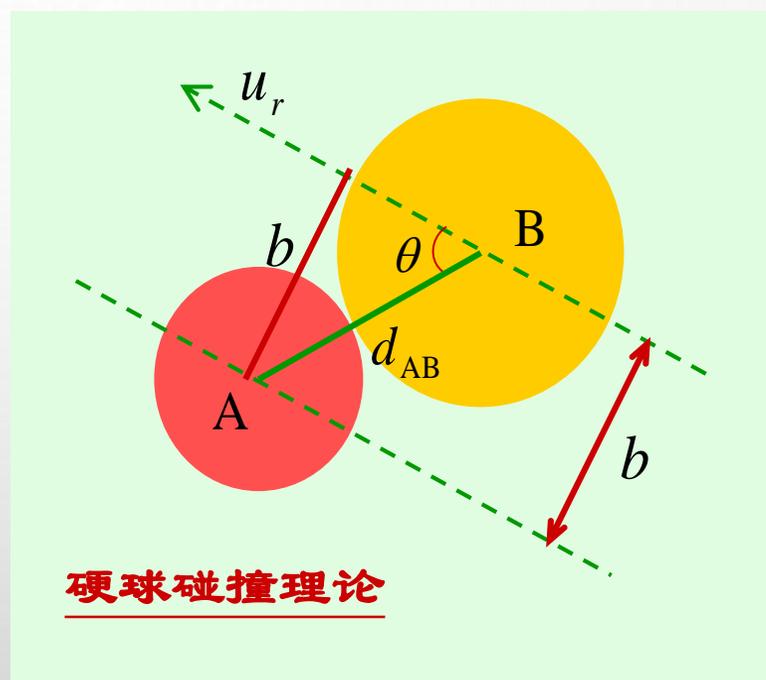
b 值愈小, 碰撞愈激烈

迎头碰撞 $b = 0$

迎头碰撞最激烈

$$b_{\max} = d_{AB}$$

$b_{\max} > d_{AB}$ 不发生碰撞



碰撞截面

$$\sigma_c = \int_0^{b_{\max}} 2\pi b db = \pi b_{\max}^2 = \pi d_{AB}^2$$

分子碰撞的相对平动能为

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} \mu u_r^2$$

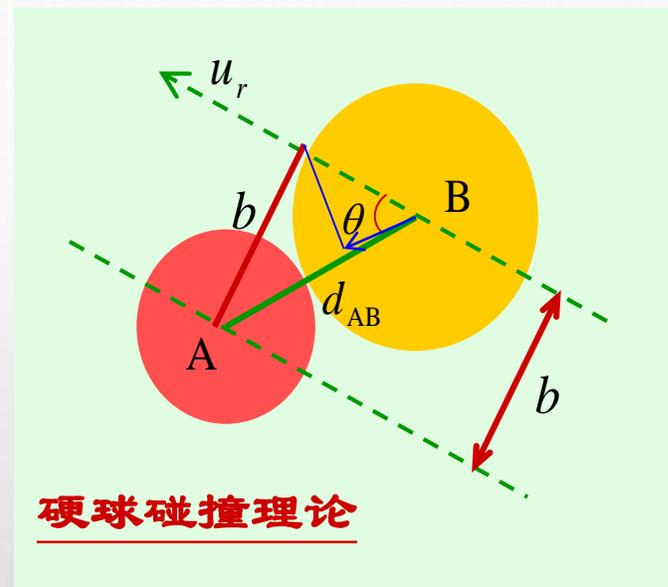
相对平动能在连心线上的分量

$$\varepsilon_r'$$

$$\varepsilon_r' = \frac{1}{2} \mu (u_r \cos \theta)^2 = \frac{1}{2} \mu u_r^2 (1 - \sin^2 \theta)$$

$$= \varepsilon_r \left(1 - \frac{b^2}{d_{AB}^2} \right)$$

只有当 ε_r' 的值超过某一规定值 ε_c 时，这样的碰撞才是有效的，才是能导致反应的碰撞。 ε_c 称为能发生化学反应的**临界能或阈能**



发生反应的必要条件是

$$\varepsilon_r \left(1 - \frac{b^2}{d_{AB}^2} \right) \geq \varepsilon_c$$

设碰撞参数为某一数值时

$$\varepsilon_r \left(1 - \frac{b_r^2}{d_{AB}^2} \right) = \varepsilon_c \quad b_r^2 = d_{AB}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_r} \right)$$

凡是 $b \leq b_r$ 的所有碰撞都是有效的

反应截面的定义

$$\sigma_r \stackrel{\text{def}}{=} \pi b_r^2 = \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_r} \right)$$

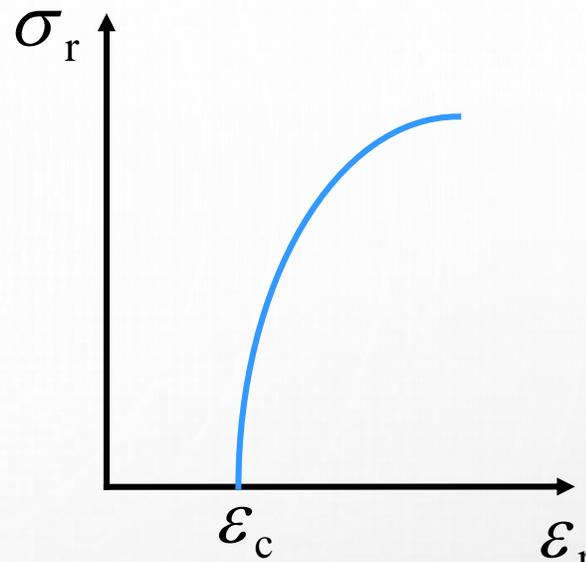
$$\varepsilon_r = \varepsilon_c \quad \sigma_r = 0$$

$\varepsilon_r > \varepsilon_c$ ε_r 的值随着 σ_r 的增加而增加

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} \mu u_r^2$$

σ_r 也是 u_r 的函数

$$\sigma_r(u_r) = \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{2\varepsilon_c}{\mu u_r^2} \right)$$



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。

反应截面是微观反应动力学中的基本参数，**反应速率常数** k 及**实验活化能**等是宏观反应动力学参数。利用数学处理从微观的反应截面求得宏观速率常数的计算式为：

$$k_{\text{sct}}(T) = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right)$$

若用物质的量浓度表示，则速率常数的计算式为

$$k_{\text{sct}}(T) = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{c}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad \underline{\text{(1)}}$$

或

$$k_{\text{sct}}(T) = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_{\text{c}}}{RT}\right) \quad \underline{\text{(2)}}$$

两式完全等效，(1)式以分子计，(2)式以1mol计算。

对于相同分子的双分子反应，则有

$$k_{\text{SCT}}(T) = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{\text{AA}}^2 L \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi M_{\text{A}}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{c}}}{k_{\text{B}}T}\right)$$

反应阈能与实验活化能的关系

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

反应阈能 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 $E_a \approx E_c$

将 E_a 代入速率常数的计算式，得：

$$k_{\text{sct}}(T) = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}Te}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

与Arrhenius经验式对照，得指前因子的表示式为：

$$A = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}Te}{\pi\mu}}$$

小结：碰撞理论的优点：

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Arrhenius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，理论所计算的速率常数 k 值与较简单的反应的实验值相符。

缺点：

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。**

小结

硬球碰撞模型

碰撞频率

碰撞次数

有效碰撞

碰撞参数

碰撞截面

反应截面

相对平动能

相对平动能在连心线上的分量

反应阈能

问题:

- 碰撞理论能否完全从理论上计算反应速率的大小?为什么?
- 什么情况下阈能 (E_C) 等于实验活化能 (E_A)?
- 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?
- 为什么要引入概率因子?概率因子的变化范围?

新课： § 12.2 过渡态理论

势能面 (掌握概念)

由过渡态理论计算反应速率常数 (掌握方法)

*活化络合物的活化能 E_a 和指前因子 A 与诸热力学函数之间的关系 (了解)

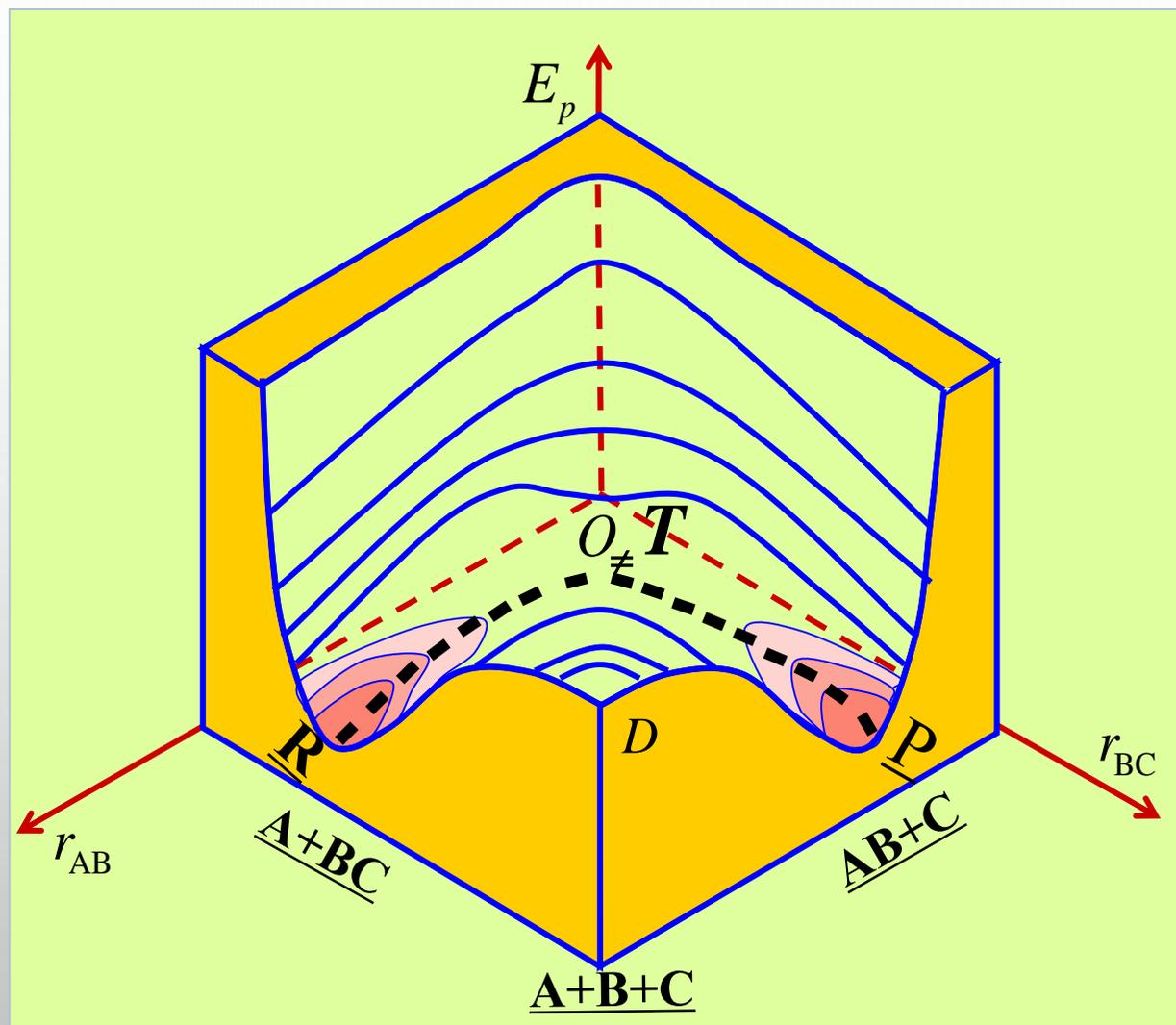
过渡态理论 (transition state theory)

过渡态理论是1935年由Eyring, Evans和Polany 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常数, 所以又称为**绝对反应速率理论**。

过渡态理论的模型: 势能面



过渡态理论要点：

1. 基元反应是某些化学键断开同时生成新键的过程，一定伴随原子间相互作用变化，**表现为原子间作用势能 E_p 的变化**。 E_p 可由量子力学算出。稳定分子势能最低。

2. 基元反应一般涉及多个原子 (双分子反应)



则 $E_p = f(r_{AB}, r_{AC}, r_{BC})$ ，**四维空间曲面**

- (1) 曲面上凹凸不平，反应物及产物都相对稳定，都**处于表面的低谷处**。
- (2) 任何元反应都是：在势能面上由一个低谷(反应物)到另一个低谷(产物)的过程
- (3) 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。
- (4) 总反应速率由活化络合物转变为产物的速率决定

势能面

该理论认为反应物分子间相互作用的势能是分子间相对位置的函数

$$E_p = E_p(r)$$

莫尔斯(Morse)公式计算势能 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

AB双原子分子根据该公式画出的势能曲线
如图所示。

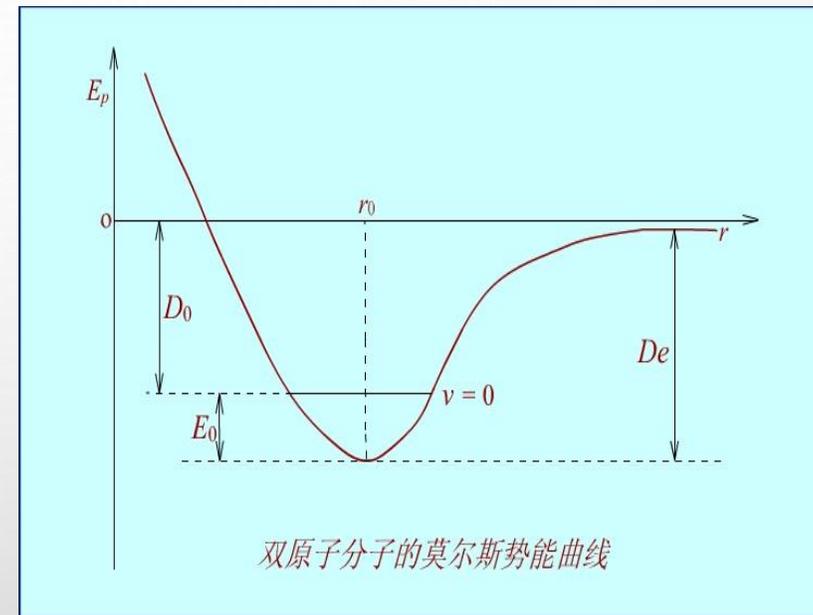
当 $r > r_0$ 时有引力，即化学键力

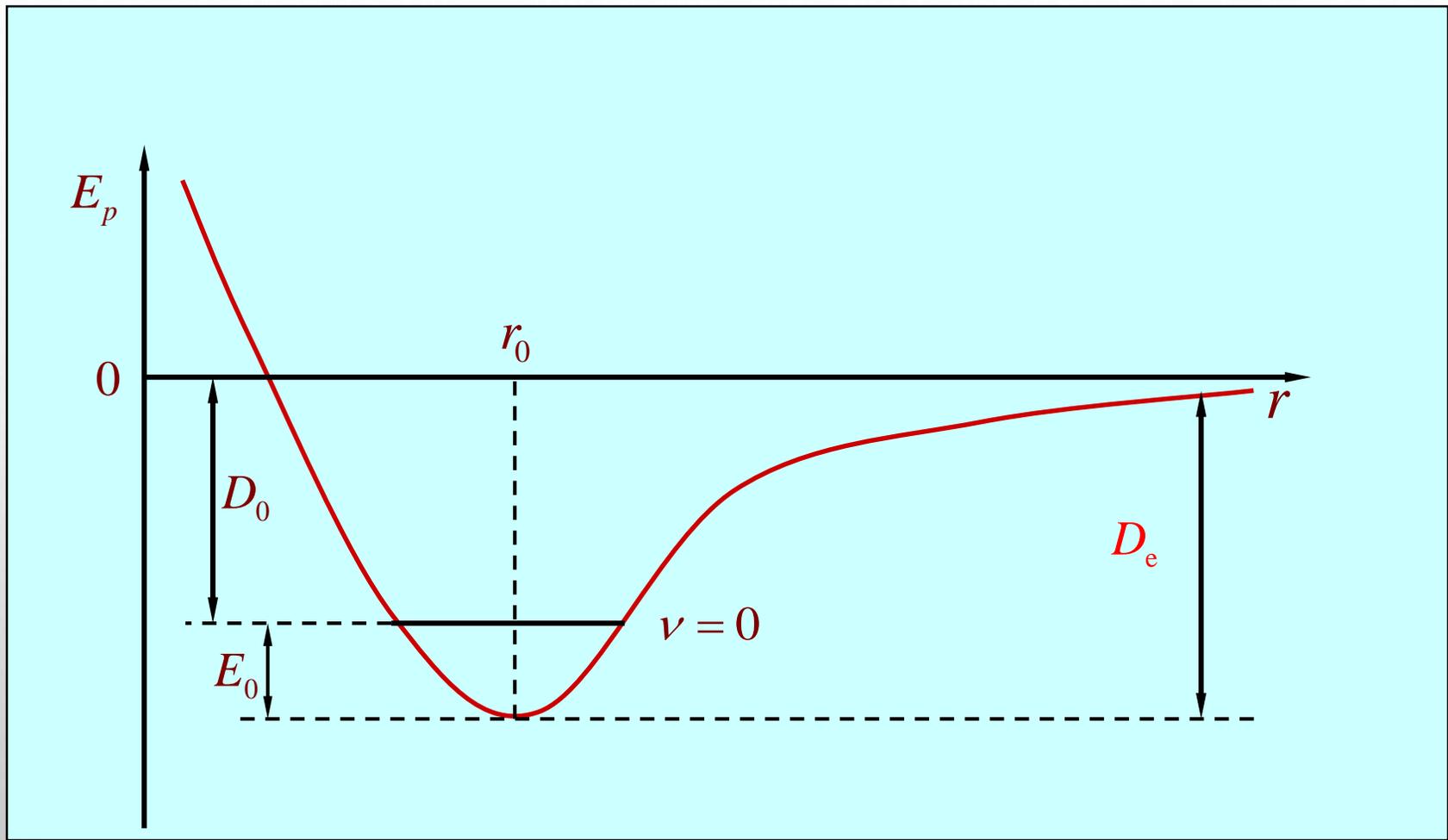
当 $r < r_0$ 时，有斥力

$v = 0$ 时的能级为振动基态能级

E_0 称为零点能

D_0 是为把基态分子解
离为孤立原子所需的能量，
它的值可从光谱数据得到。





双原子分子的莫尔斯势能曲线

以三原子反应为例：



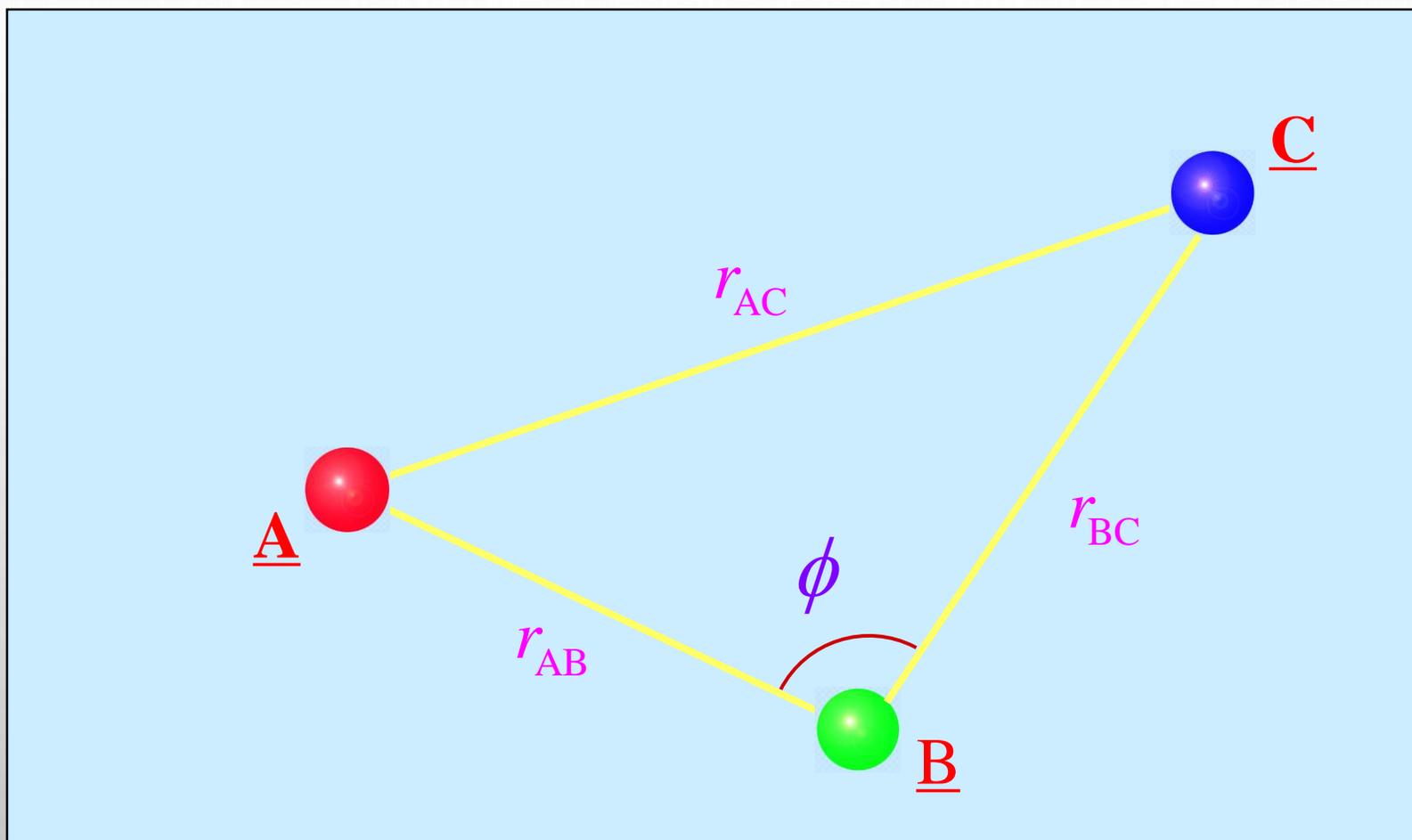
当A原子与双原子分子BC反应时，首先形成三原子分子的活化络合物，该络合物的势能是3个内坐标的函数

$$E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA})$$

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

这要用四维图表示

三原子分子的核间距

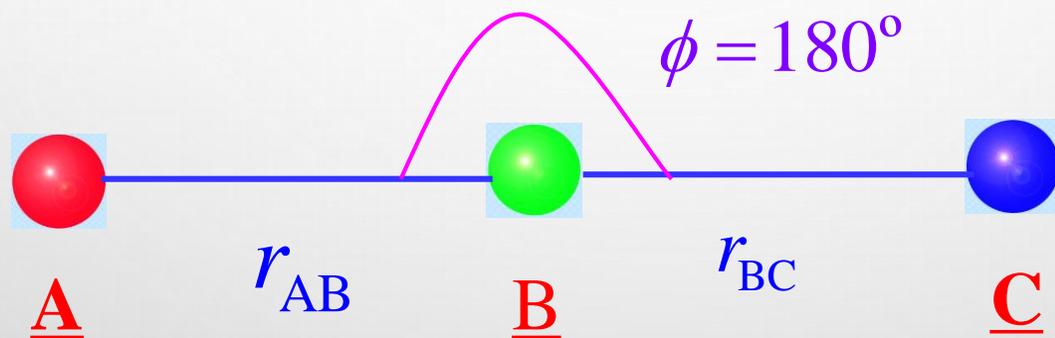


以三原子反应为例：



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**

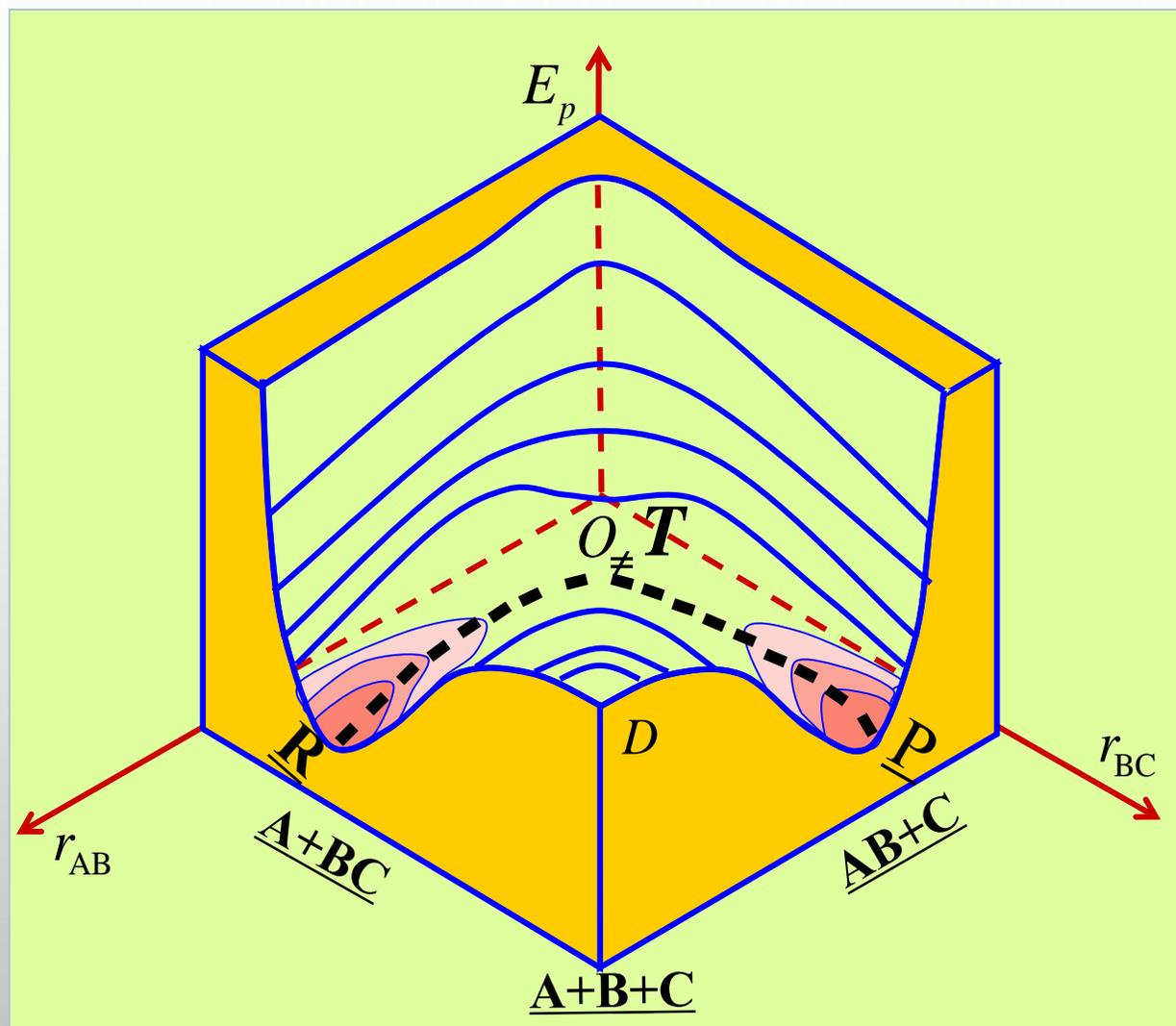
即 $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$ ，就可用三维图表示



随着核间距 r_{AB} 和 r_{BC} 的变化，势能也随之变化

这些不同点在空间构成**高低不平**的曲面，称为**势能面**。

势能面



R点

是反应物BC分子的基态。随着A原子靠近B原子，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

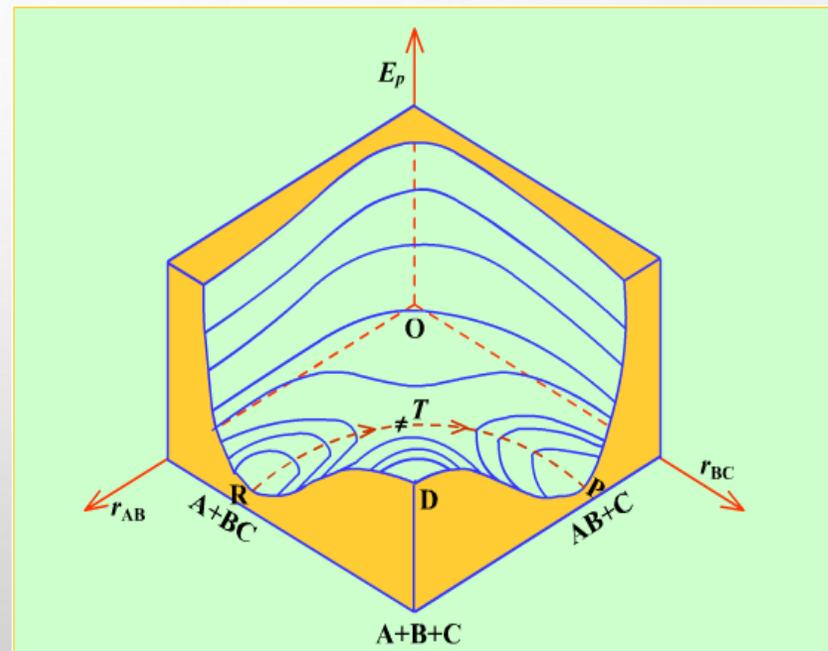
P点

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

OE_p 一侧是原子间的
相斥能，很高。



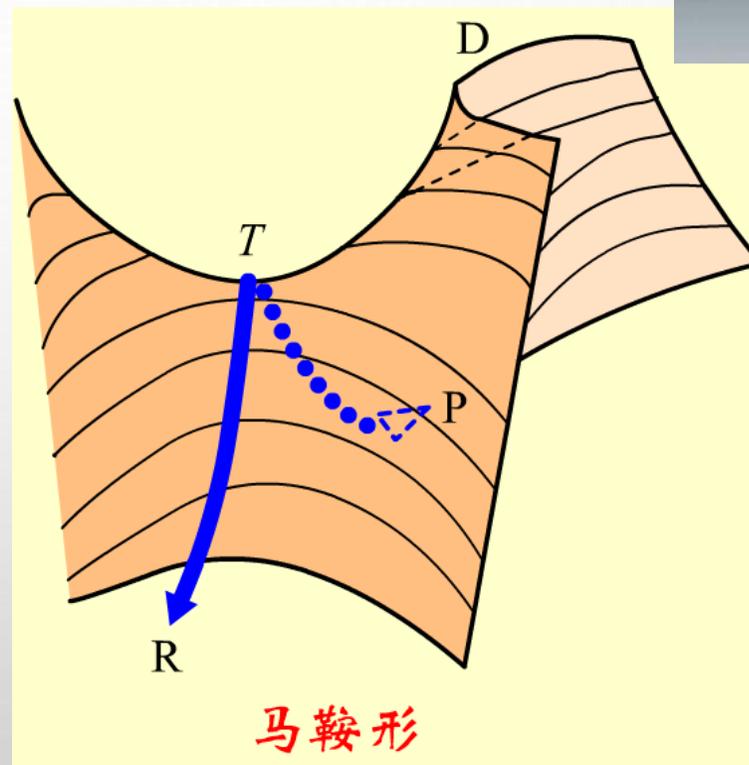
马鞍点 (saddle point)

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**

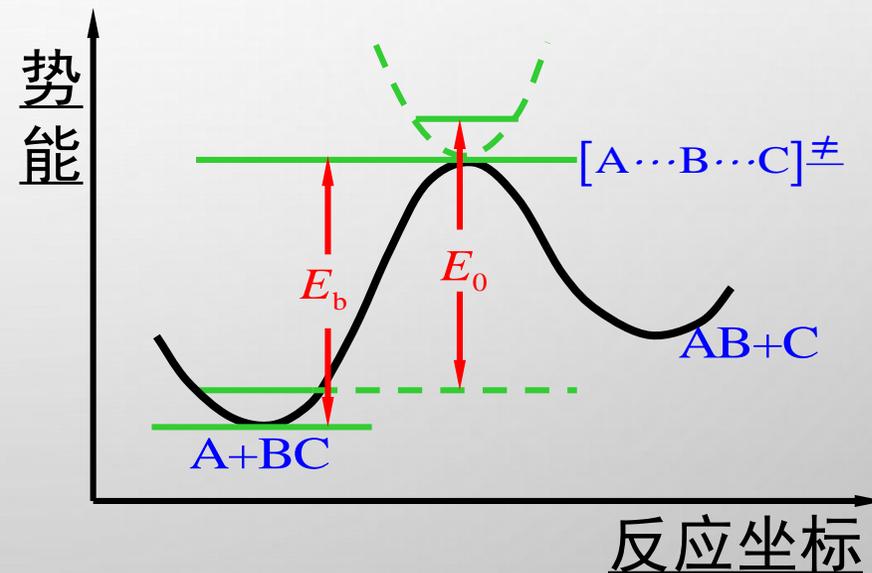


反应坐标 (REACTION COORDINATE)

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系统中各原子的相对位置。

在势能面上，反应沿着 $RT \rightarrow TP$ 的虚线进行，反应进程不同，各原子间相对位置也不同，系统的能量也不同。

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系统势能的变化
这是一条**能量最低的途径**。



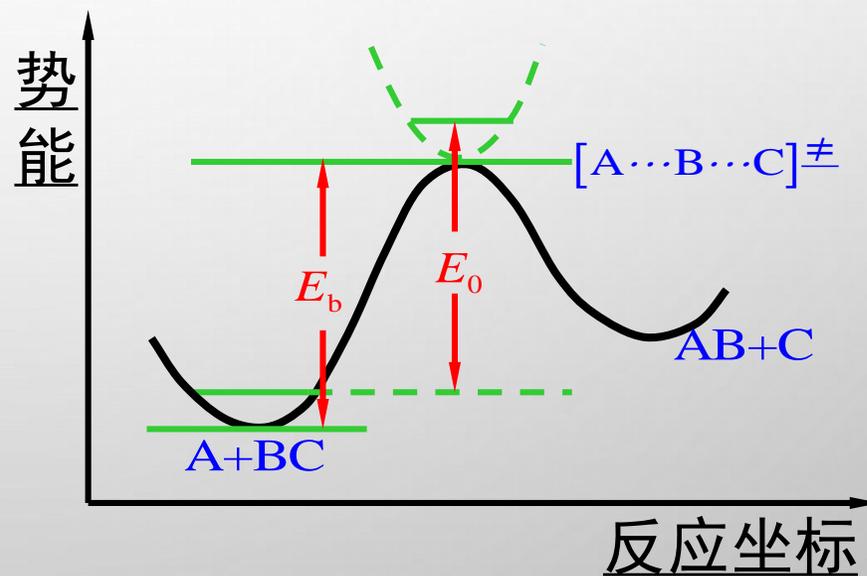
势能剖面图

沿势能面上R-T-P虚线剖面图，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。



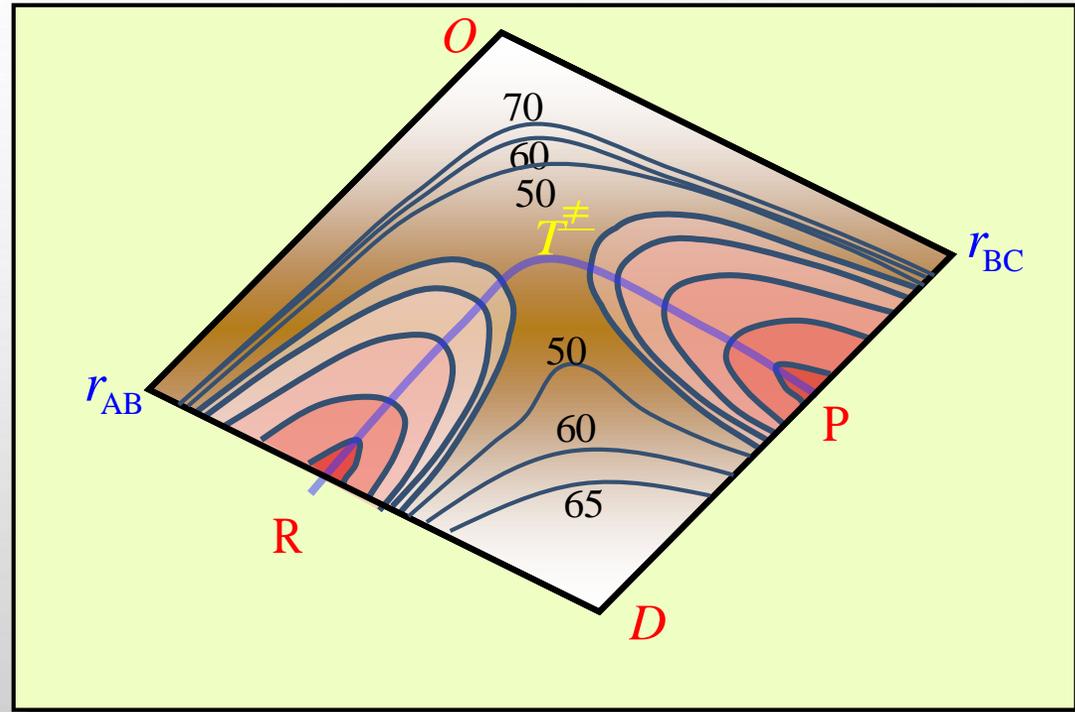
势能剖面图

势能面投影图

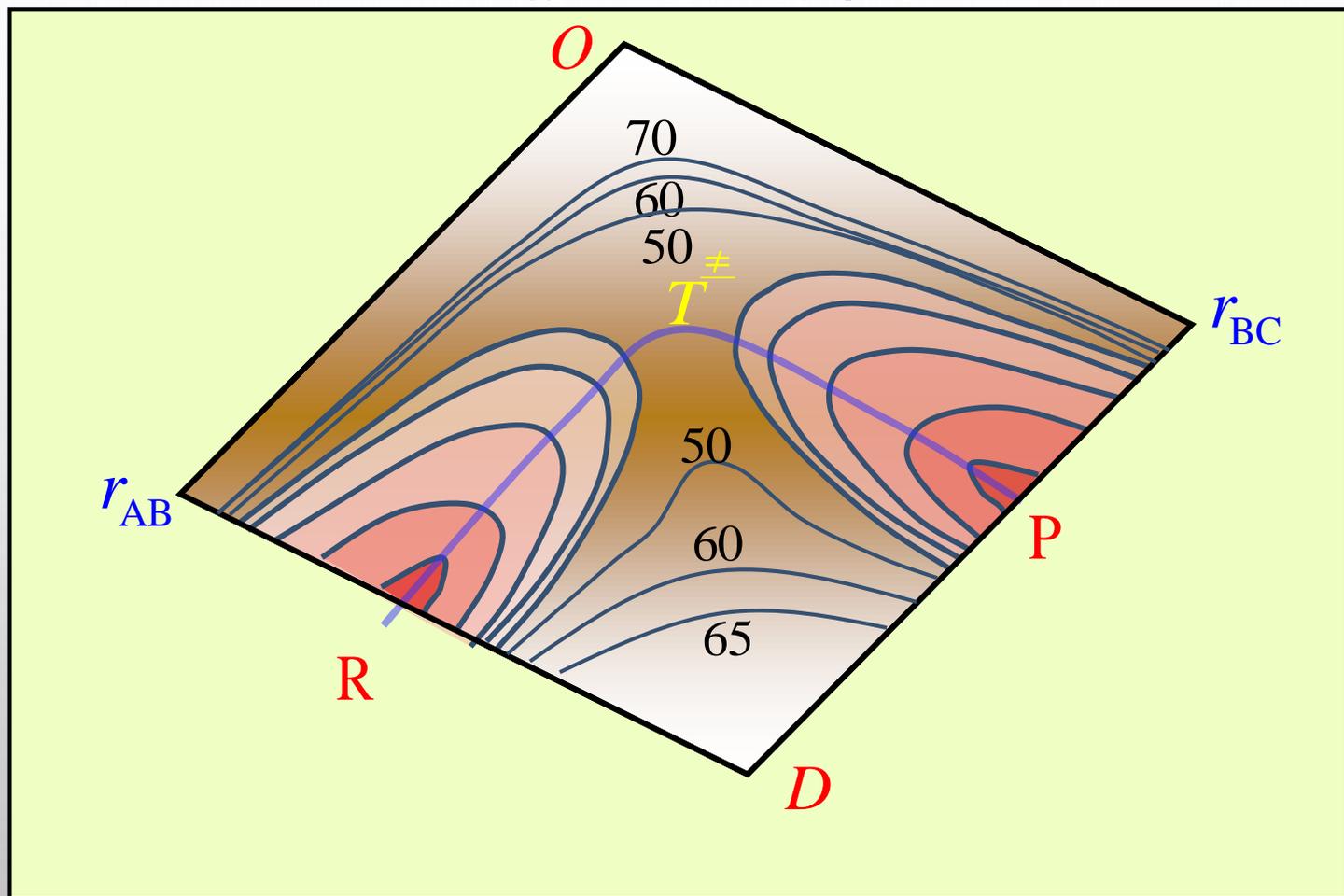
将三维势能面投影到平面上，就得到势能面的投影图。

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。



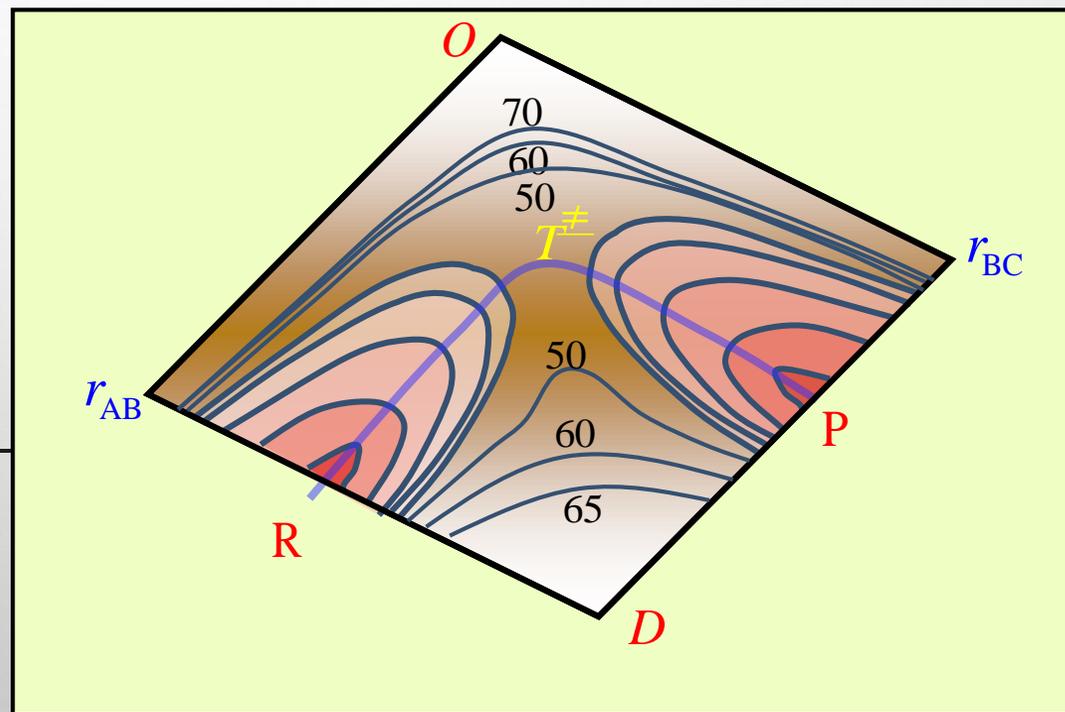
势能面投影图



____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。



由过渡态理论计算反应速率常数

过渡态理论假设：

1. 从反应物到生成物必须获得一定的能量，首先形成活化络合物；
2. 活化络合物的浓度可从它与反应物达成**热力学平衡的假设**来计算；
3. 一旦形成活化络合物，就向产物转化，这一步是反应的**速决步**。

过渡态理论的基本公式



根据速控步近似法, 该反应的速率为:

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

v 是什么? 中间态络合物 $[A\dots B\dots C]^\ddagger$ 的浓度如何确定?

$$K_c^\ddagger = \frac{[A\dots B\dots C]^\ddagger}{[A][B-C]}$$

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

$$r = v K_C^\ddagger [A][B-C] = k[A][B-C] \quad k = v K_C^\ddagger$$

??

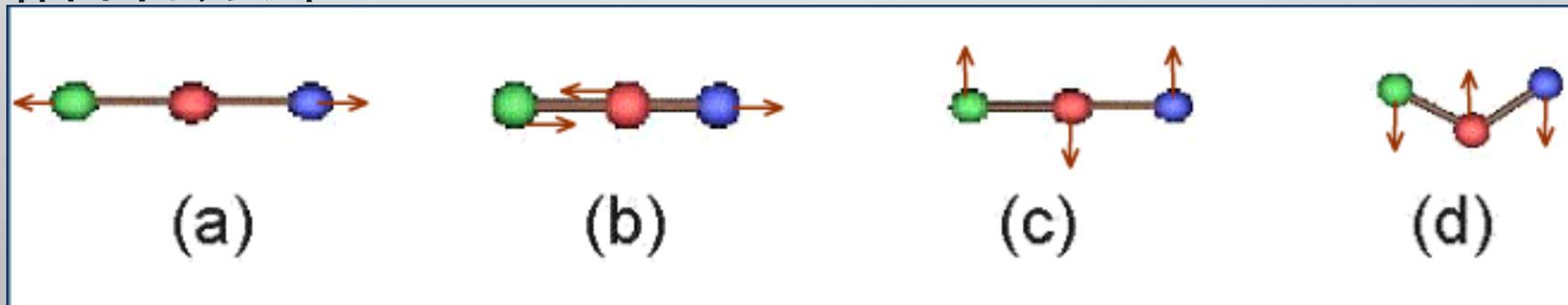
设某基元反应为 $A + B - C \longrightarrow A - B + C$



对于三原子分子的活化络合物，有3个平动自由度，2个转动自由度，这些都不会导致络合物的分解

有4个振动自由度，(c)，(d)是弯曲振动，(a)是对称伸缩振动，都不会导致络合物分解

但(b)是不对称伸缩振动，无回收力，它将导致络合物分解。



但(b)是不对称伸缩振动，无回收力，它将导致络合物分解。

振动一次，导致一个络合物分子分解，所以其不对称伸缩振动的频率 ν 就相当于络合物分解的速率常数

$$r = -\frac{d[A...B...C]^\ddagger}{dt} = \nu [A...B...C]^\ddagger$$
$$= \nu K_c^\ddagger [A][B-C]$$

因为 $r = k [A][B-C]$

所以速率常数为 $k = \nu K_c^\ddagger$ 如何得到 K_c^\ddagger ?

(1) 根据统计热力学在化学平衡中的应用, 可以计算平衡常数, 从而计算速率常数. (了解)

对于一般基元反应, 速率常数的计算式为

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger}}{\prod_B f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$K_c^{\ddagger} = \frac{f^{\ddagger}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

所以: $\nu = \frac{k_B T}{h}$

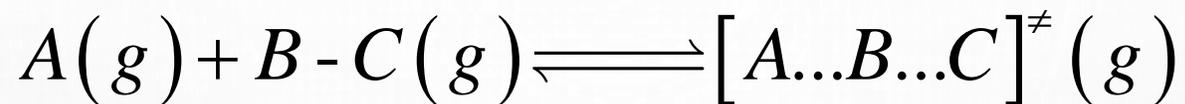
k_B 是Bolzman常数; h 是Planck常数; ν 在定温下有定值; 10^{13} s^{-1}

(2) 用热力学方法计算速率常数



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

设有双原子气相反应



$$K_c^{\ddagger} = \frac{[A...B...C]^{\ddagger}}{[A][B-C]}$$

标准平衡常数:
$$K_c^{\ominus} = \frac{[A...B...C]^{\ddagger} / c^{\ominus}}{\frac{[A]}{c^{\ominus}} \cdot \frac{[BC]}{c^{\ominus}}} = K_c^{\ddagger} (c^{\ominus})^{2-1}$$

推广到一般反应（假设活化络合物只有一种，且计量系数为1）， n 为所有反应物的计量系数之和。

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

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

$$\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus (c^\ominus) = -RT \ln [K_c^\ddagger (c^\ominus)^{n-1}]$$

$$K_c^\ddagger = (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus (c^\ominus)}{RT}\right)$$

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

$$\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - T \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$$

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

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

该公式适用于任何形式的基元反应。

若用压力表示，标准态是100 kPa，速率常数为

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^\ominus}{RT}\right)^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus(p^\ominus)}{RT}\right) \\ &= \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^\ominus}{RT}\right)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(p^\ominus)}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus(p^\ominus)}{RT}\right) \end{aligned}$$

注意：

$$\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus(c^\ominus) \neq \Delta_r^\ddagger G_m^\ominus(p^\ominus) \quad \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^\ominus) \neq \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(p^\ominus)$$

但速率常数 k 值是相同的。

在热力学数据表上查到的都是压力是100 kPa时的数值。

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

$\frac{k_B T}{h}$ 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 $\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus, \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus, \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 即可计算基元反应的速率系数。

可以解释为何有些反应活化焓很大，但是反应速率却很快，因为活化熵也很大。

活化络合物的活化能 E_a 和指前因子 A 与诸热力学函数之间的关系

总结: E_c ; E_0 ; E_b 和 $\Delta_r^\ddagger H_m^\theta$

物理意义不同; 数值有联系; 通过实验活化能 E_a 或光谱数据联系.

E_c 来自碰撞理论;是有效碰撞时,其相对平动能在连心线上的分量所必需超过的一个临界值,称为阈能,与温度无关.

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

E_0 来自过渡态理论;是活化络合物的零点能与反应物的零点能之间的差值. $E_0 = E_a - mRT$ (m 为与温度 T 有关的值, 反应确定了, m 值也确定)

E_0 与活化能 E_a 的关系:

将统计热力学方法计算活化络合物平衡常数的公式

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^\ddagger}{\prod_B f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

代入活化能 E_a 的定义式: $E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$

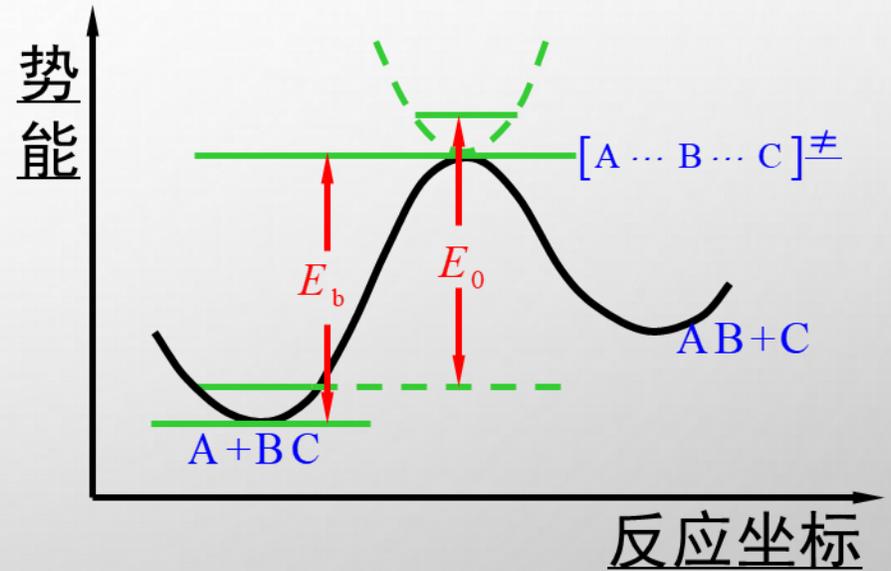
得: $E_a = E_0 + mRT$

式中 m 包含了 $k_B T/h$ 常数及配分函数项中所有与温度 T 有关的因子, 对确定反应, m 有定值。

活化络合物的活化能 E_a 和指前因子 A 与诸热力学函数之间的关系

E_b : 来自过渡态理论; 是反应物形成活化络合物时所必需翻越的势能垒高度。

$$E_0 = E_b + \left\{ \frac{1}{2} h\nu_0^\ddagger - \frac{1}{2} h\nu_0 (\text{反应物}) \right\} L$$



势能剖面图

$\Delta_r^\ddagger H_m^\theta$ 生成活化络合物的标准摩尔焓变

$\Delta_r^\ddagger H_m^\theta$ 与活化能 E_a 的关系

将式 $k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger$ 代入活化能定义式: $E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left\{ \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_V \right\}$$

$$E_a = RT^2 \left\{ \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_V \right\}$$

根据化学平衡中的van't Hoff 公式

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus}{RT^2}$$

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

对于凝聚相反应 $\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus \approx \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$

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

对于气相反应 $\Delta(pV)_m = \sum_B \nu_B^\ddagger RT$

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

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

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

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

过渡态理论的优缺点

过渡态理论一方面与物质的结构相联系，一方面与热力学建立了关系。不需要校正因子。

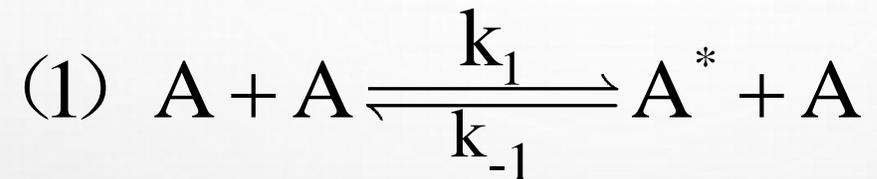
优点：

1. 形象地描绘了基元反应进展的过程；
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常数；
3. 对Arrhenius经验式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。

缺点： 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；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。

§ 12.3 单分子反应理论

1922年 Lindemann (林德曼) 对单分子气体反应提出的历程为: $A \longrightarrow P$



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Lindemann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**。

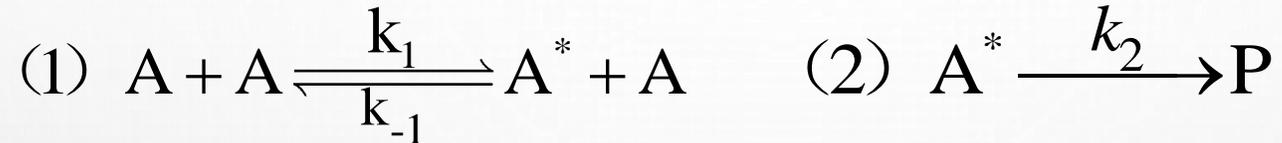
在时滞中，活化分子可能通过碰撞而失活，也可能把所得能量进行内部传递，把能量集中到要破裂的键上面，然后解离为产物。

对多分子的复杂反应，需要的时间要长一点。

Lindemann提出的单分子反应理论就是**碰撞理论**加上**时滞假设**，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Lindemann机理推导速率方程：



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

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

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

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

单分子反应的级数

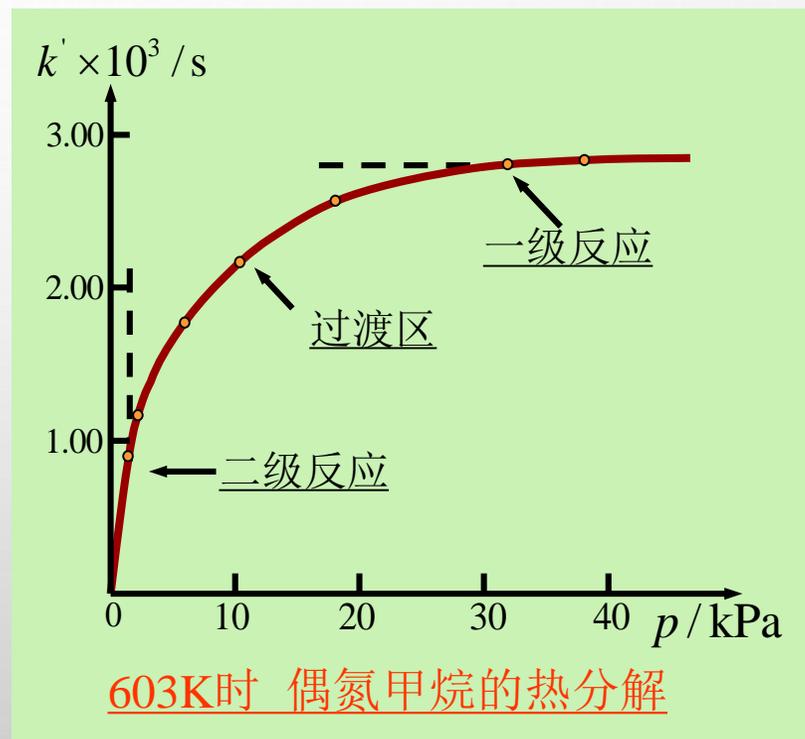
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2}$$

低压时 $k_{-1} [A] \ll k_2$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad \text{二级反应}$$

高压时 $k_{-1} [A] \gg k_2$

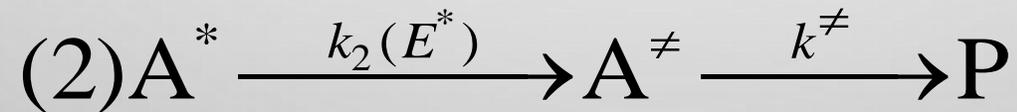
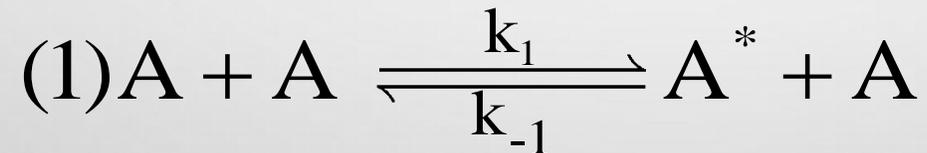
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \quad \text{一级反应}$$



RRKM理论

20世纪50年代，Marcus把30年代由RRK（Rice-Ramsperger-Kassel）提出的单分子反应理论与过渡态理论结合，对Lindemann的单分子理论加以修正，提出了RRKM理论。

该理论提出的反应机理为：



RRKM理论的核心是计算 k_2 的值

他们认为 k_2 是 E^* 的函数

A^* 所获得的能量 E^* 越大，反应速率也越大

$$\text{当 } E^* < E_b \quad k_2 = 0$$

$$\text{当 } E^* > E_b \quad k_2 = k_2(E^*)$$

当反应 (2) 达稳定时

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = k_2(E^*)[A^*] - k^\ddagger[A^\ddagger] = 0$$

$$k_2(E^*) = \frac{k^\ddagger[A^\ddagger]}{[A^*]}$$

问题：

- 过渡态理论能否完全从理论上计算反应速率的大小？
- 什么情况下活化焓等于实验活化能 (E_a)？
- 过渡态理论给予实验活化能什么样的物理意义？
- 过渡态理论给予指前因子什么样的物理意义？
- 为什么有的反应活化焓很大，却能以较快的速率进行反应？
- 能否用林德曼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？

* § 12.4 分子反应动力学简介 (了解)

研究分子反应的实验方法

分子碰撞与态-态反应

直接反应碰撞和形成络合物的碰撞

§ 12.4 分子反应动力学简介

分子反应动力学是从微观的角度研究反应分子在**一次碰撞**行为中的性质。

这种研究起始于二十世纪三十年代，由Eyling, Polanyi 等人开始。但真正发展是在六十年代，随着新的实验技术和计算机的发展，才取得了一系列可靠的实验资料。

D.R.Herschbach和美籍华裔科学家**李远哲**在该领域做出了杰出的贡献，因而分享了1986年诺贝尔化学奖。

分子动力学主要研究：

(1) 分子的一次碰撞行为及能量交换过程

(2) 反应概率与碰撞角度和相对平动能的关系

(3) 产物分子所处的各种平动、转动和振动状态

(4) 如何用量子力学和统计力学计算速率常数

§ 12.5 在溶液中进行反应

溶剂对反应速率的影响——笼效应

原盐效应

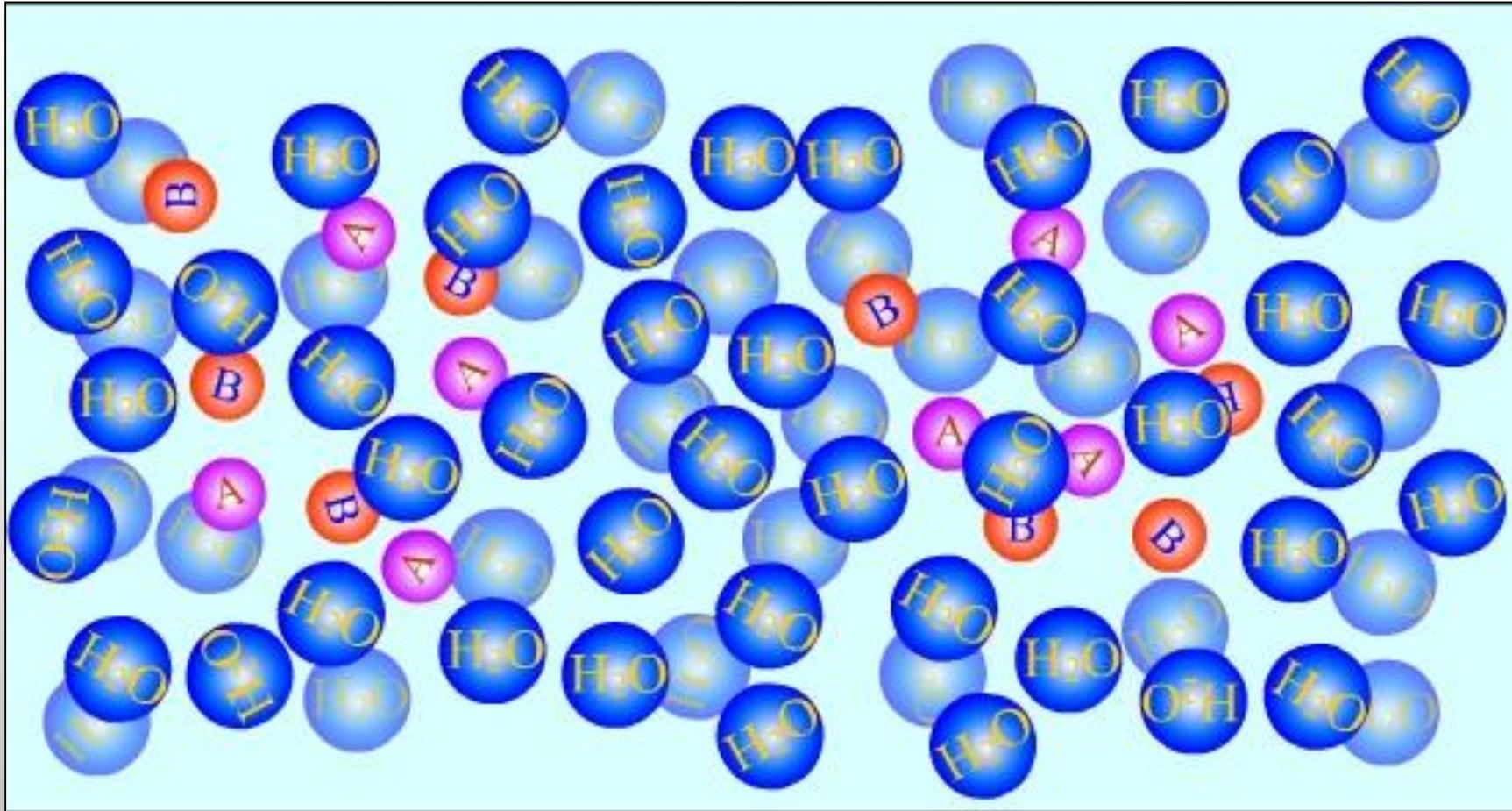
*由扩散控制的反应

溶剂对反应速率的影响——笼效应

在溶液反应中，溶剂是大量的，溶剂分子环绕在反应物分子周围，好像一个笼把反应物围在中间，使同一笼中的反应物分子进行多次碰撞，其碰撞频率并不低于气相反应中的碰撞频率，因而发生反应的机会也较多，这种现象称为**笼效应**。

对有效碰撞分数较小的反应，笼效应对其反应影响不大；对自由基等活化能很小的反应，一次碰撞就有可能反应，则笼效应会使这种反应速率变慢，分子的扩散速度起了速决步的作用。

笼效应示意图



一次遭遇 (ONE ENCOUNTER)

反应物分子处在某一个溶剂笼中，发生连续重复的碰撞，称为一次遭遇，直至反应物分子挤出溶剂笼，扩散到另一个溶剂笼中。

在一次遭遇中，反应物分子有可能发生反应，也有可能不发生反应。

每次遭遇在笼中停留的时间约为 $10^{-12}\text{s} \sim 10^{-11}\text{s}$

一次遭遇中进行约100~1000次碰撞，频率与气相反应近似。

溶剂对反应速率的影响

溶剂对反应速率的影响是十分复杂的，主要有：

(1) 溶剂介电常数的影响 介电常数大的溶剂会降低离子间的引力，不利于离子间的化合反应。

(2) 溶剂极性的影响 如果生成物的极性比反应物大，极性溶剂能加快反应速率，反之亦然。

(3) 溶剂化的影响 反应物分子与溶剂分子形成的化合物较稳定，会降低反应速率；若溶剂能使活化络合物的能量降低，从而降低了活化能，能使反应加快。

(4) 离子强度的影响 离子强度会影响有离子参加的反应速率，会使速率变大或变小，这就是原盐效应。

原盐效应

稀溶液中，离子强度对反应速率的影响称为原盐效应。

例如有反应：



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

$$K_a^{\ddagger} = \frac{a^{\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{c^{\ddagger} / c^{\ominus}}{\frac{c_A}{c^{\ominus}} \frac{c_B}{c^{\ominus}}} \cdot \frac{\gamma^{\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} = K_c^{\ddagger} \cdot (c^{\ominus})^{n-1} \frac{\gamma^{\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \quad K_a^\ddagger = K_c^\ddagger \cdot (c^\ominus)^{n-1} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} K_a^\ddagger \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

取对数并整理得：

$$\lg \frac{k}{k_0} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^\ddagger$$

因为 $\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$

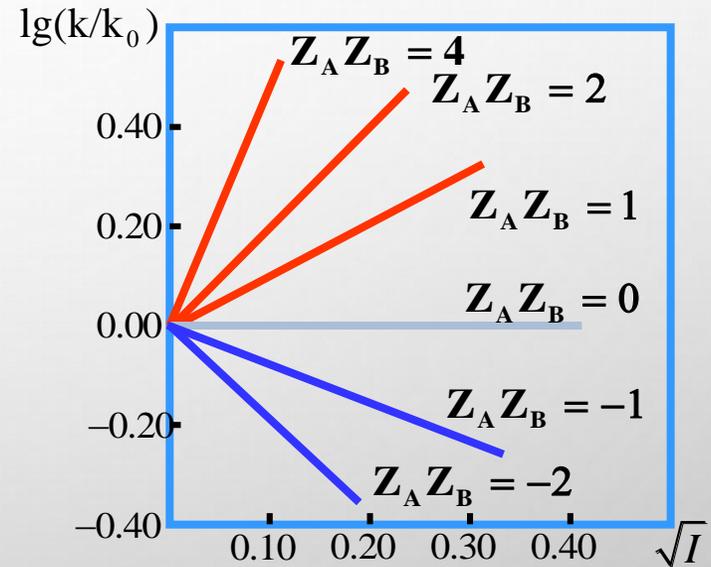
代入上式得

$$\lg \frac{k}{k_0} = -A \left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right] \sqrt{I} = 2z_A z_B A \sqrt{I}$$

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A \sqrt{I}$$

k_0 和 k 分别为无电解质和有电解质时的速率常数。

- (1) $z_A z_B > 0$, 离子强度增大, k 增大, 正原盐效应
- (2) $z_A z_B < 0$, 离子强度增大, k 下降, 负原盐效应
- (3) $z_A z_B = 0$, 离子强度不影响 k 值, 无原盐效应。



§ 12.7 光化学反应

光化学反应与与热化学反应的区别（掌握）

光化学反应的初级过程和次级过程（掌握）

光化学最基本的定律（掌握）

量子产率（掌握）

分子中的能态——Jablonski 图（了解）

光化学反应动力学（掌握）

光化学平衡和热化学平衡（掌握）

感光反应、化学发光（了解）

光化学反应与热化学反应的区别

光的波长与能量



$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$$

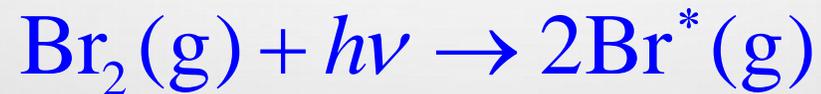
$$u = Lh\nu$$

一摩尔光量子能量称为一个“Einstein”。波长越短，能量越高。紫外、可见光能引发化学反应。

由于吸收光量子而引起的化学反应称为光化学反应。

光化学反应的初级过程和次级过程

光化学反应是从反应物吸收光子开始的，此过程称为光化反应的初级过程，它使反应物的分子或原子中的电子能态由基态跃迁到较高能量的激发态，如



初级过程的产物还可以进行一系列的次级过程，如发生光猝灭、放出荧光或磷光等，再跃迁回到基态使次级反应停止。

光化学最基本定律

1. 光化学第一定律

只有被分子吸收的光才能引发光化学反应。

该定律在1818年由Grotthus和Draper提出，故又称为Grotthus-Draper定律。

2. 光化学第二定律

在初级过程中，一个被吸收的光子只活化一个分子。该定律在1908~1912年由Stark和Einstein提出，故又称为 Stark-Einsten定律。

光化学最基本定律

3.Lambert-Beer定律

平行的单色光通过浓度为 c ，长度为 d 的均匀介质时，未被吸收的透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之间的关系为

$$I_t = I_0 \exp(-\kappa dc)$$

κ 是摩尔吸收系数，与入射光的波长、温度和溶剂等性质有关。

量子产率 (quantum efficiency)—衡量光化学反应的效率



$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{反应物分子消失数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{反应消失的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}}$$

$$\Phi' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{产物分子生成数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}}$$

这两个数值很可能不等



$$\Phi = 2, \quad \Phi' = 1$$

当 $\Phi > 1$ ，是由于初级过程活化了一个分子，而次级过程中又使若干反应物发生反应。

如： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 的反应，1个光子引发了一个链反应，量子效率可达 10^6 。

当 $\Phi < 1$ ，是由于初级过程被光子活化的分子，尚未来得及反应便发生了分子内或分子间的传能过程而失去活性。

动力学中常用的量子产率定义为 $\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{r}{I_a}$

式中 r 为反应速率，用实验测量， I_a 为吸收光速率，用**露光计** (p278)测量。

*分子中的能态——Jablonski 图(了解)

分子激发时多重性 M 的定义为: $M = 2s + 1$

式中 s 为电子的总自旋量子数, M 则表示分子中电子的总自旋角动量在 Z 轴方向的可能值。

$s = 0, M = 1$ 在 Z 轴方向只有一个分量

称为单重态或单线态, 即 S 态

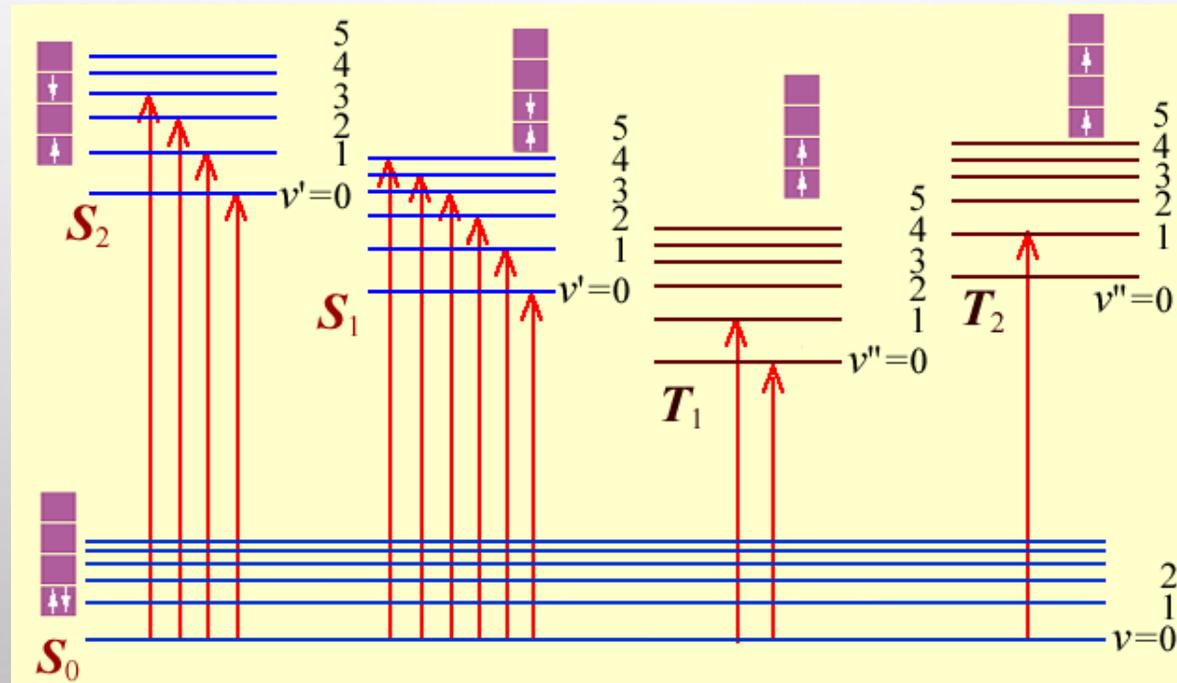
$s = 1, M = 3$ 在 Z 轴方向有3个分量

称为三重态或多线态, 即 T 态

T 态的能量总是低于相同激发态的 S 态能量

Jablonski (雅布伦斯基)图

分子吸收光子后各种光物理过程可用Jablonski图表示。当分子得到能量后，可能激发到各种 S 和 T 态，到 S 态的电子多于到 T 态的电子。



激发态电子能量衰减有多种方式：

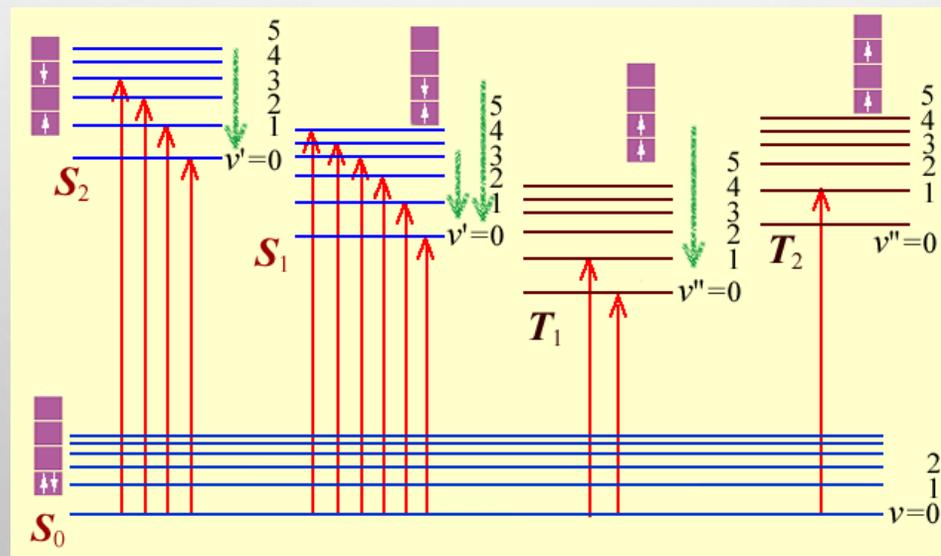
分子吸收光子得到能量后，可能激发到各种 S 和 T 态，到 S 态的电子多于到 T 态的电子。

1. 振动弛豫 (vibration relaxation)
2. 内部转变 (internal conversion)
3. 系间窜跃 (intersystem crossing)
4. 荧光 (fluorescence)
5. 磷光 (phosphorescence)

激发态电子能量衰减有多种方式：

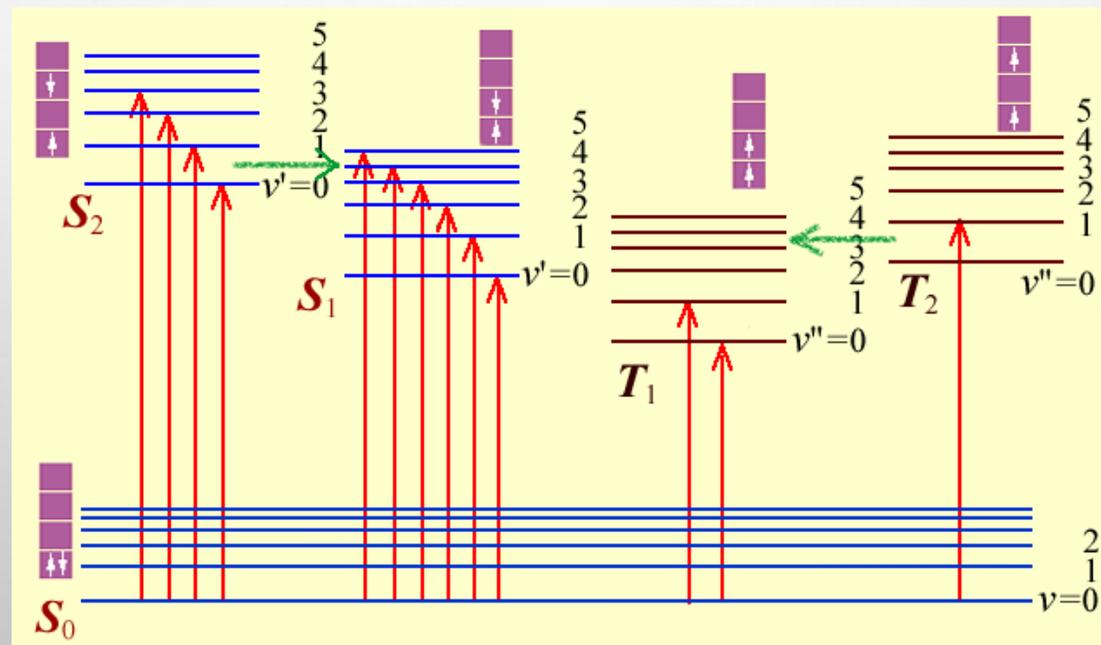
1. 振动弛豫 (vibration relaxation)

在同一电子能级中，处于较高振动能级的电子将能量变为平动能或快速传递给介质，自己迅速降到能量较低的振动能级，这过程只需几次分子碰撞即可完成，称为振动弛豫。如图中垂直向下箭头所示。



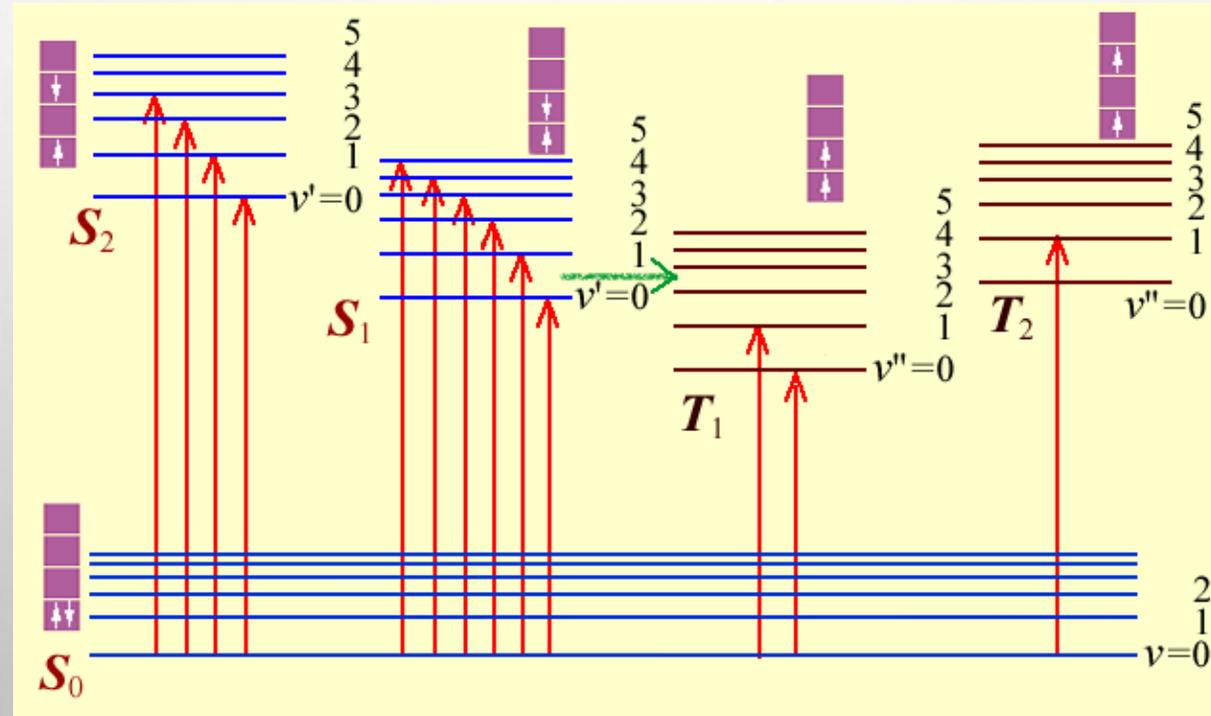
2. 内部转变 (internal conversion)

在相同的重态中，电子从某一能级的低能态按水平方向窜到下一能级的高能级，这过程中能态未变，如图中水平箭头所示。



3. 系间窜跃 (intersystem crossing)

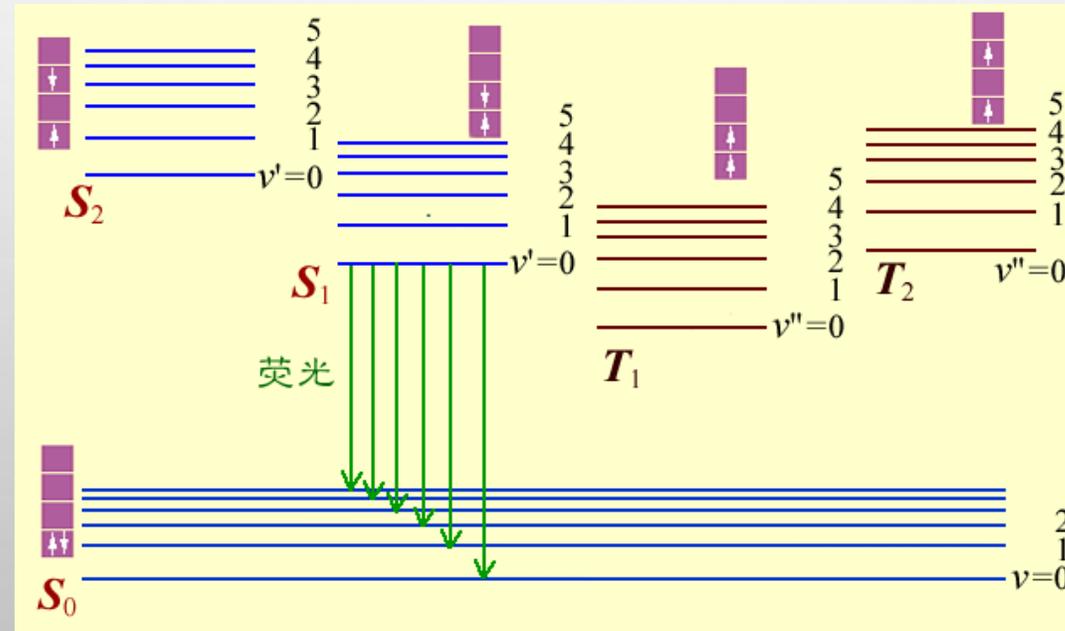
电子从某一重态等能地窜到另一重态，如从 S_1 态窜到 T_1 态，这过程重态改变了，而能态未变，如水平箭头所示。



4. 荧光 (fluorescence)

当激发态分子从激发单重态 S_1 态的某个能级跃迁到 S_0 态并发射出一定波长的辐射，这称之为荧光。

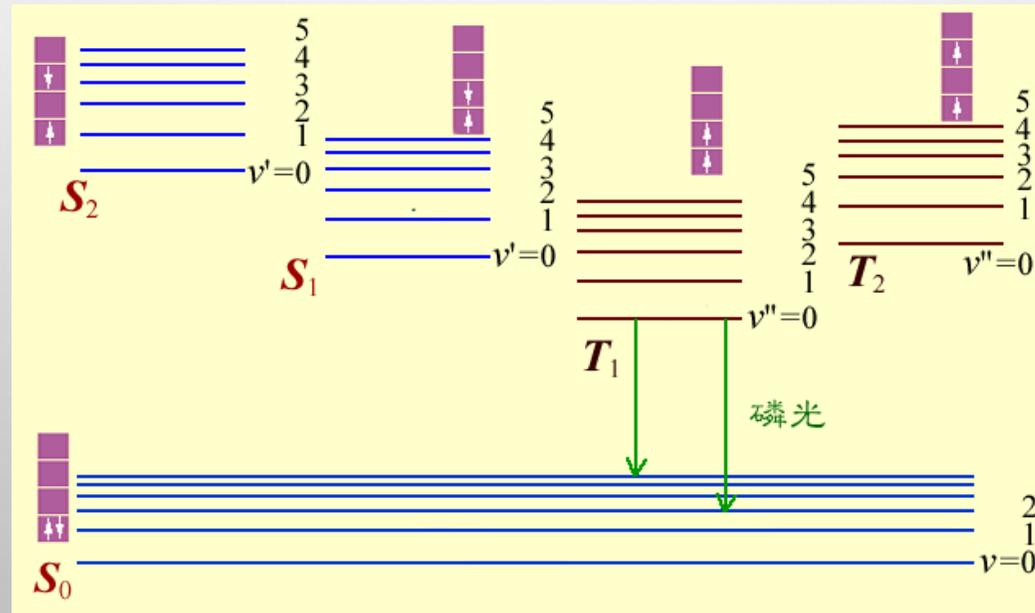
荧光寿命很短，约 10^{-9} - 10^{-6} s，入射光停止，荧光也立即停止。



5. 磷光 (phosphorescence)

当激发态分子从三重态 T_1 跃迁到 S_0 态时所放出的辐射称为磷光，这种跃迁重度发生了改变。

磷光寿命稍长，约 10^{-4} - 10^{-2} 秒。由于从 S_0 到 T_1 态的激发是禁阻的，所以，处于 T_1 态的激发分子较少，磷光较弱。



荧光与磷光的异同点

(1) 相同点:

1. 都是电子从激发态跃迁到基态时放出的辐射，波长一般都不同于入射光的波长。
2. 温度均低于白灼光，一般在800 K以下，故称为**化学冷光**。

(2) 不同点:

1. 跃迁时重度不同 荧光: $S_1 \rightarrow S_0$ 重度未变;
 磷光: $T_1 \rightarrow S_0$ 重度改变。

2. 辐射强度不同

荧光: 强度较大, 因从 $S_0 \rightarrow S_1$ 是自旋允许的, 处于 S_1 , S_2 态电子多, 因而荧光亦强。

磷光: 很弱, 因为 $S_0 \rightarrow T_1$ 是自旋禁阻的, 处于 T_1 态电子少。

3. 寿命不同

荧光: $10^{-9} \sim 10^{-6}$ s, 寿命短。

磷光: $10^{-4} \sim 10^{-2}$ s, 寿命稍长。