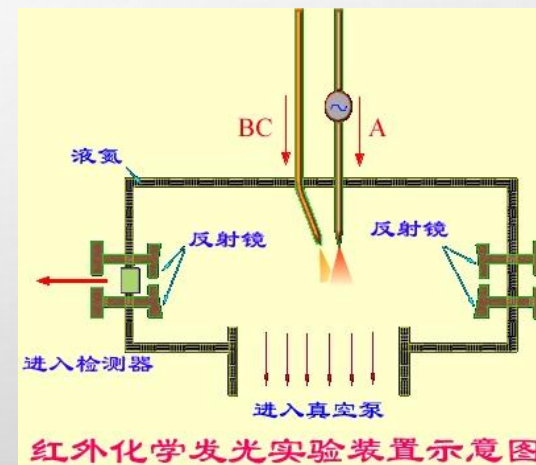
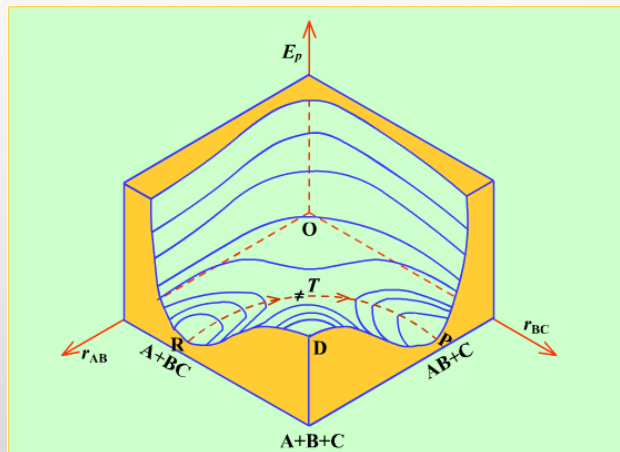
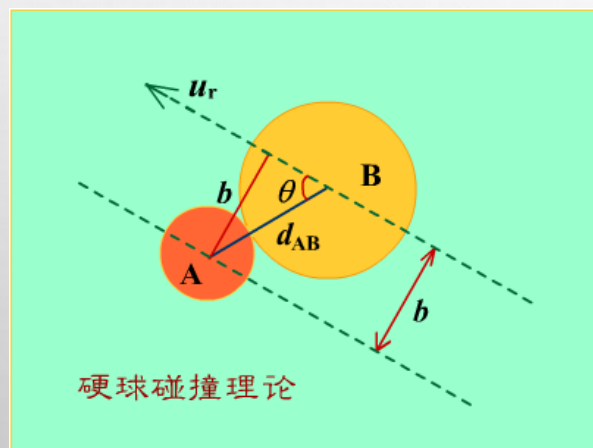


化学动力学基础(二)



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

§ 12.1 碰撞理论

双分子的互碰频率和速率常数的推导

*硬球碰撞模型——碰撞截面与反应阈能

*反应阈能与实验活化能的关系

概率因子

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，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**速率常数的计算公式**。

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。

说明：速率理论都是针对**基元反应**的理论。

要求：

掌握科学研究方法：

建立微观模型→理论要点→解决问题→导出速率与速率系数计算公式→总结理论的优缺点。

§ 12.1 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。

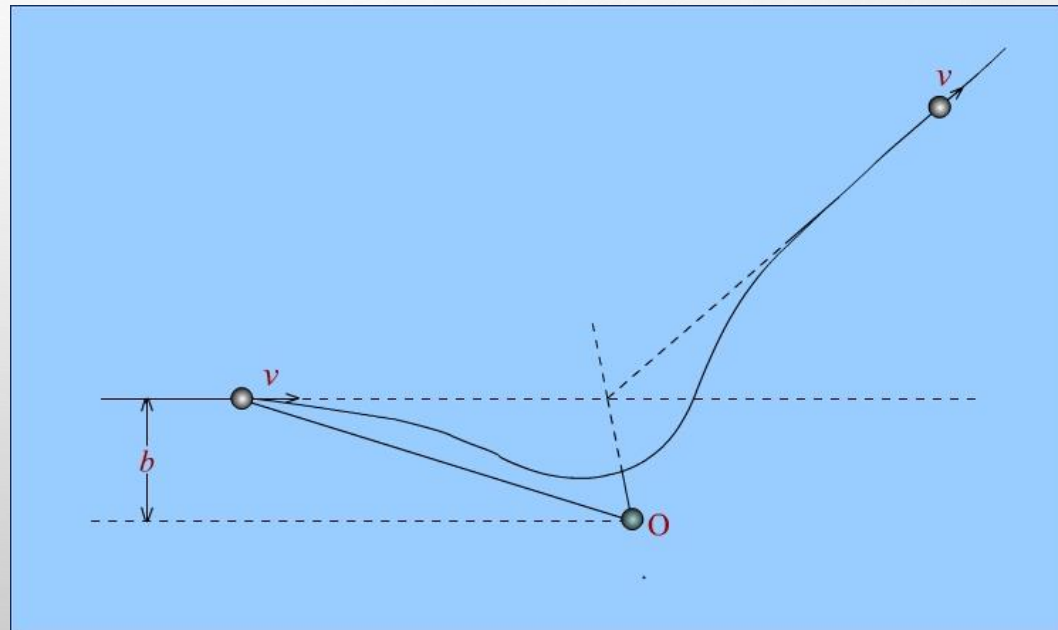
碰撞理论要点

- (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**。

介绍几个概念：1、两个分子的一次碰撞过程

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。

粒子在质心系统中的碰撞轨线可用示意图表示为：

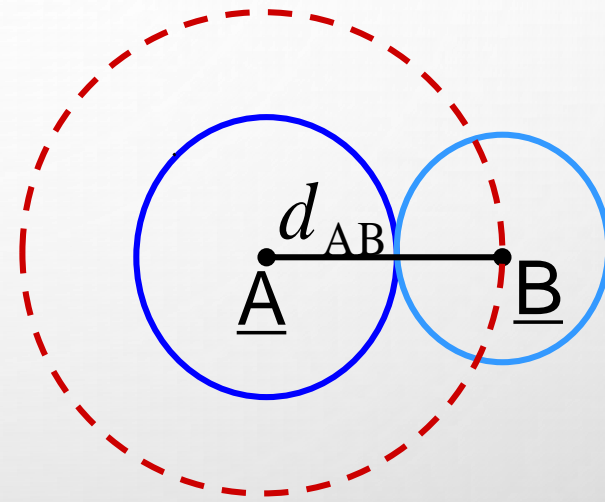


2、有效碰撞直径和碰撞截面

运动着的A分子和B分子，如果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

3、A与B分子互碰频率

对一个A分子，假设 (1) A是半径为 d_{AB} 的球，则与之碰撞的B分子均为几何点。 (2) A运动速度为 v_r ，则与之碰撞的B分子均为静止。

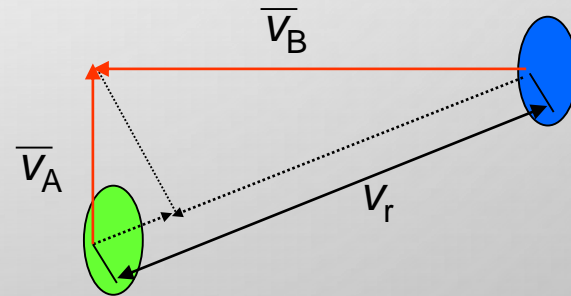
则这个A分子在1s内运动所扫过的空间体积为 $\pi d_{AB}^2 v_r$ ，在1s内它与B分子碰撞($N_B \pi d_{AB}^2 v_r$)次。其中 N_B ：B分子浓度， m^{-3}

$$\therefore Z_{AB} = N_A N_B \pi d_{AB}^2 v_r$$

$v_r=?$ 情况复杂

$$\begin{aligned} \therefore v_r &= \sqrt{\overline{v_A}^2 + \overline{v_B}^2} \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A} + \frac{8kT}{\pi m_B}} \end{aligned}$$

平均以 90° 碰撞



3、A与B分子互碰频率

将A和B分子看作硬球，根据气体分子运动理论，它们以一定角度相碰。（相当于B静止，所有A分子以有效碰撞直径为半径作相对运动，期间遇到的所有B分子数）

相对速度为：

$$u_r = [u_A^2 + u_B^2]^{1/2}$$

$$u_A = \left(\frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$

$$u_B = \left(\frac{8RT}{\pi M_B}\right)^{1/2}$$

互碰频率为：

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

或 $Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} [A][B]$

式中 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

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

4、两个A分子的互碰频率

当系统中只有一种A分子，两个A分子互碰的相对速度为：
$$u_r = \left(2 \times \frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$

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：

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

速率常数的推导

反应速率等于单位时间、单位体积内发生的有效碰撞数。

设有反应 $A + B \rightarrow P$

若每次碰撞都能起反应，则反应速率为

$$-\frac{dn_A}{dt} = Z_{AB}$$

改用物质的浓度表示

$$dn_A = dc_A \cdot L$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{L} = \frac{Z_{AB}}{L} = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} c_A c_B$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$$

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

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

这就是根据简单碰撞理论导出的
速率常数计算式

在常温常压下，碰撞频率约为 $10^{35} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

由于不是每次碰撞都能发生反应，所以要乘以**有效碰撞分数** $q = N^*/N$ (**有效碰撞数占总碰撞数的分数**)

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的碰撞才称为**有效碰撞**。

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} \cdot q$$

$$q = e^{-\frac{E_C}{RT}}$$

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} \cdot e^{-\frac{E_C}{RT}}$$

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

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

对照Arrhenius公式

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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

温度不太高时， $E_c = E_a$

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

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。

*硬球碰撞模型——碰撞截面与反应阈能

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

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

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

两个分子在空间整体运动的动能 ε_g 对化学反应没有贡献

而相对动能 ε_r 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。

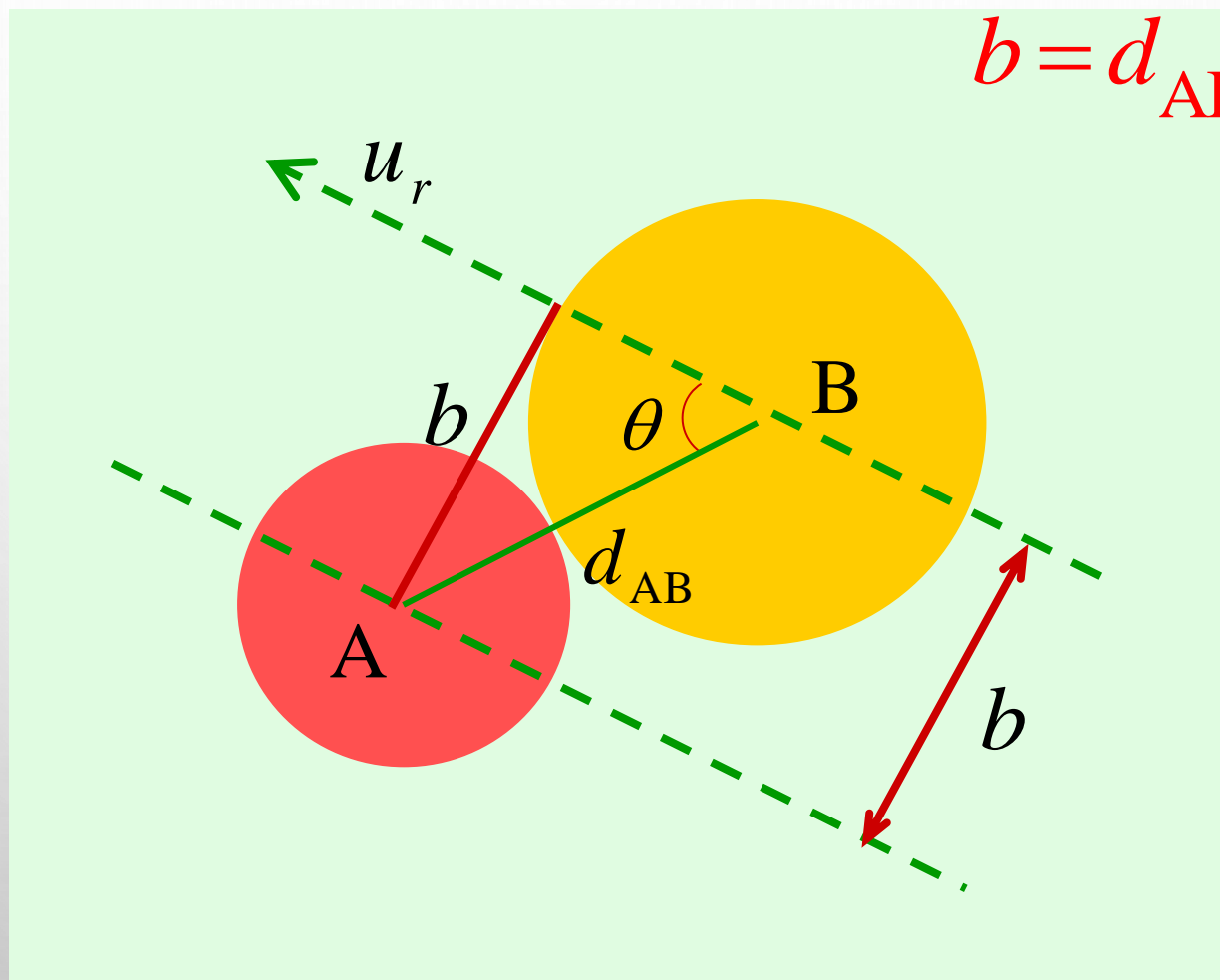
碰撞参数

描述粒子碰撞激烈的程度的物理量，用字母 b 表示。

设具有相对速度为 u_r 的B分子与A分子碰撞

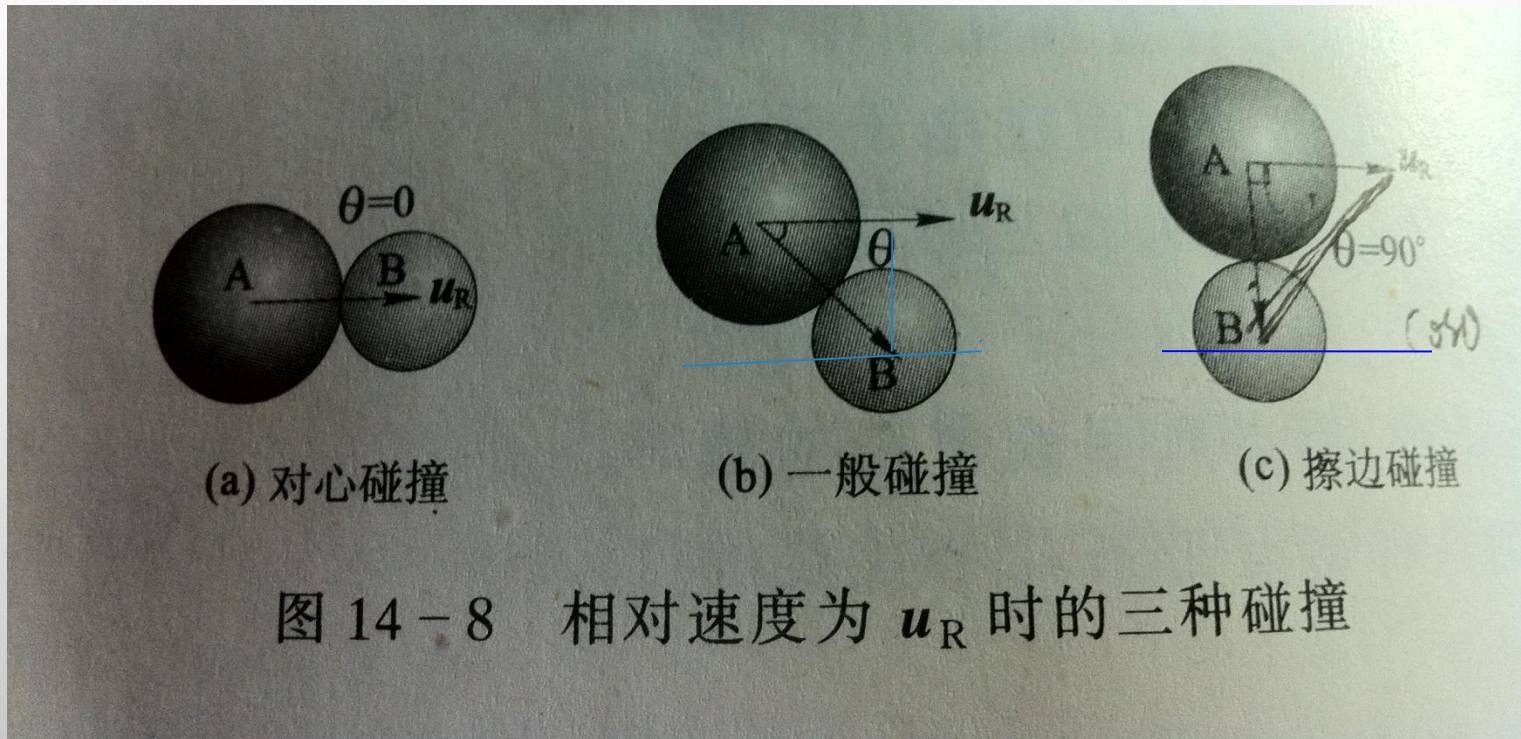
在硬球碰撞示意图上，A和B两个球的碰撞直径 d_{AB} 与相对速度 u_r 之间的夹角为 θ

硬球碰撞模型示意图



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

碰撞类型示意图



$$b = 0$$

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

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

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：

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

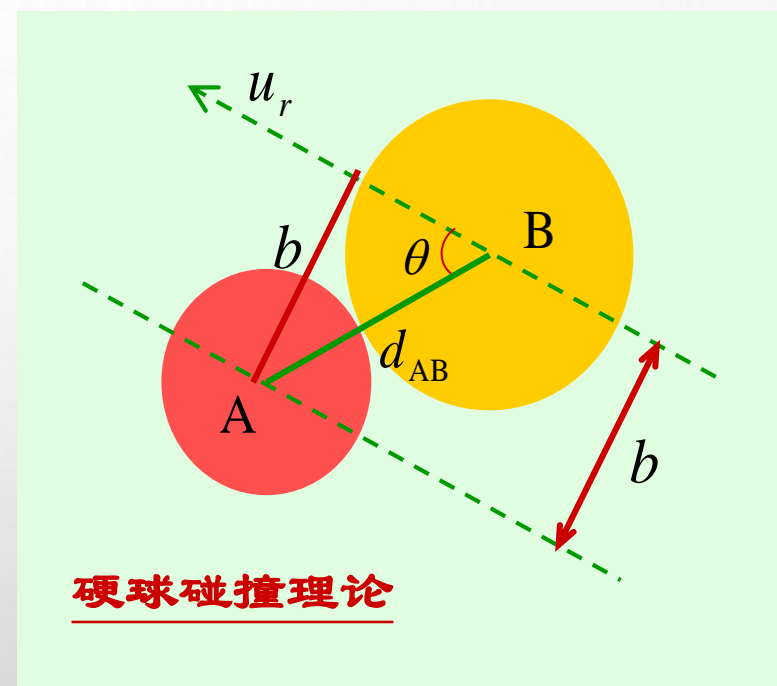
b 值愈小，碰撞愈激烈

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

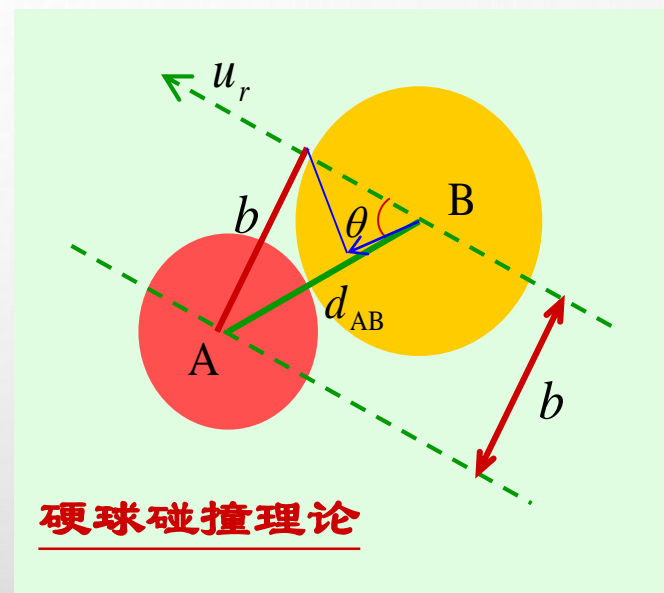
$$\sigma_c = \int_0^{b_{\max}} 2\pi b db = \pi b_{\max}^2 = \pi d_{AB}^2$$

分子碰撞的相对平动能为 $\epsilon_r = \frac{1}{2} \mu u_r^2$

相对平动能在连心线上的分量 ϵ_r'

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

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



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

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

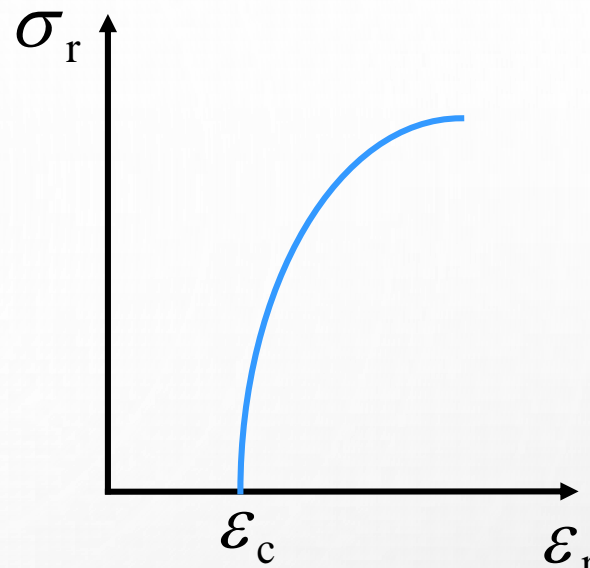
$$\varepsilon_r = \varepsilon_c \quad \sigma_r = 0$$

$\varepsilon_r > \varepsilon_c$ 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：

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

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
获得什么
信息？

概率因子 (PROBABILITY FACTOR)

由于简单碰撞理论所采用的模型过于简单，没有考虑分子的结构与性质，所以用概率因子来校正理论计算值与实验值的偏差。

$$P = k(\text{实验}) / k(\text{理论})$$

概率因子又称为空间因子或方位因子。

则速率常数的计算式为

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

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。

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。

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?

§ 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)

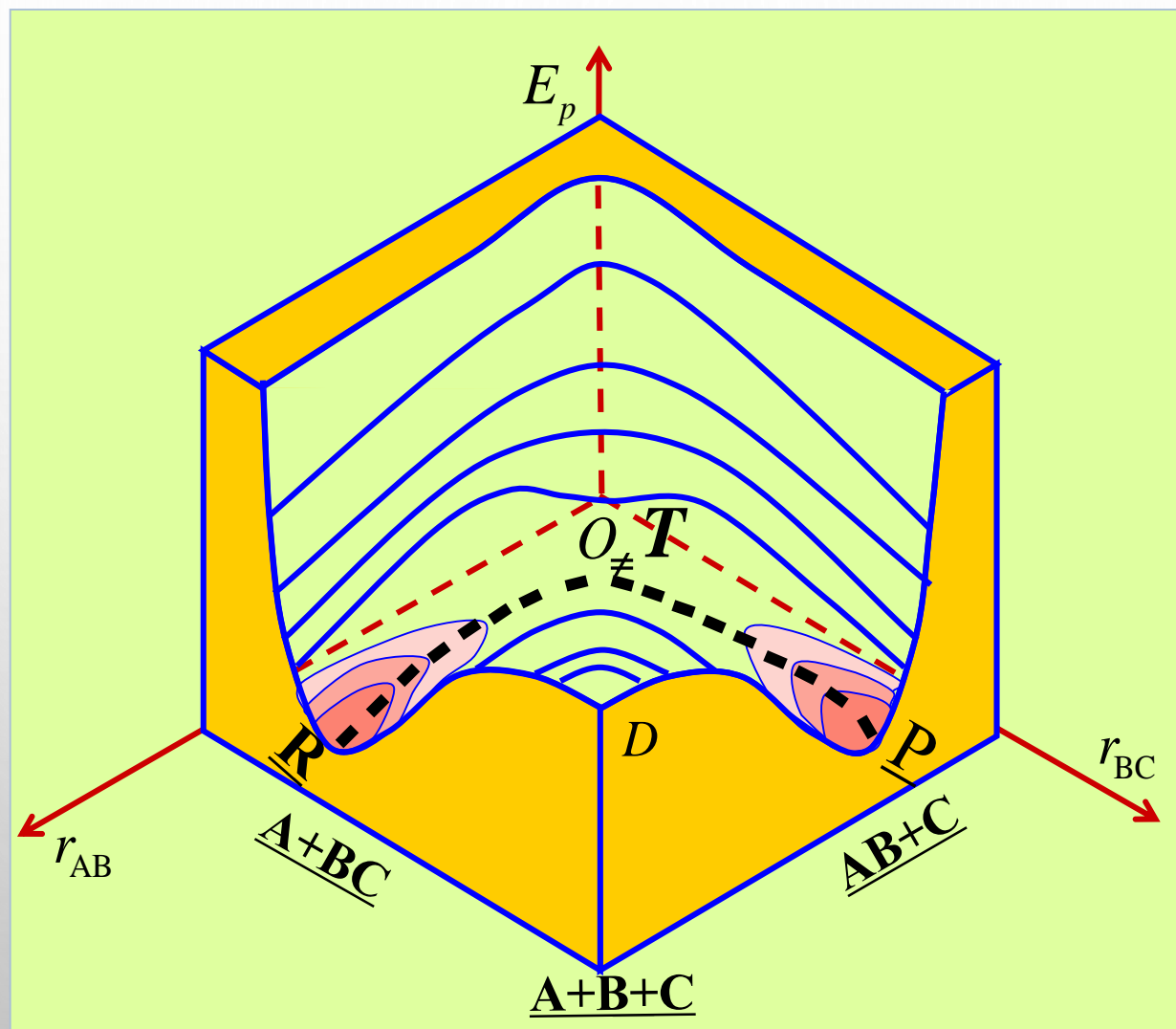
过渡态理论(TRANSITION STATE THEORY)

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. 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. 元反应一般涉及多个原子 (双分子反应)

例如 三原子： $A + BC \longrightarrow AB + C$

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)公式对双原子分子最常用，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。

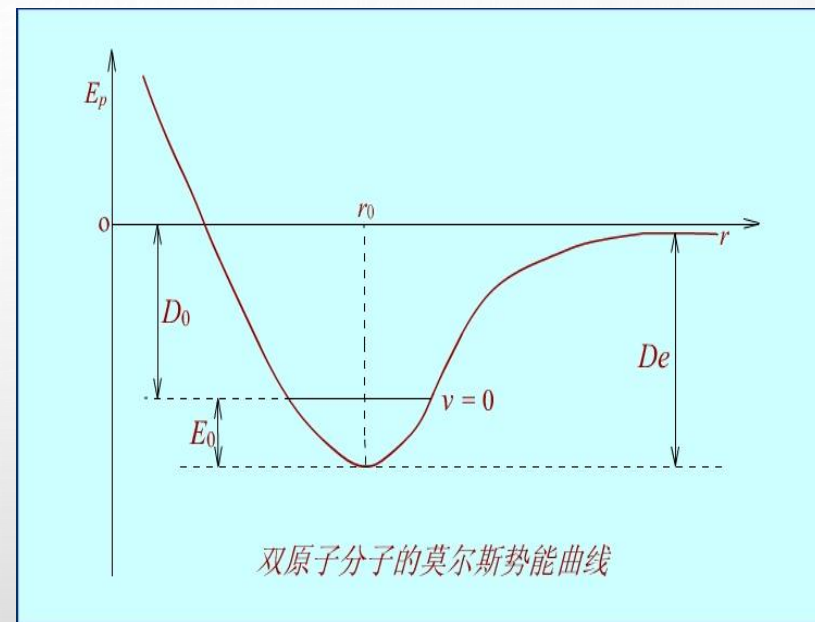
当 $r > r_0$ 时有引力，即化学键力

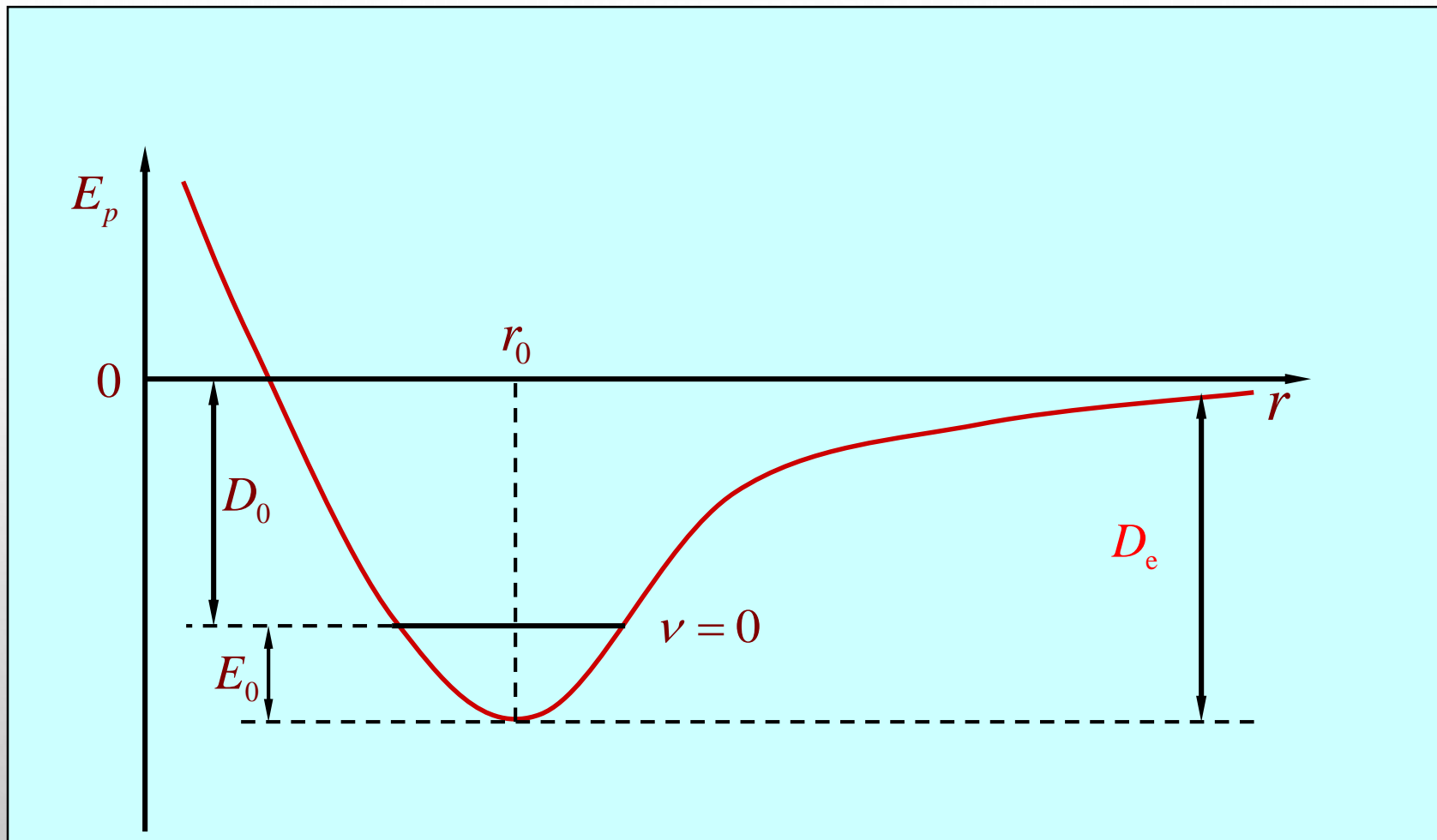
当 $r < r_0$ 时，有斥力

$\nu = 0$ 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：



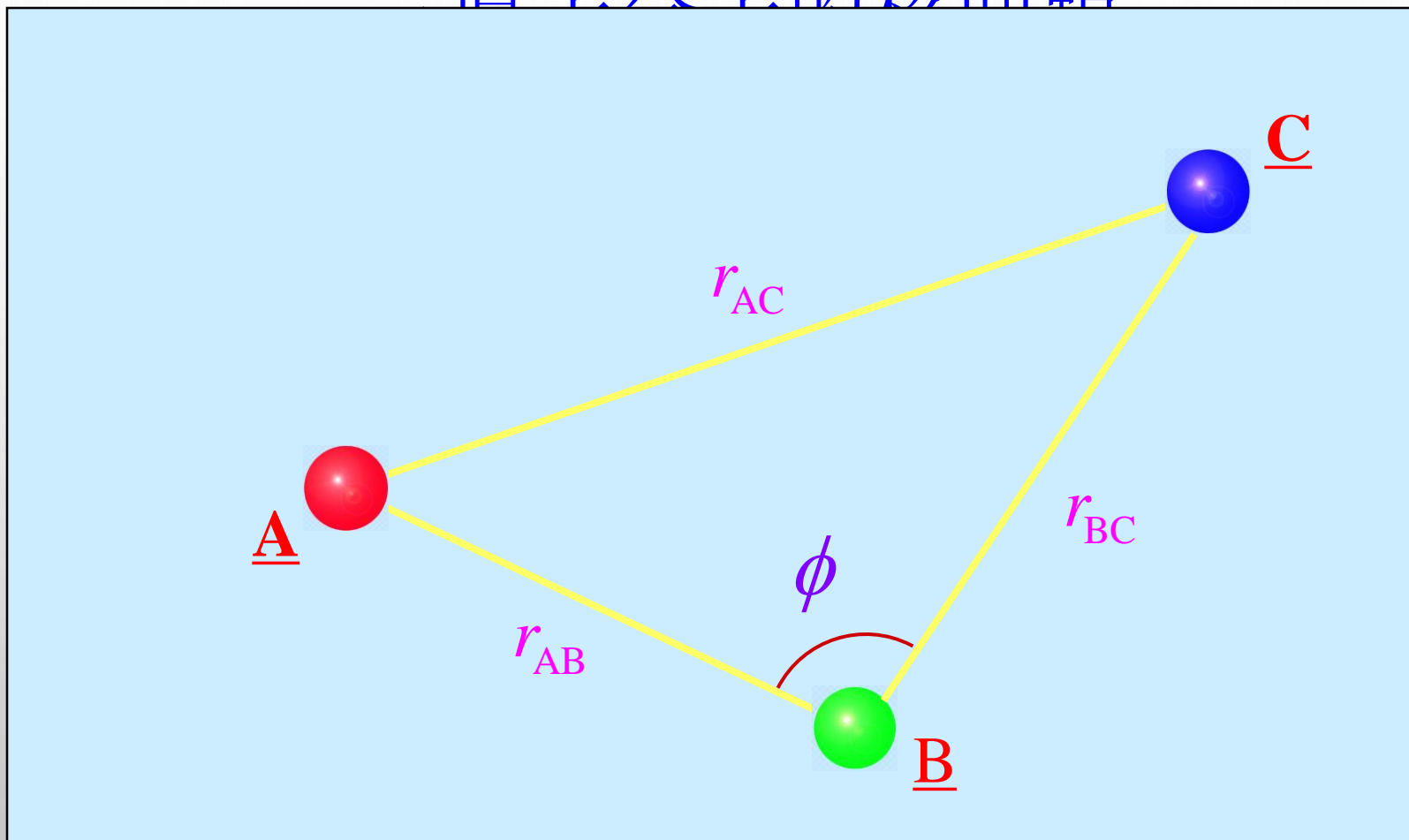
当A原子与双原子分子BC反应时，首先形成三原子分子的活化络合物，该络合物的势能是3个内坐标的函数

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

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

这要用四维图表示

一原子八子的核问题

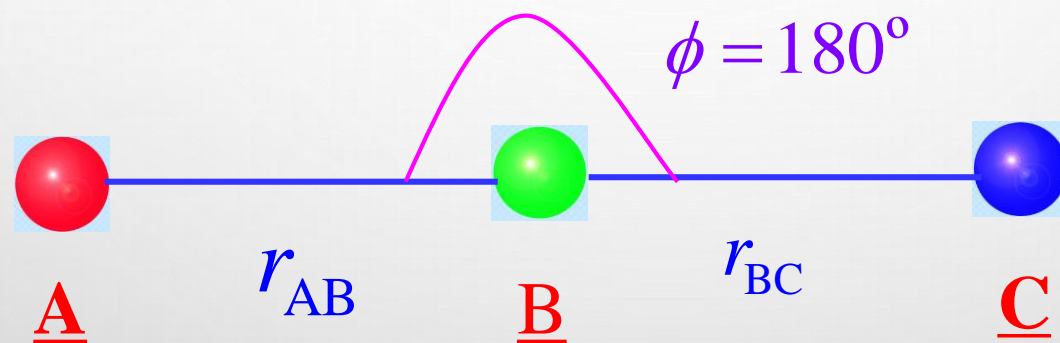


以三原子反应为例：



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**

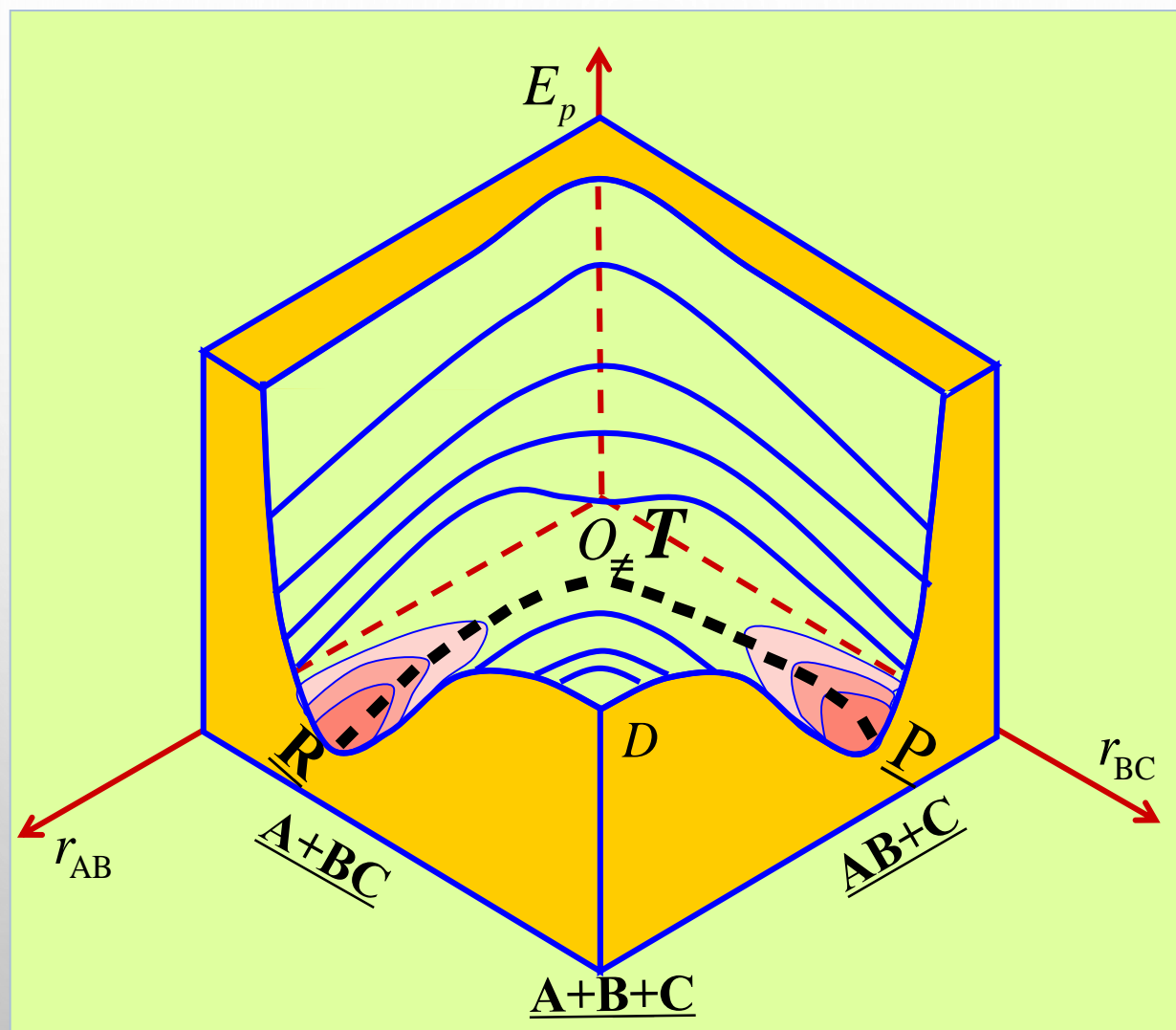
即 $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$ ，就可用三维图表示



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

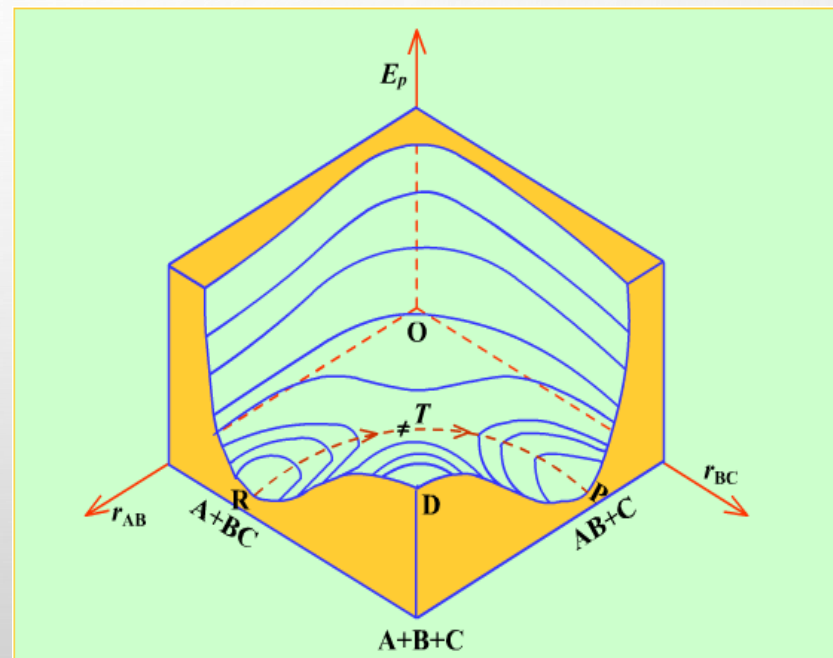
P点

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。



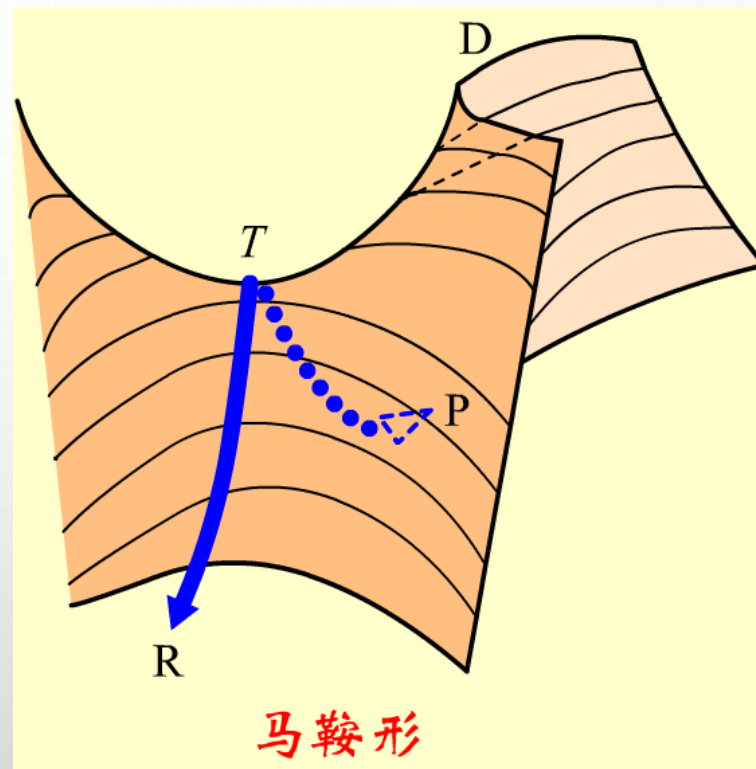
马鞍点 (SADDLE POINT)

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**

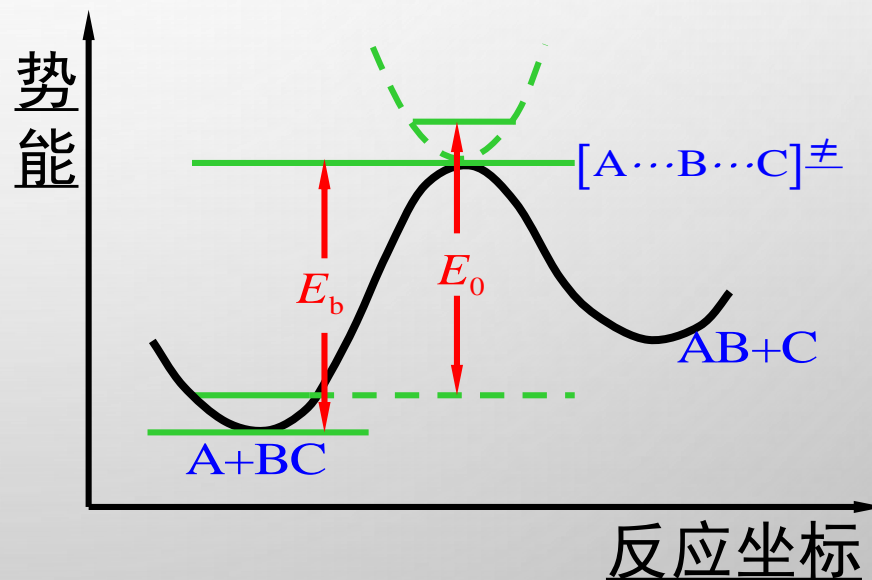


反应坐标 (REACTION COORDINATE)

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**。



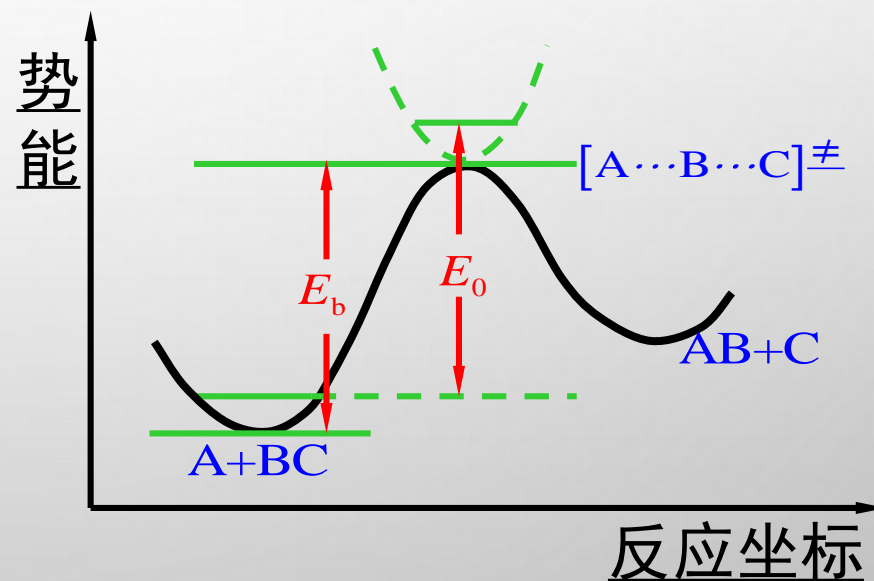
势能剖面图

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。

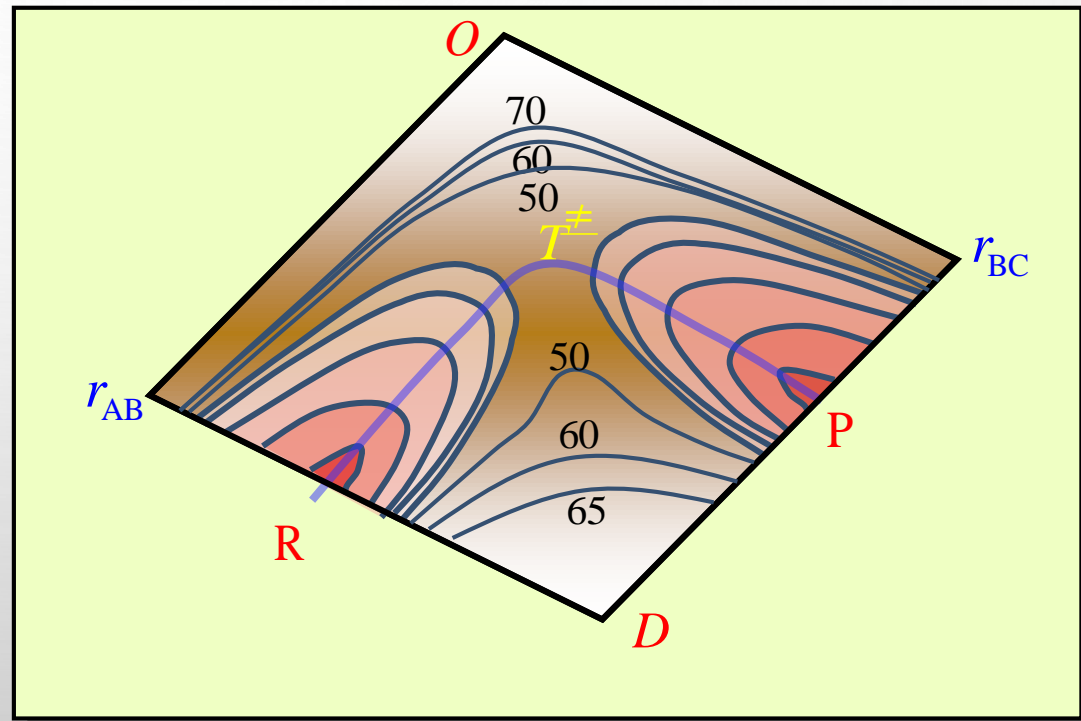


势能剖面图

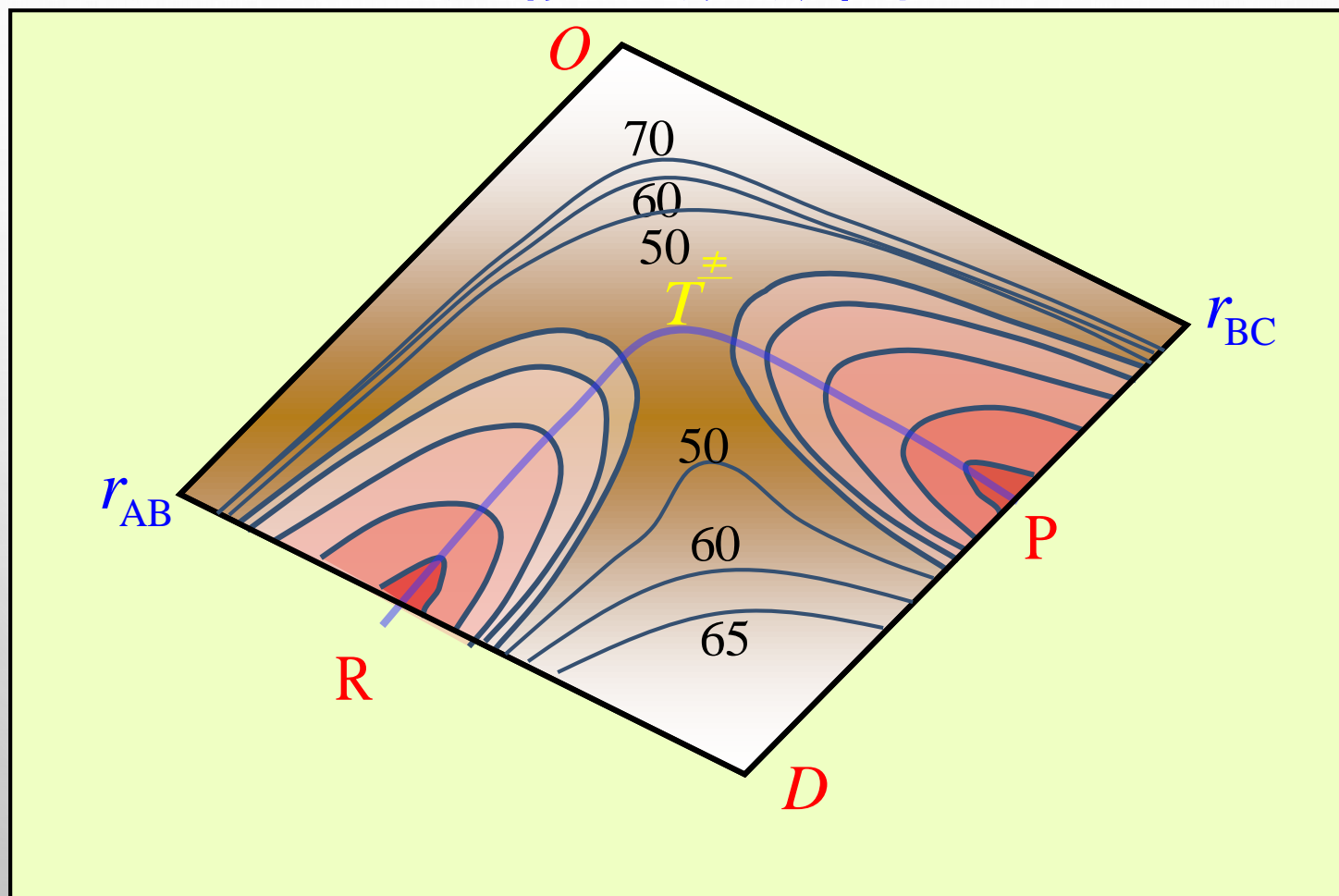
将三维势能面投影到平面上，就得到势能面的投影图。

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。



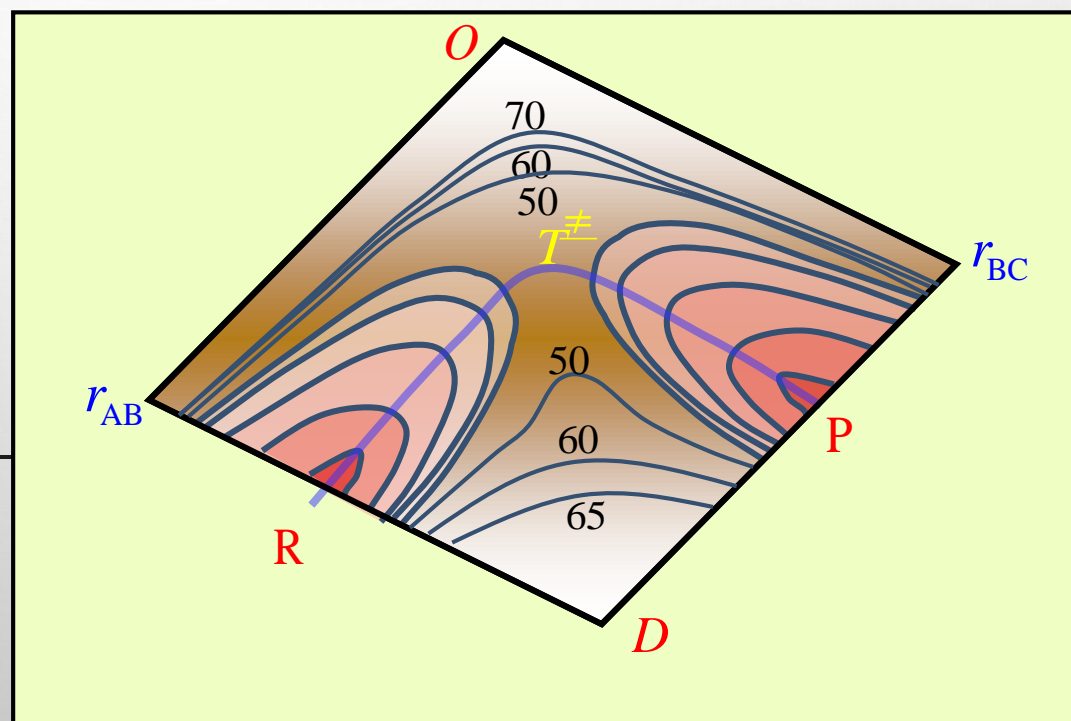
势能面投影图



____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。

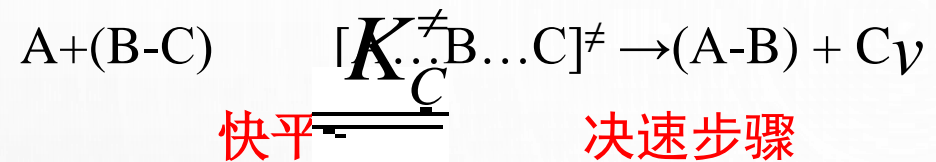


由过渡态理论计算反应速率常数

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



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

根据速控步近似法, 该反应的速率为:

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

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

$$R = Y K_c^\ddagger [A][B-C] = K[A][B-C] \quad K = Y K_c^\ddagger$$

??

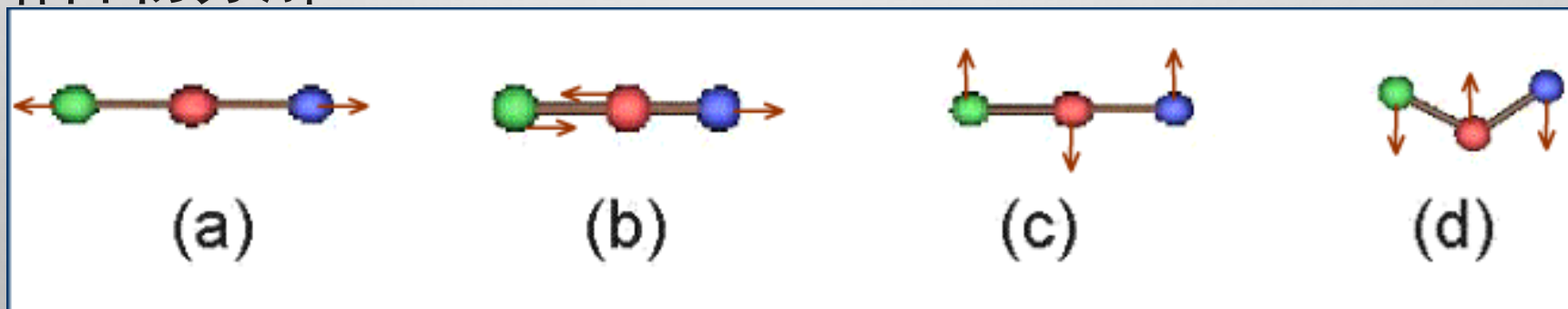
设某基元反应为 $A + B - C \longrightarrow A - B + C$



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: $v = \frac{k_B T}{h}$

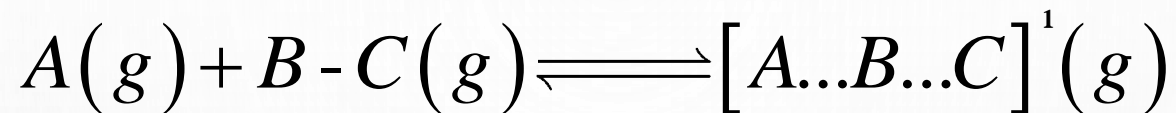
k_B 是Bolzman常数; h 是Planck常数; v 在定温下有定值; 10^{13} S^{-1}

(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 $\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus, \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus, \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$

就可以计算基元反应的速率系数

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)

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。

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

得: $E_a = E_0 + mRT$

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

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

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

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

- 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。