

第14章 速率理论

思考题解答

1. 试说明态态反应和基元反应之间的关系。

解：态态反应是化学反应最基本的步骤，是处于一定量子态的反应物分子通过直接碰撞生成处于一定量子态的产物分子的过程。基元反应则泛指反应物分子通过直接碰撞生成产物分子，它是许多态态反应的总和，它的速率是各种可能的态态反应速率的统计平均值。

2. 什么是碰撞截面，反应截面和微分反应截面，它们间是什么关系。

解：碰撞截面

$$\sigma_{AB} = \pi d_{AB}^2, \quad d_{AB} = (d_A + d_B)/2$$

d_A 和 d_B 是A和B分子的直径。如以A分子与B分子的相对运动方向为轴，则在面积为 σ_{AB} ，长度为相对运动速率 \bar{u}_R 的圆柱体中，所有B分子将与A分子相碰撞。由 σ_{AB} 可得到单位时间单位体积中A、B分子的碰撞数 Z_{AB} 。

根据碰撞理论，只有相对平动能 ε_R 大于阈能 ε_c 的分子对碰撞才能实现反应，因此，只有处于上述圆柱体内面积为 $\sigma_{AB,R}$ 的同轴圆柱体中的分子对碰撞才是有效的碰撞

$$\sigma_{AB,R} = \sigma_{AB} (1 - \varepsilon_c / \varepsilon_R)$$

$\sigma_{AB,R}$ 即为反应截面。由于 $\sigma_{AB,R}$ 与 ε_R 或相对速率 u_R 有关，可以应用相对速率的麦克斯韦分布得到单位时间单位体积内A、B分子的有效碰撞

数 $Z_{AB,R}$ ，并计算不计分子内部运动状态的基元反应速率。

微分反应截面符号仍用 $\sigma_{AB,R}$ ，它是针对态态反应而定义的。它不仅决定于相对平动能（由 u_{AB} 计算），还依赖于反应物和产物分子的内部运动状态 Γ_A 和 Γ_B ，以及产物分子相对于 u_{AB} 散射的角度。微分反应截面与概率密度 $f(u_{AB}, \Gamma_A, \Gamma_B)$ 结合可以计算态态反应的速率，对各种可能的态态反应进行统计平均可以得到基元反应的速率。

3. 麦克斯韦速度分布与玻耳兹曼分布之间是什么关系。

解：将气体分子看作没有吸引力的硬球，进行完全随机的平动运动，分子间的碰撞是弹性碰撞，就可由玻耳兹曼分布导出麦克斯韦速率分布。麦克斯韦速率分布是玻耳兹曼分布应用于只有平动的独立子系统的特例。

4. 概率密度 $f(u) = dN/(Ndu)$ 的物理意义是什么。

解： $f(u) = dN/(Ndu)$ 是具有速率 u 的分子的概率密度， $f(u)du$ 是速率为 u 与 $u + du$ 之间的分子出现的概率或分子分数 dN/N 。

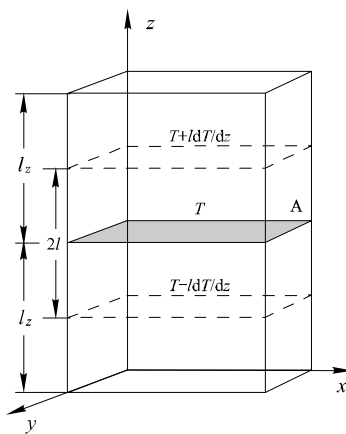
5. 模仿粘度式 (14-42) 的推导，试完整推导低压气体的热导率式 (14-48)。

解：设想在流体 z 方向上的一个平面 A，见图中画有斜线的部分，由于存在温度梯度 dT/dz ，则在 z 方向上产生能量传递，根据富里叶定律，热通量为

$$q = -\frac{\lambda dT}{dz}$$

λ 为热导率。

低压气体的摩尔热力学能



$U_m = C_{V,m} T$ ，单位时间内通过平面A的分子数由上向下和由下向上均为

$\bar{u}_z A_s N/V$ ，传递的能量可表示如下：

$$\text{由上向下为} \quad \left(\frac{N}{V}\right) \bar{u}_z A_s \left(\frac{C_{V,m}}{L}\right) \left(T + l \frac{dT}{dz}\right)$$

$$\text{由下向上为} \quad \left(\frac{N}{V}\right) \bar{u}_z A_s \left(\frac{C_{V,m}}{L}\right) \left(T - l \frac{dT}{dz}\right)$$

由于热量传递的方向由下向上为正，热通量为

$$q = -2 \left(\frac{N}{V}\right) \bar{u}_z l \left(\frac{C_{V,m}}{L}\right) \frac{dT}{dz}$$

与 $q = -\frac{\lambda dT}{dz}$ 比较，可得

$$\lambda = 2 \left(\frac{N}{V}\right) \bar{u}_z l \left(\frac{C_{V,m}}{L}\right)$$

将 $l = \left(\frac{\sqrt{2} \pi d^2 N}{V}\right)^{-1}$ ， $\bar{u}_z = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ 代入，得

$$\lambda = \frac{\pi^{-3/2} \sqrt{kT/m} C_{V,m}}{L d^2} = \frac{\pi^{-3/2} \sqrt{RT/M} C_{V,m}}{L d^2}$$

6. 试讨论活化能、摩尔阈能、摩尔能垒之间的异同和关系。

解：活化能 E_a 为活化碰撞的平均摩尔能量与所有碰撞的平均摩尔能量之差；摩尔阈能 E_c 为 1 摩尔分子对实现反应必须克服的位垒的能量；摩尔能垒 E^\ddagger 为活化络合物与反应物的零点能之差除以物质的量。它们之间有如下关系：

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

$$E_a = E^\ddagger + mRT$$

m 为过渡状态理论所得的反应速率常数 $k = AT^m e^{-E^\ddagger/RT}$ 式中的温度的指数。对于硬球分子反应, $E_c = E^\ddagger$ 。

7. 比较碰撞理论与过渡状态理论。

解: 碰撞理论完全略去内部运动的贡献, 并将分子看作没有吸引力的硬球, 可用麦克斯韦分布来计算概率密度。它能够从理论得出阿仑尼乌斯方程, 自然地得出玻耳兹曼因子和活化能, 并赋予活化能以正确的物理意义。但因不考虑内部运动的贡献, 它不具有良好的预测功能。

过渡状态理论则考虑了内部运动即转动、振动和电子运动的贡献, 但不探究态态反应的细节, 通过反应物与过渡状态活化络合物达到热力学平衡等几个基本假设, 经统计力学处理得到了反应速率常数与分子参数的关系式, 在预测功能上比碰撞理论有显著的改善。它的改进可通过将过渡状态理论与量子力学相结合的研究来实现。

8. 分子动态学有哪些实验方法, 它们可以提供什么信息。

解: 分子动态学的实验方法主要有分子束散射和波谱技术两类。

分子束散射可提供下列信息: 产物的能量分布; 一定散射角时具有一定速率和振动、转动能量的产物分子的生成速率, 可由之求得微分反应截面; 由各种可能的态态反应的实验结果平均, 可得到一定相对速率下的反应截面; 在对各种可能的态态反应进行统计平均后得到基元反应速率常数。

波谱技术包括红外化学冷光、激光诱导荧光以及激光拉曼光谱、共振多光子解离谱和富里叶变换多普勒谱等, 可提供转动和振动的信息, 测定指定分子内部运动的微观反应速率常数。

分子动态学的理论方法是将态态反应系统近似地作为经典系统处理, 将平动、转动和振动处理为连续的变化, 在仿射位能面上求解态态反应系统的哈密顿方程, 可以从理论上得到态态反应的轨迹。

9. 态态反应在位能面上如何表示。

解: 将态态反应系统的哈密顿方程的求解结果画在经仿射变换后的位能面上, 得到的轨迹就是态态反应的实际历程, 它反映了在一次直接碰撞过程中, 一定的平动、转动和振动状态的反应物分子是如何逐渐变

为一定的平动、转动和振动状态的产物分子的。每一次态态反应都可以用位能面上的一条轨迹来表示。将许多可能的轨迹平均,可得到基元反应速率的信息。