



3.4 反应的活化能



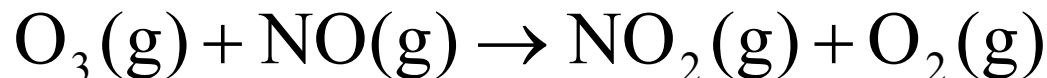
碰撞理论

以气体分子运动论为基础，主要用于气相双分子反应。

碰撞理论认为反应物分子在发生反应之前首先要发生碰撞，但并不是每一次碰撞都能发生化学反应，因此把发生化学反应的碰撞称为**有效碰撞**，发生有效碰撞的分子称为**活化分子**。



例如：反应



$$v = kc(\text{NO})c(\text{O}_3)$$

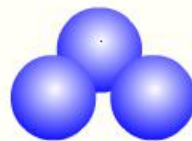
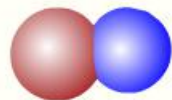
发生反应的**两个**基本前提：

- 发生碰撞的分子应有足够高的能量
- 碰撞的几何方位要适当



化学反应的活化能

大学化学



● 氧原子 ● 氮原子

O₃与NO₂间的碰撞



如何用碰撞理论解释浓度、温度对反应速率的影响？

浓度影响：当温度一定，反应物的活化分子百分数也一定，浓度增大，分子总数增加，活化分子数随之增多，反应速率增大。

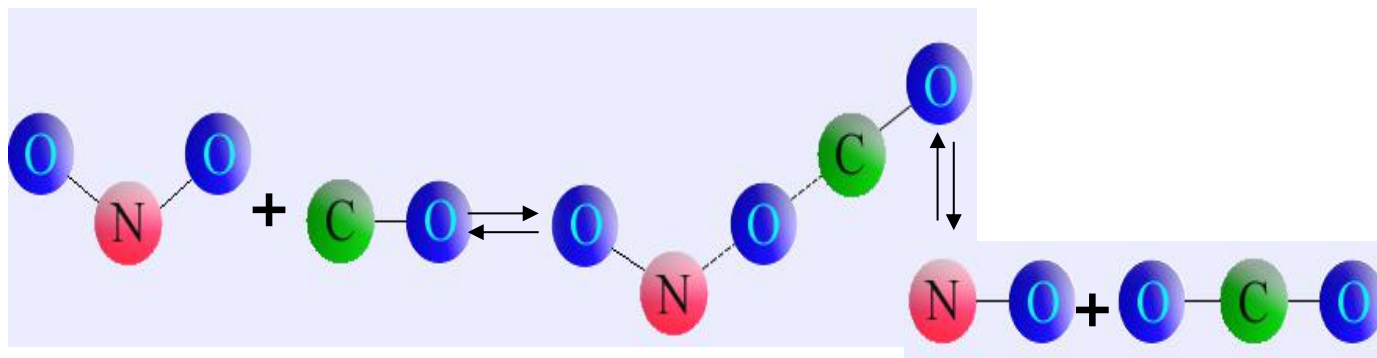
温度影响：当浓度一定，温度升高，活化分子百分数增多，反应速率增大。



化学反应的活化能

活化配合物理论(过渡态理论)

过渡态理论认为，化学反应的发生，是具有足够大能量的反应物分子在有效碰撞（能使反应物分子转变成产物分子的碰撞）后首先形成了一种称为**活化配合物**的过渡状态，然后再分解为产物。活化配合物所处的状态叫**过渡态**。

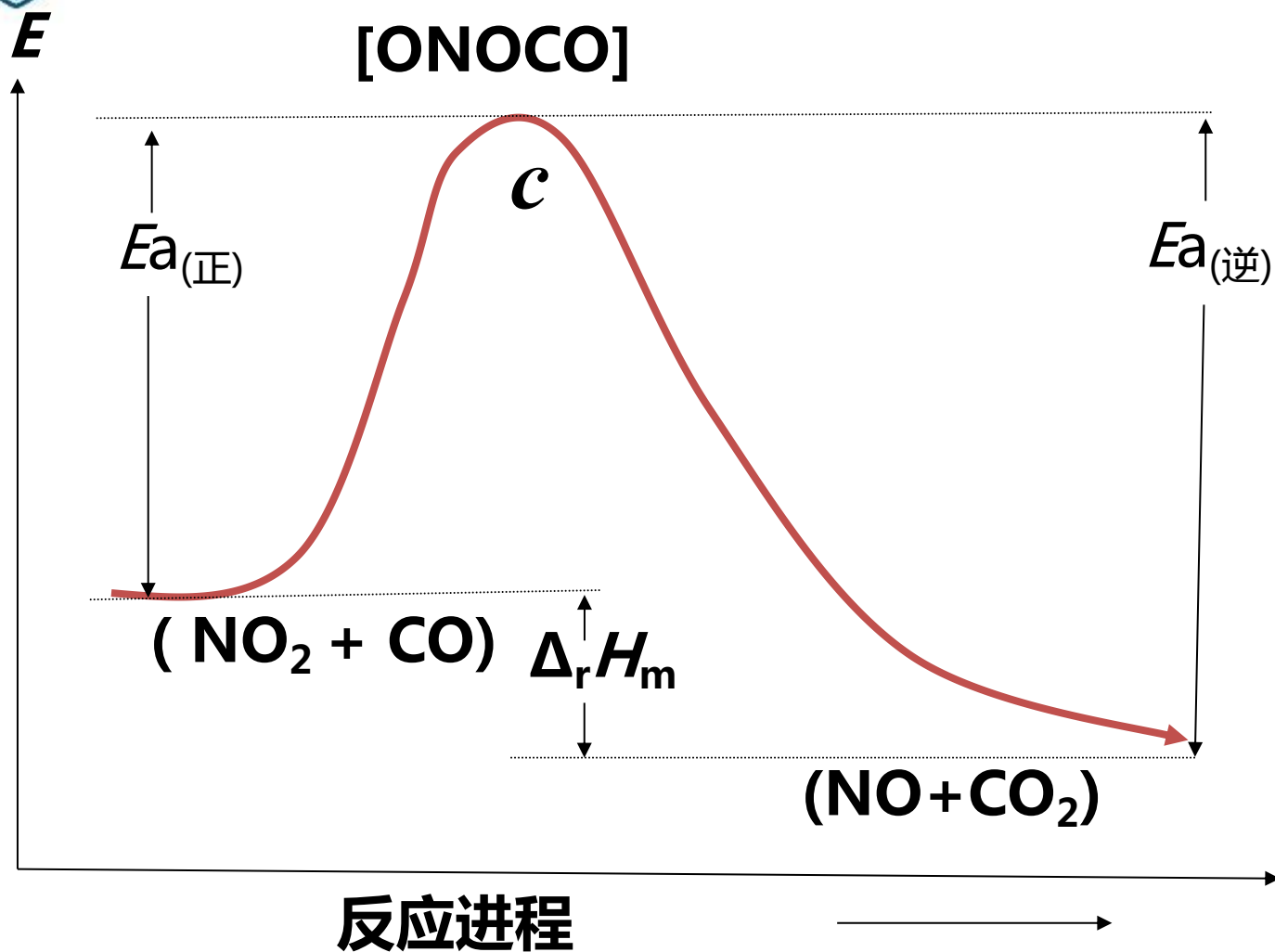


反应物
(始态)

活化配合物
(过渡状态)

生成物
(终态)

其活化配合物为 $\text{O}-\text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{C}-\text{O}$ 具有较高的势能 E_{ac} 。
它很不稳定，易分解。



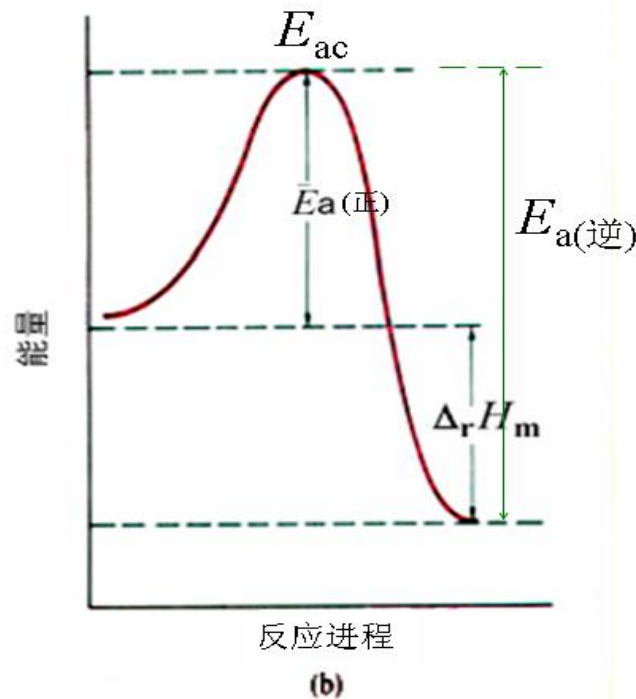
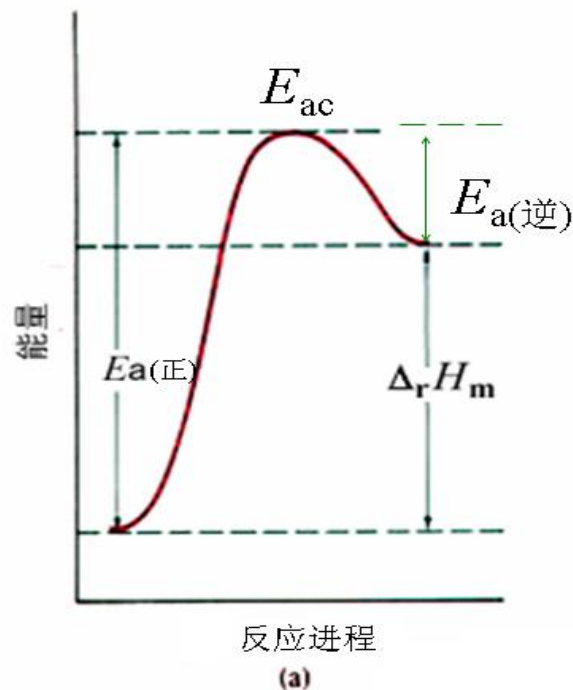
活化能指反应进行所必须克服的势能垒。



化学反应的活化能

大学化学

化学反应过程中能量变化曲线



$$\Delta_r H_m = E_{a(正)} - E_{a(逆)}$$

$E_{a(正)} < E_{a(逆)}$, $\Delta_r H_m < 0$, 为放热反应 ;

$E_{a(正)} > E_{a(逆)}$, $\Delta_r H_m > 0$, 为吸热反应。