

# 化学动力学精要记忆手册

---

Du Jiajie

## 化学动力学精要记忆手册

### 碰撞理论

碰撞频率（两种不同分子）

碰撞频率（两种相同分子）

速率常数

反应阈能和实验活化能关系

### 过渡态理论

势能

反应速率

活化能、指前因子与热力学函数关系

### 单分子反应理论

### 溶液中的反应

笼效应

原盐效应

### 光化学反应

光化学定律

量子产率

特点

### 催化反应动力学

一般催化反应

均相酸碱催化

酶催化（Michaelis-Menten方程）

## # 碰撞理论

---

碰撞截面： $\pi d_{AB}^2$

两种分子的平均速率分别为

$$u_{\text{A}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{A}}}} \quad u_{\text{B}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{B}}}}$$

记折合 **摩尔质量**  $\mu = M_{\text{A}}M_{\text{B}}/(M_{\text{A}} + M_{\text{B}})$ ，相对的平均运动速率为

$$u = \sqrt{u_{\text{A}}^2 + u_{\text{B}}^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_{\text{A}}} + \frac{1}{M_{\text{B}}} \right)} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

## 碰撞频率（两种不同分子）

两种不同分子的碰撞频率

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 n_{\text{A}} n_{\text{B}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \pi d_{AB}^2 c_{\text{A}} c_{\text{B}} L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

## 碰撞频率（两种相同分子）

对于两种相同分子，由于碰撞频率重复计算了一次，要**除以2**，且折合质量  $\mu = M_{\text{A}}/2$ ，于是**两种相同分子的碰撞频率**

$$Z_{AB} = \frac{1}{2} \pi d_{AA}^2 n_{\text{A}}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = 2 \pi d_{AA}^2 n_{\text{A}}^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_{\text{A}}}} = 2 \pi d_{AA}^2 c_{\text{A}}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_{\text{A}}}}$$

## 速率常数

反应  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ ，有

$$-\frac{dn_{\text{A}}}{dt} = Z_{AB} \quad dn_{\text{A}} = L \cdot dc_{\text{A}} - \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} = \pi d_{AB}^2 c_{\text{A}} c_{\text{B}} L \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

考虑反应阈能  $E_{\text{c}}$ ，达到阈能的分子百分数  $q = e^{-E_{\text{c}}/RT}$ ，于是

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} \cdot q = \pi d_{AB}^2 c_{\text{A}} c_{\text{B}} L \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{c}}}{RT}}$$

**速率常数**

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

对照Arrhenius公式，指前因子为

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

## 反应阈能和实验活化能关系

由碰撞理论得到的速率常数满足

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

于是

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

根据Arrhenius经验式测得的平衡常数满足

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

### 反应阈能和实验活化能关系

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

### 概率因子

$$P = \frac{k(\text{实际})}{k(\text{理论})}$$

## # 过渡态理论

---

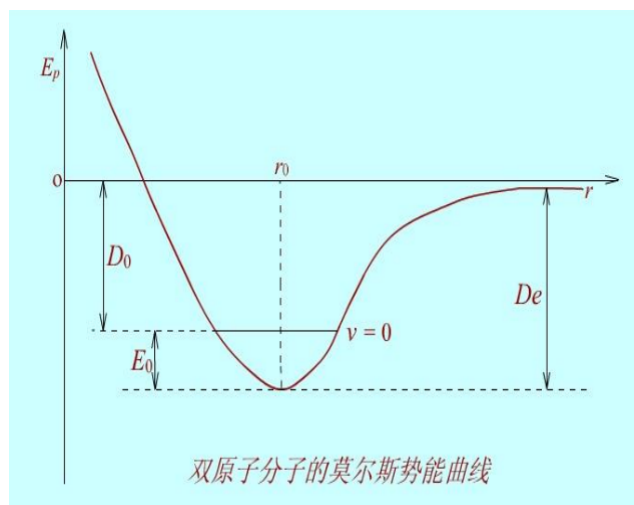
### 势能

势能是原子之间核间距的函数  $E_p = E_p(r)$

双原子分子的Morse势能函数

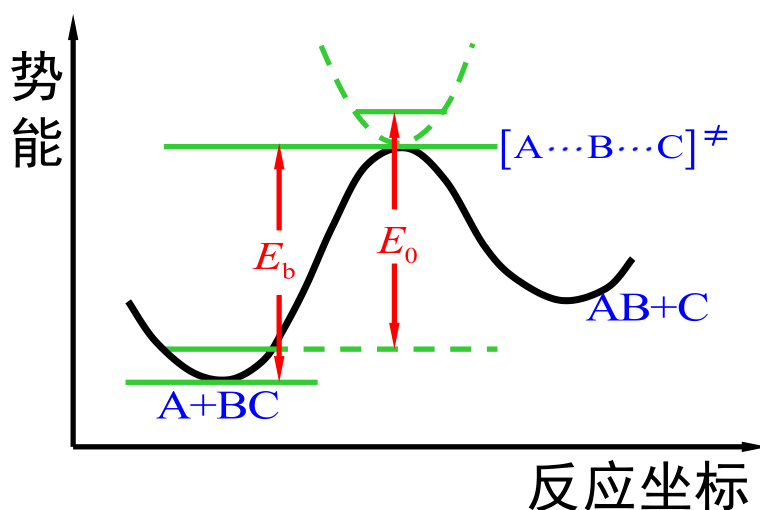
$$E_p(r) = D_e \left[ e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right]$$

其中 $D_e$ 为阱深， $r_0$ 为平衡核间距。



图中 $v = 0$ 处为振动能级基态， $E_0$ 为零点能， $D_0$ 为解离基态分子为孤立原子需要的能量。

考虑三原子反应 $A + B-C \longrightarrow [A \cdots B \cdots C]^\ddagger \longrightarrow A-B + C$ ，其势能面剖面图为



图中， $E_b$ 是最低势能差（势垒）， $E_0$ 为最低零点能之差。

## 反应速率

三原子反应过程： $A + B-C \xrightleftharpoons{K_c^\ddagger} [A \cdots B \cdots C]^\ddagger \longrightarrow A-B + C$

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

4个振动自由度中，有一个会引起中间体的分解，于是

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

## 反应速率常数

$$k = \nu K_c^\ddagger$$

又将不对称伸缩振动从配分函数分离出来

$$K_c^\ddagger = \frac{f^\ddagger}{f_A f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$
$$f^\ddagger = f^{\ddagger'} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \approx f^{\ddagger'} \frac{k_B T}{h\nu}$$

于是反应速率常数

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger'}}{f_A f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

一般基元反应，有

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger'}}{\prod_B f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

令

$$K_c^\ddagger = \frac{f^{\ddagger'}}{f_A f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

于是 反应速率常数 (!)

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

由热力学

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

于是得到

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

若用压力表示（常用！），那么

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

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

## 活化能、指前因子与热力学函数关系

对于在凝聚相中发生的反应

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

对于 $n$ 分子气相反应

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

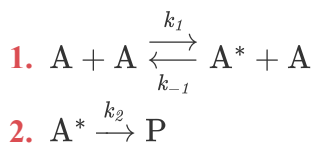
$$k = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp \left[ \frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R} \right] \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

指前因子

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

## # 单分子反应理论

反应：



由稳态近似

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

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

反应速率

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

当  $k_{-1}[A] \gg k_2$ ，那么为一级反应

$$r \approx \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}}$$

当  $k_{-1}[A] \ll k_2$ ，那么为二级反应

$$r \approx k_1 [A]^2$$

## # 溶液中的反应

### 笼效应

遭遇：反应分子在溶剂分子形成的笼中多次反复碰撞直至挤出。

1. 溶剂介电常数越大，离子间引力越弱，不利于离子之间化合。
2. 生成物极性比反应物大，则在极性溶剂中反应速率大；生成物极性比反应物小，则在极性溶剂中反应速率小。
3. 反应物和生成物在溶液中生成溶剂化物。溶剂化物与任何反应分子生成不稳定化合物能降低活化能。溶剂分子和反应物生成稳定溶剂化物将提高活化能。活化络合物溶剂化物能量降低将降低活化能。（可结合势能曲线图思考）
4. 原盐效应（离子强度）。

### 原盐效应

反应：  $A^{z_A} + B^{z_B} \xrightleftharpoons{} [(A \cdots B)^{z_A+z_B}] \xrightarrow{k} P$

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2A\sqrt{I} \cdot z_1 z_2$$

1. 若反应物电荷  $z_1 z_2 > 0$ ，溶液离子强度越大反应速率越快。
2. 若反应物电荷  $z_1 z_2 = 0$ ，即其中一个物质是非电解质，反应速率与溶液离子强度无关。
3. 若反应物电荷  $z_1 z_2 < 0$ ，溶液离子强度越大反应速率越慢。

# # 光化学反应

---

## | 光化学定律

光化学第一定律：分子吸收光才能发生光化学反应。

光化学第二定律：初级反应，一个分子吸收一个光子而活化。

通常引发光化学反应的有效的光有可见光、紫外光及红外激光。

## | 量子产率

利用反应速率和生成的分子数定义量子产率

$$\phi = \frac{r}{I_a}$$

## | 特点

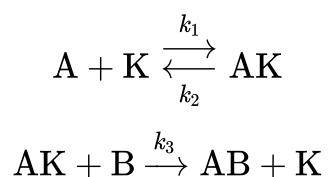
1. 热反应分子靠频繁相互碰撞获得克服势垒的活化能；光化学反应中分子吸收外来光能克服能垒。
2. 热反应自发进行的反应必定  $\Delta G < 0$ ，光反应可以是  $\Delta G > 0$ 。
3. 热反应反应速率受温度影响比较明显，光反应速率常数的温度系数较小。
4. 对于光化学反应，不存在  $\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus$  的关系。

# # 催化反应动力学

---

## | 一般催化反应

机理：



平衡态近似，得到反应速率



$$k_1[A][K] = k_2[AK] + k_3[AK][B]$$

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_2 + k_3[B]}$$

$$r = k_3[AK] = \frac{k_1 k_3 [A][K]}{k_2 + k_3[B]}$$

## 均相酸碱催化

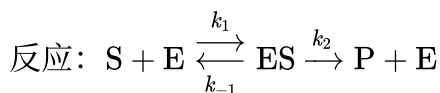
酸催化的平衡常数 $k_a$ 与其解离常数 $K_a$ 成比例

$$k_a = G_a K_a^\alpha$$

对于碱催化，也有

$$k_b = G_b K_b^\beta$$

## 酶催化（Michaelis-Menten方程）



由稳态近似

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[S][E]}{k_M}$$

定义**Michaelis常数**，实质为ES的不稳定常数

$$k_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

设酶原始浓度 $[E_0]$ ，那么

$$[E_0] = [E] + [ES]$$

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

$$r = k_2[ES] = k_2 \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

当 $[S]$ 很小，为一级反应

$$r = k_2 \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]} \approx \frac{k_2}{k_M} [E_0][S]$$

当[S]很大，为零级反应

$$r = k_2 \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]} \approx k_2 [E_0]$$

$$r_m = k_2 [E_0]$$

于是

$$\frac{r}{r_m} = \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

可知Michaelis常数是反应速率为最大速率的一半时的底物浓度。