

第十二章 化学动力学基础(二)

- 碰撞理论
过渡态理论
单分子反应的Lindemann理论
- 速率理论的共同点是
 - a 选定一个微观模型
 - b 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，理论上导出宏观动力学中速率常数的计算公式。

12.1 碰撞理论

一、理论模型：

硬球碰撞模型 ,不考虑分子的内部结构
发生反应的条件:分子间发生有效碰撞

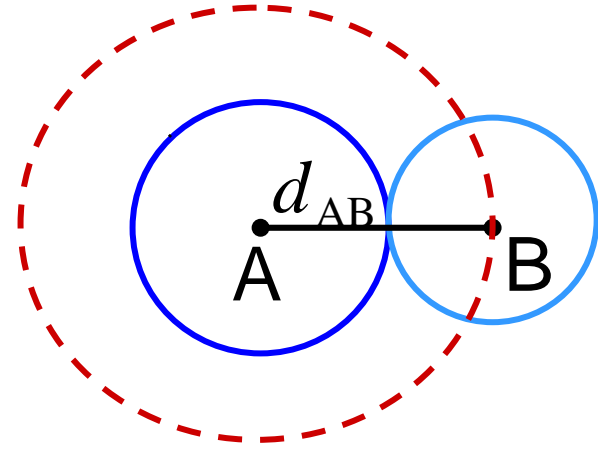
二、双分子的互碰频率

1、单位时间内运动着的A分子与运动着的B分子

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} n_A n_B$$

2、有效碰撞直径和碰撞截面

d_{AB} 称为有效碰撞直径



分子间的碰撞和有效直径

虚线圆的面积称为碰撞截面（collision cross section）。数值上等于 πd_{AB}^2 。

$$c_A = \frac{n_A}{L} \quad c_B = \frac{n_B}{L} \quad Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

如果系统中只有一种分子，则相同A分子之间的碰撞频率

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} c_A^2$$

三、速率常数公式的推导

若A和B分子的每次碰撞都能起反应

$$A + B \rightarrow P \quad -\frac{dn_A}{dt} = Z_{AB}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{L} = \frac{Z_{AB}}{L} \quad -\frac{dc_A}{dt} = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B$$

$$c_A = \frac{n_A}{L} \quad c_B = \frac{n_B}{L} \quad Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

如果系统中只有一种分子，则相同A分子之间的碰撞频率

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} c_A^2$$

三、速率常数公式的推导

若A和B分子的每次碰撞都能起反应

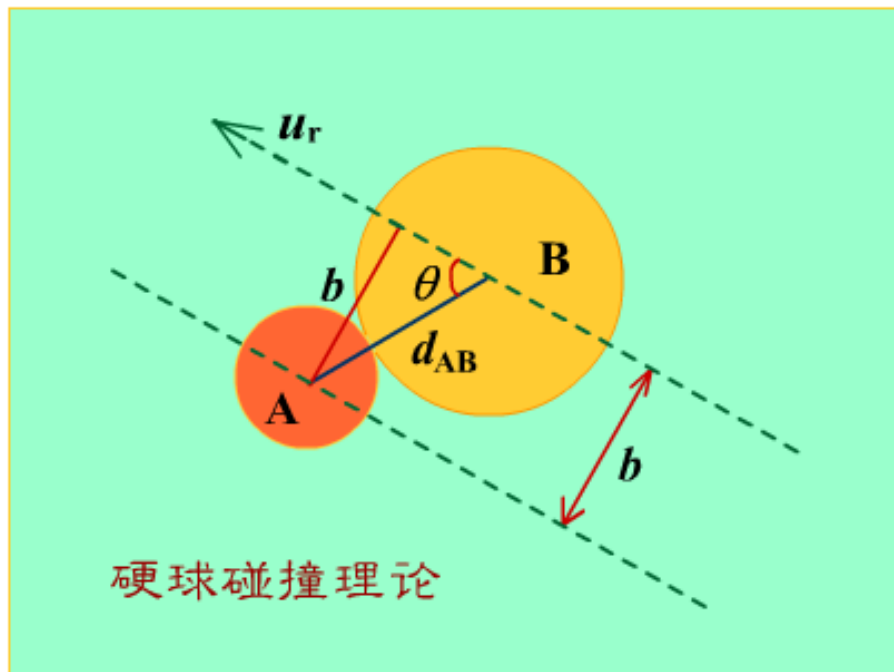


$$-\frac{dn_A}{dt} = Z_{AB}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{L} = \frac{Z_{AB}}{L} \quad -\frac{dc_A}{dt} = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \quad k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

- 有效碰撞的条件



碰撞参数 b

两平行线间的距离

b 值越小，碰撞越激烈。

$b = 0$ 迎头碰撞, 最激烈.

四、阈能和有效碰撞分数

1、阈能

两个分子相撞，**相对动能在连心线上的分量**必须大于一个临界值 E_c ，这种碰撞才有可能引发化学反应，这临界值 E_c 称为**反应阈能**

2、有效碰撞分数 $q = \exp(-\frac{E_c}{RT})$

五、碰撞理论的速率常数公式

1、公式

$$k_{SCT} = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$k_{SCT} = 2\pi d_{AA}^2 L \left(\frac{RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

2、反应阈能与实验活化能的关系

实验活化能的定义：

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

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， $E_a \approx E_c$

3、*Arrhenius*公式中的指前因子A

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

$$k_{SCT} = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a - \frac{1}{2}RT}{RT}\right)$$

$$= \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

例题 在600K时，反应 $2NOCl = 2NO + Cl_2$ 的速率常数k值为
 $60 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，实验活化能为 $105.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，已知NOCl
 分子直径为 0.283 nm ，摩尔质量为 $65.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算反应在该
 温度下的速率常数。

$$\text{解: } E_c = E_a - \frac{1}{2}RT = 105.5 - \frac{1}{2} \times 8.314 \times 600 \times 10^{-3} = 103.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_{SCT} = 2\pi d_{AA}^2 L \left(\frac{RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= 2 \times 3.14 \times (2.83 \times 10^{-10})^2 \times 6.02 \times 10^{23} \times \left(\frac{8.314 \times 600}{3.14 \times 65.5 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{103.0 \times 10^3}{8.314 \times 600}\right)$$

$$= 5.09 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 50.9 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4、概率因子 (probability factor)

$$p = k(\text{实验值}) / k(\text{理论值})$$

p234 Table 12.1

概率因子来校正理论计算值与实验值的偏差.

又称为空间因子或方位因子

- 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。

六、碰撞理论的优缺点

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。

对阿仑尼乌斯公式中的指数项、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，理论所计算的速率系数 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，碰撞理论还是半经验的。

12.2 过渡态理论(transition state theory)

一、理论模型

- 1、由反应物分子变成生成物分子,中间要经过一个过渡态,而形成这个过渡态需要一定的活化能,这个过渡态就称为活化络合物,所以过渡态理论又称为活化络合物理论。
- 2、活化络合物与反应物之间建立化学平衡
- 3、总反应的速率由活化络合物转化成产物的速率决定
- 4、反应物分子之间相互作用的势能是分子间相对位置来决定,在反应过程中,体系的势能不断变化

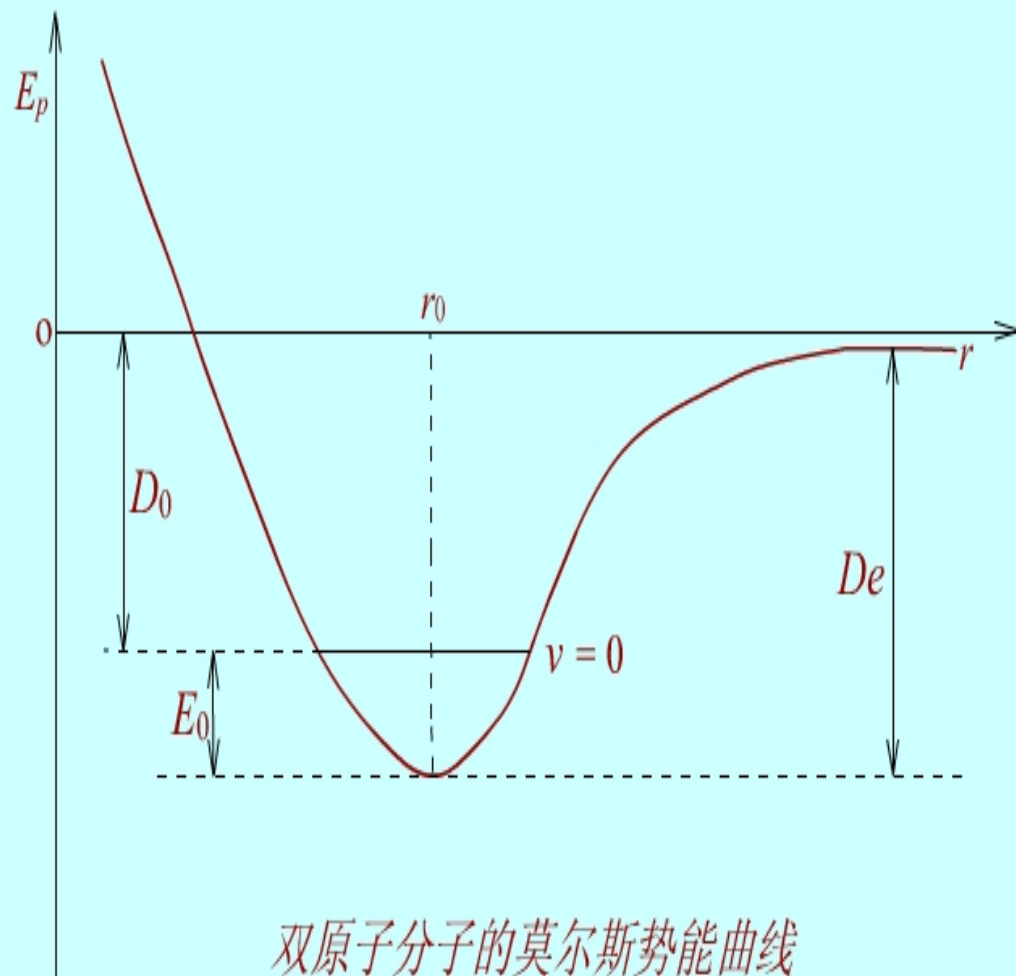
二、势能面

1、双原子分子的势能

Morse经验公式

$$E_p(r) = D_e \{ \exp[-2a(r - r_0)] - 2 \exp[-a(r - r_0)] \}$$

r_0 平衡核间距, **D_e** 势能曲线的井深, **a** 为与分子结构有关的常数.



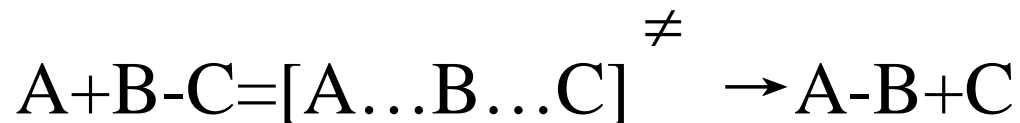
双原子分子的莫尔斯势能曲线

D_0 基态分子离解能

E_0 分子处于振动基态
($v=0$) 时零点能

$$D_0 = D_e - E_0$$

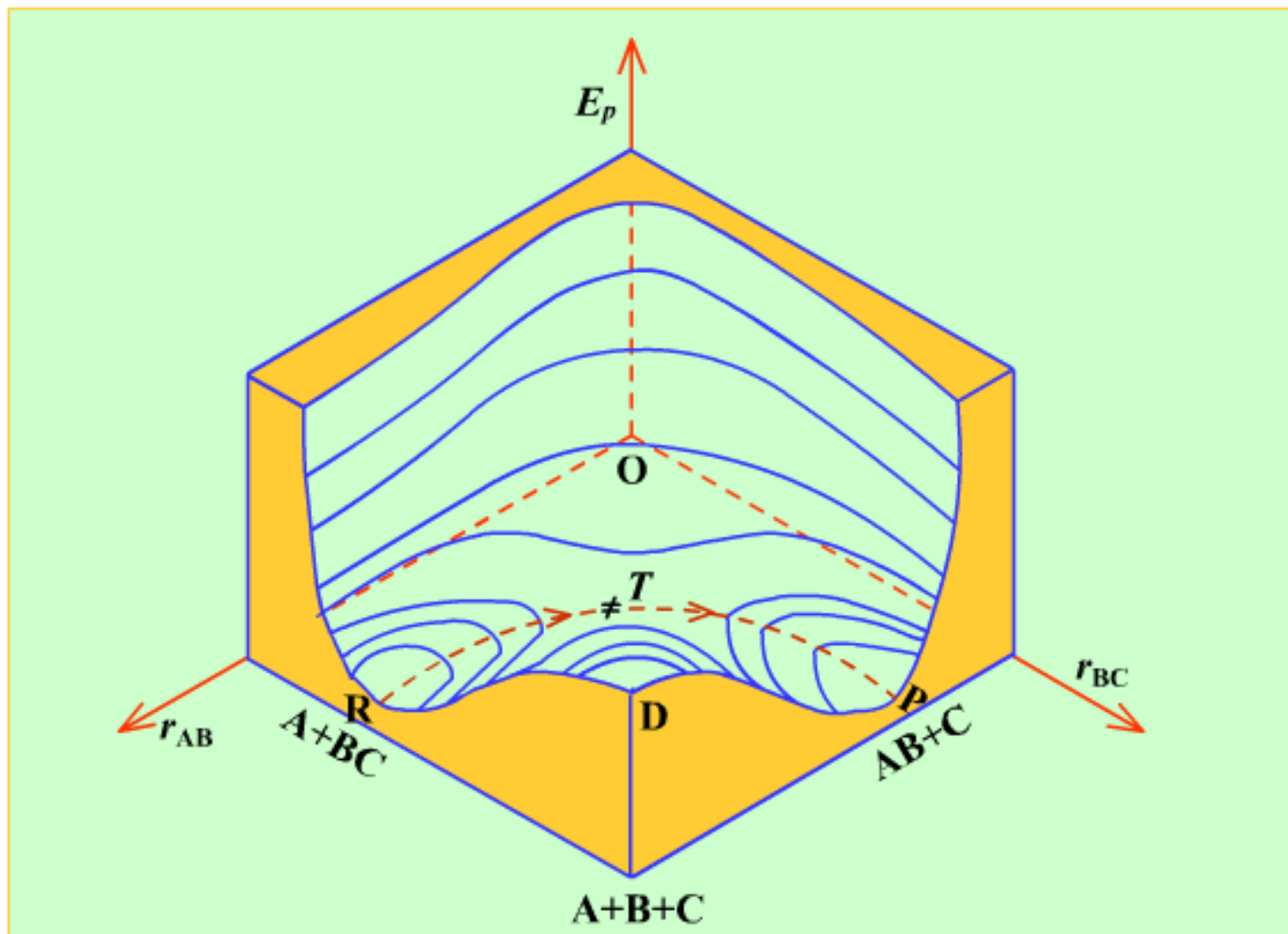
2、三原子分子简单的反应的势能

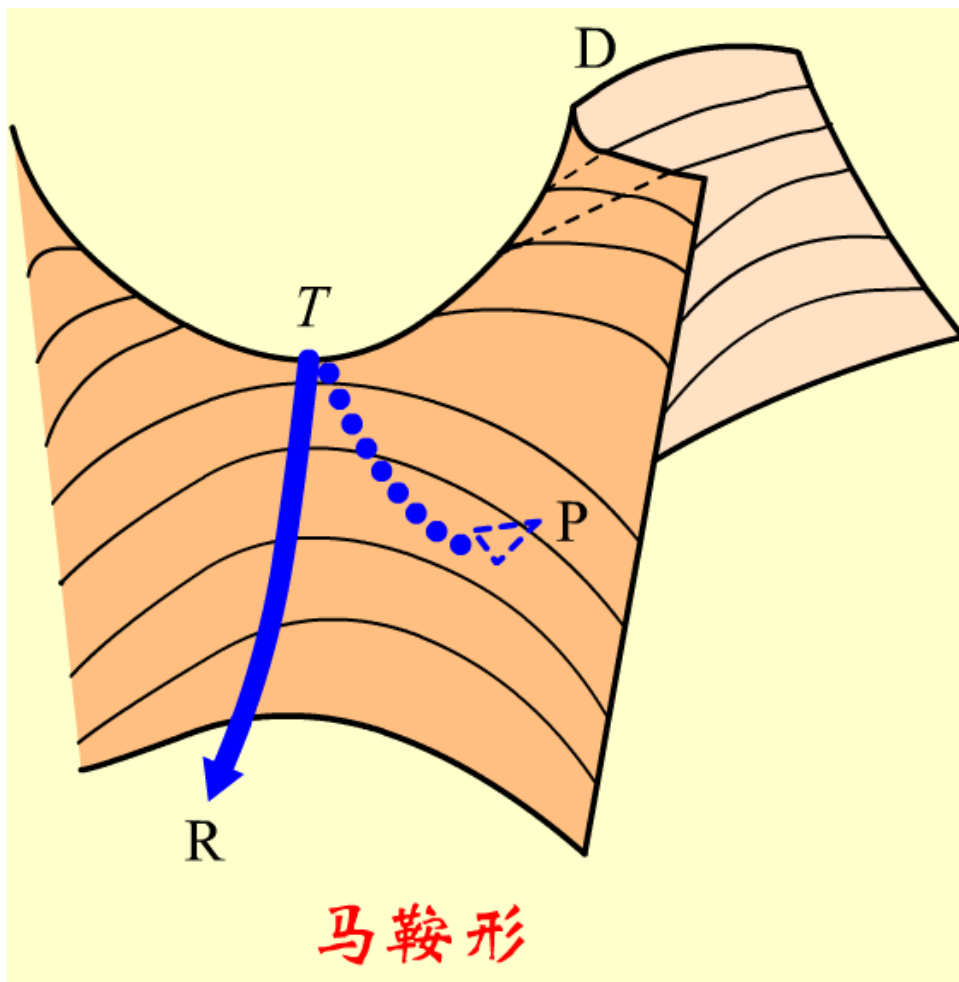


$$E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA}) \text{ 或 } E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, \angle ABC)$$

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

三原子分子反应的势能面



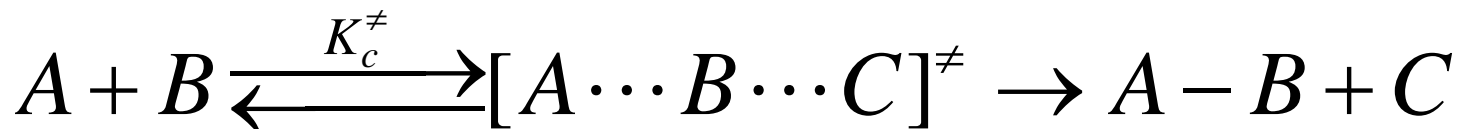


反应坐标：

在势能面上，反应沿着 $RT \rightarrow TP$ 的虚线进行，是一条最低能量的反应途径

三、由过渡态理论计算反应速率常数

1、公式推导和公式



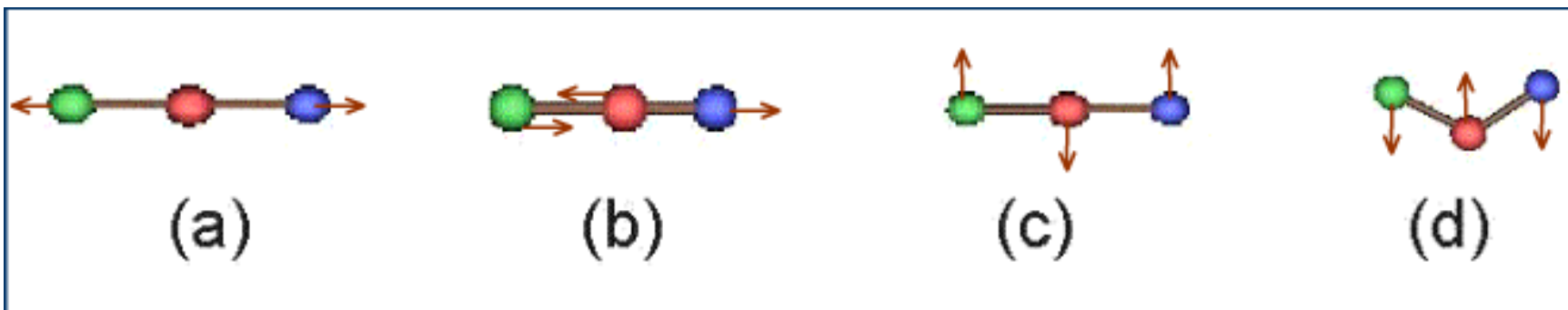
$$K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][B]}$$

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

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

ν 为导致活化络合物分解的不对称伸缩振动频率

K_c^\ddagger 活化络合物与反应物之间的平衡常数



(a)对称伸缩振动 **(b)**不对称伸缩振动 **(c) (d)**弯曲振动

对于过渡态分子，**不对称伸缩振动**没有回收力，会导致它越过势垒分解为产物分子。

所以这种**不对称伸缩振动**每振一次，就使过渡态分子分解，这个**振动频率就是过渡态的分解速率系数**。



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

$$K_c^{\ddagger} = \frac{[A \cdots B \cdots C]^{\ddagger}}{[A][BC]} = \frac{q^{\ddagger}}{q_A q_{BC}} = \frac{f^{\ddagger}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$f^{\ddagger} = f^{\ddagger,0} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \approx f^{\ddagger,0} \frac{k_B T}{h\nu}$$

$$k = \nu K_c^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger,0}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad K_c^{\ddagger} = \frac{f^{\ddagger,0}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

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



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

$$K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][BC]} = \frac{q^\ddagger}{q_A q_{BC}} = \frac{f^\ddagger}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$f^\ddagger = f^\ddagger ' \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \approx f^\ddagger ' \frac{k_B T}{h\nu}$$

$$k = \nu K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{f^\ddagger '}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

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

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

$$K_c^\ominus = K_c^\ddagger (C^\ominus)^{n-1} \quad n \text{ 为所有反应物的计量系数之和}$$

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

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

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

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

$\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus(c^\ominus)$, $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus(c^\ominus)$, $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^\ominus)$ 分别为各物质用浓度表示时的标准摩尔活化熵, 标准摩尔活化焓和标准摩尔活化熵

2、活化焓与实验活化能的关系

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

$$\ln k = \ln(K_c^\ddagger) + \ln T + \ln \frac{k_B}{h}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln(K_c^\ddagger)}{dT} + \frac{1}{T} \quad \frac{E_a}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m^\ddagger}{RT^2} + \frac{1}{T}$$

$$\begin{aligned} E_a &= \Delta_r U_m^\ddagger + RT = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta(pV) + RT \\ &= \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta n RT + RT \end{aligned}$$

对于凝聚相反应: $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + RT$

对于气相反应: $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + nRT$

3、指前因子A与活化熵

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

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

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

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

气相反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 若当成基元反应来处理, 已知673K
 时 $k = 2.34 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_a = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算673K
 时该反应的 $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$, $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$, $\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus$ 和指前因子A

解: $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$ $2.34 \times 10^{-2} = A \exp(-\frac{150 \times 10^3}{8.314 \times 673})$

$$A = 1.02 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad A = \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{1-n} e^n \exp(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R})$$

$$1.02 \times 10^{10} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 673}{6.626 \times 10^{-34}} \times 2.718^2 \times \exp(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{8.314})$$

$$\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus = -70.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus = E_a - nRT = 150 - 2 \times 8.314 \times 673 \times 10^{-3} = 138.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

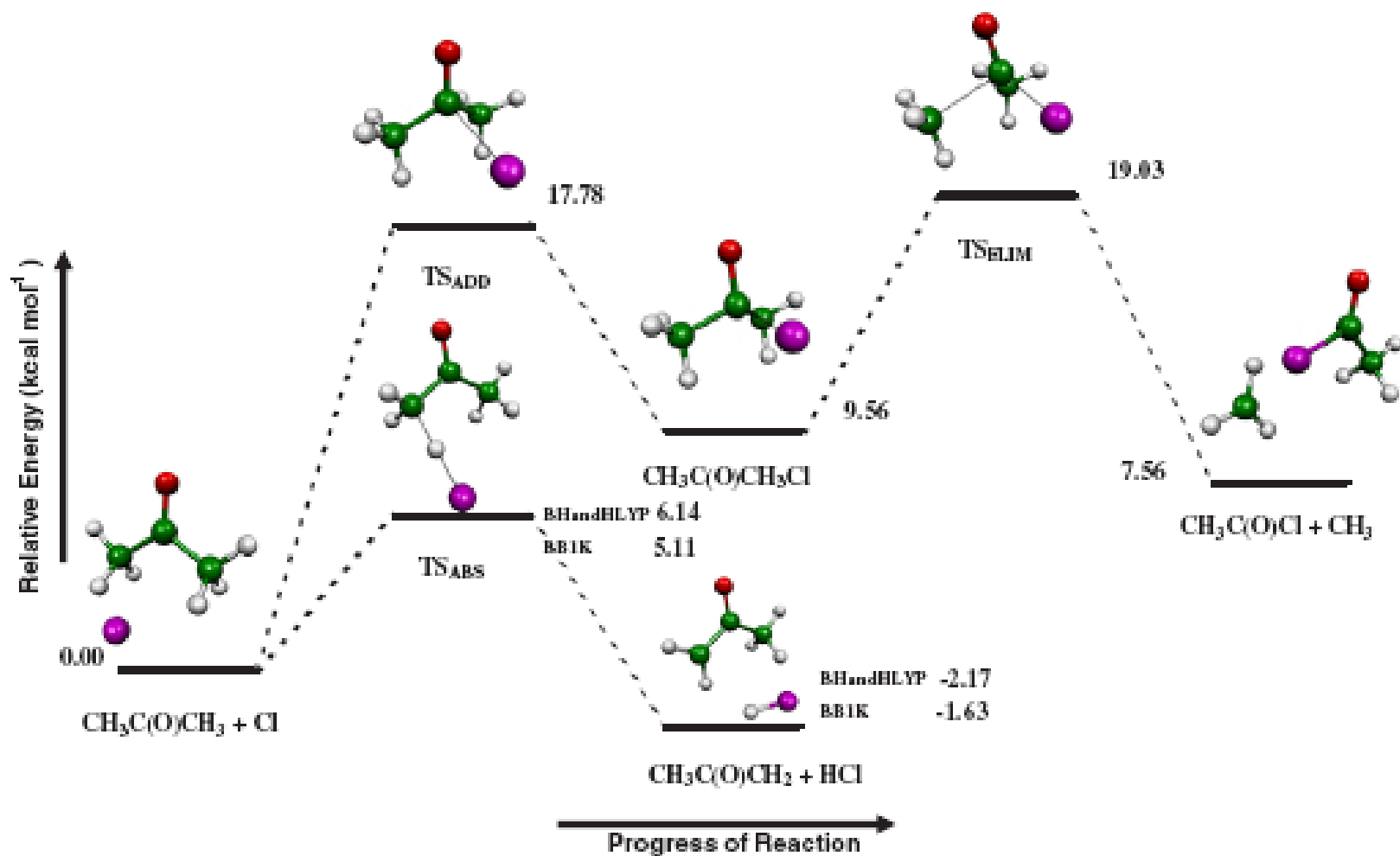
$$\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - T \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus = 138.8 - 673 \times (-70.76) \times 10^{-3} = 190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过渡态理论的优缺点

优点:

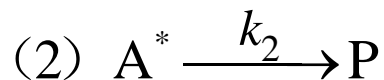
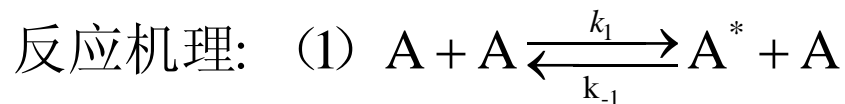
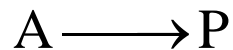
- (1) 形象地描绘了基元反应进展的过程
- (2) 从原子结构的光谱数据和势能面计算宏观反应的速率常数
- (3) 对阿仑尼乌斯的指前因子作了理论说明, 认为它与反应的活化熵有关
- (4) 形象地说明了反应为什么需要活化能以及反应遵循的能量最低原理。

- 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

一、Lindemann理论



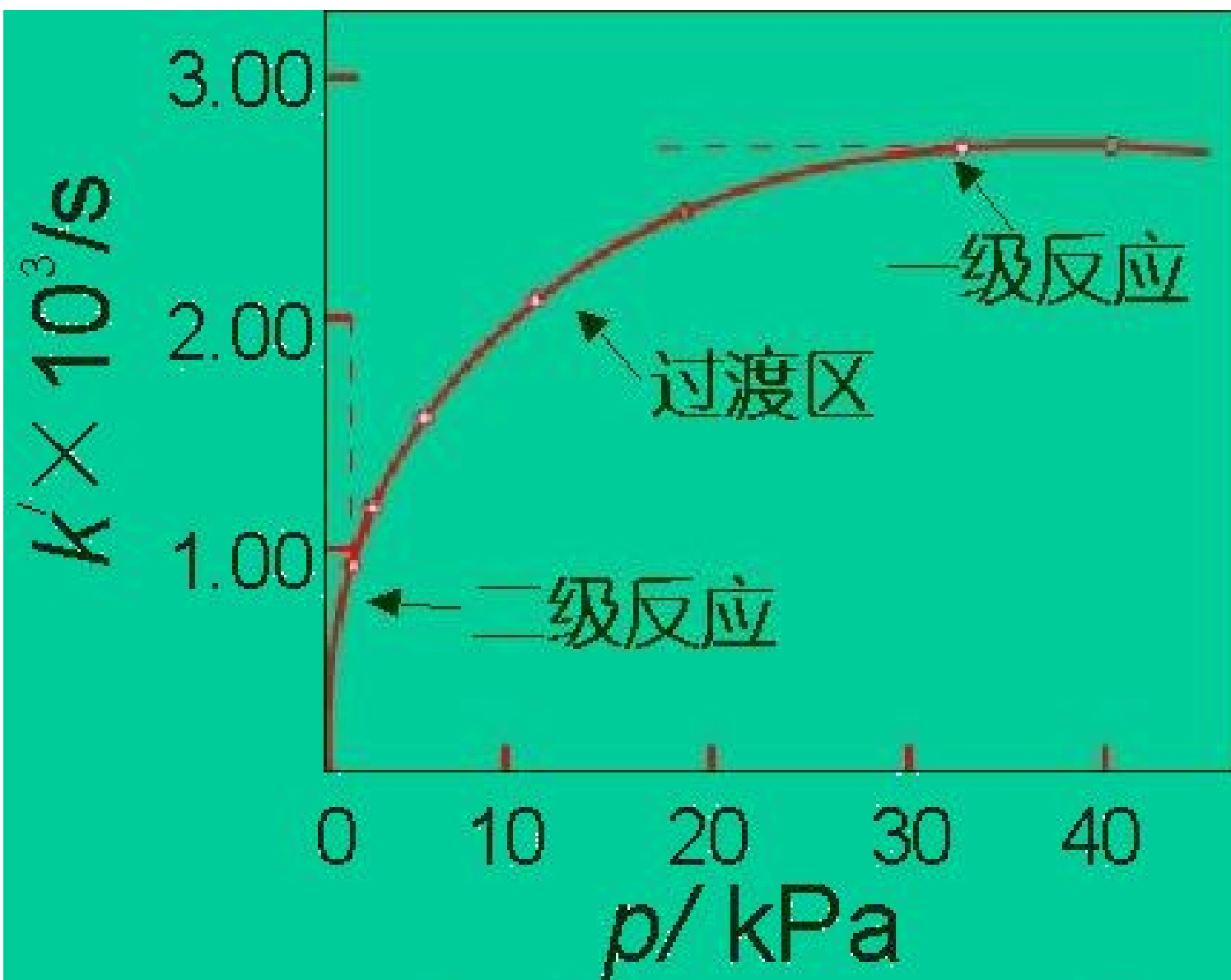
$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0 \quad r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

当 A^* 变为产物的速率远大于 A^* 的消活化速率

$k_2 \geq k_{-1}[A] \quad r = k_1[A]^2$ 反应表现为二级反应

当 A^* 变为产物的速率远小于 A^* 的消活化速率

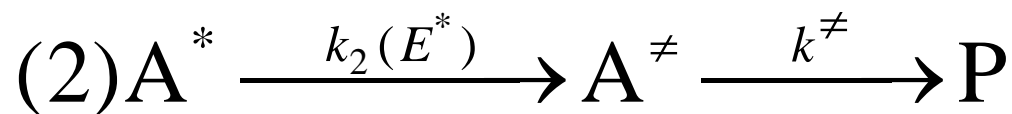
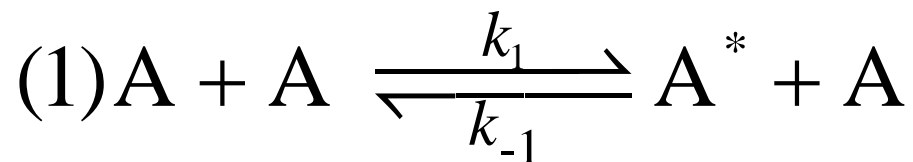
$k_2 \leq k_{-1}[A] \quad r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A]$ 反应表现为一级反应



603K时偶氮甲烷的热分解

二、RRKM理论

二十世纪50年代，Marcus 把30年代由RRKM（Rice-Ramsperger-Kassel）提出的单分子反应理论与过渡态理论结合，对林德曼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：



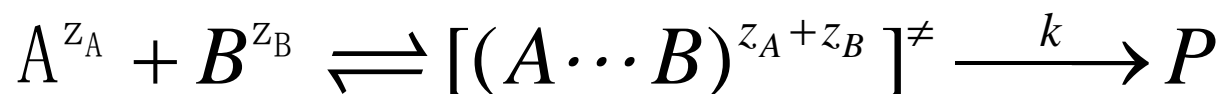
12.5 在溶液中进行的反应

一、溶剂对反应速率的影响

- 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。
- 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
- 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。
- 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。

二、原盐效应

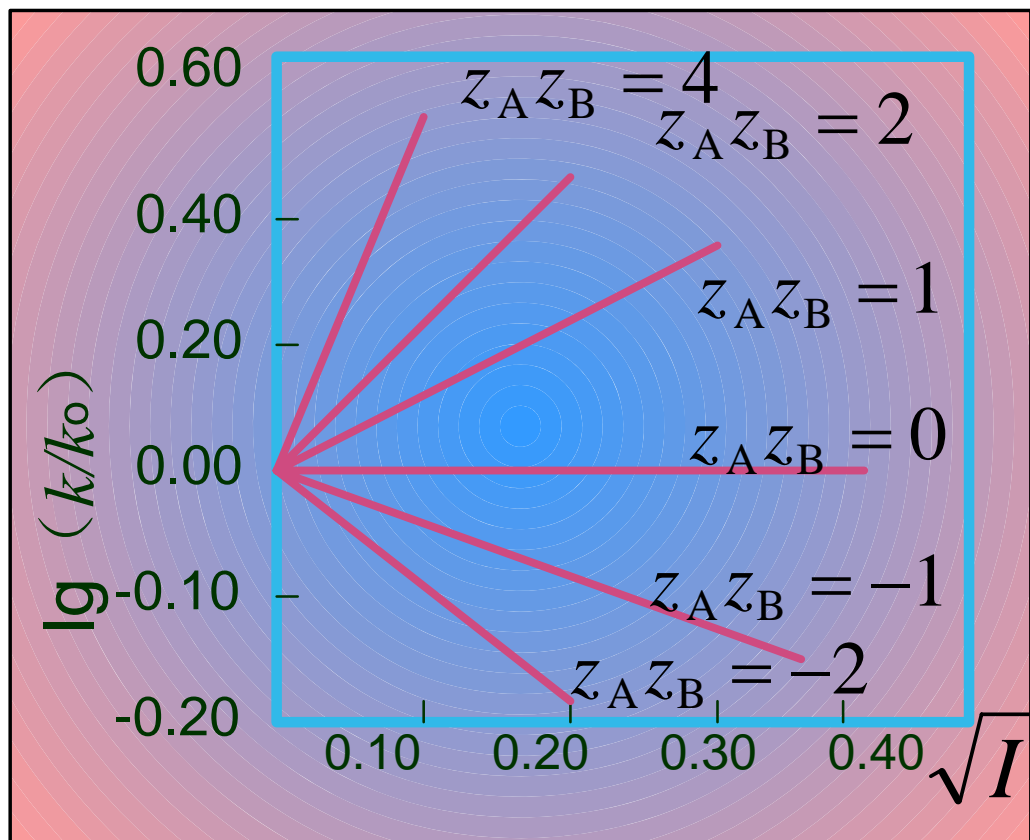
稀溶液中,离子强度对有离子参加反应的反应速率的影响称为原盐效应



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

k_0 无限稀释溶液中的反应速率常数

k 溶液离子强度为 I 时的反应速率常数



- $z_A z_B > 0$, 离子强度增大, k 增大, 正原盐效应
- $z_A z_B < 0$, 离子强度增大, k 减少, 负原盐效应
- $z_A z_B = 0$, 离子强度不影响 k , 无原盐效应

