

Chapter 8. 化学动力学

1. 原子分子图像 during 反应过程

1.1 反应分析

化学反应中的 化学变化、物理变化

Li, Na, Zn, Cu
社会、科学

电子在原子/原子间交换归属

反应前稳定电子态 \rightarrow 产物稳定电子态

电子态：一个反应所有电子态满足元素守恒

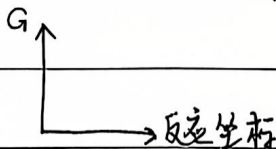
1.2 稳定分子、电子态与反应坐标。

一般意义上 chem reaction: 一组稳定分子 \rightarrow 另一组稳定分子

过程中的电子态：不一定稳定 是含时薛定谔方程的“瞬态解”

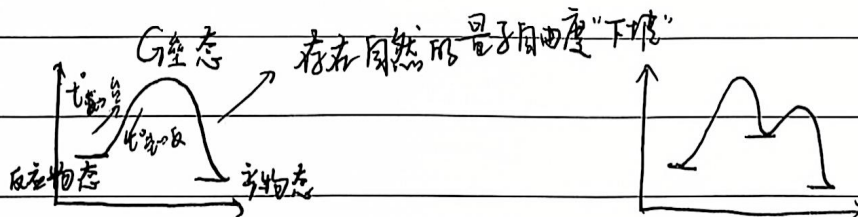
横坐标：反应坐标，复合几何坐标

竖坐标：吉布斯自由能 (每个电子态对应确定的 G)



反映了结构的改变；稳定电子态为极小值(局域)

化学平衡中, $(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p} = 0$ 表示全局性, 且平衡的横坐标是以 mol 数表示的反应进程



基元反应：① 有且只有两个稳定电子态

② 有且只有一个 G 能垒

基态生成的概率：

① 热力学角度：
$$\frac{P_{\text{基}}}{P_{\text{反}}} = \frac{[G_{\text{基}}]}{[A][B]} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

② 时间域角度：
$$P_{\text{反} \rightarrow \text{基}} = \frac{t^\circ}{t_{\text{反} \rightarrow \text{基}} + t_{\text{基} \rightarrow \text{反}}} \rightarrow \frac{1}{t_{\text{反} \rightarrow \text{基}} + t_{\text{基} \rightarrow \text{反}}}$$

频率：不相比亚 $t_{\text{基} \rightarrow \text{反}} \ll t_{\text{反} \rightarrow \text{基}}$

非标准 $\Delta_r G^\circ$ 而是非理想

合并二者: $[过渡态] = \frac{1}{t^\ddagger} \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}} \cdot [反应物]$

1.4 基元反应生成产物的速率

在给定时间 dt 内由过渡态生成计算系数为1的产物P的量 $dp = d\xi$

$A+B \rightarrow P \quad d[P] = \left(\frac{dt}{t^\ddagger}\right) \cdot [过渡态]$
由过渡态生成P的速率
 $v = \frac{1}{t^\ddagger} \cdot [过渡态] = \frac{1}{t^\ddagger t^\ddagger} \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}} \cdot [A][B]$

2. 实验反应动力学

2.1 反应速率与转化率

质量作用定理:

$\frac{d[\xi]}{dt}$ 反应速率常数

$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

推T: $-\frac{d[A]}{dt} = f([A])$

微分动力学方程

Sn2

α, β 为反应级数, 总级数: $\alpha + \beta$

对基元反应总成立, 总级数一般为 0, 1, 2

基础: 焓, 分子在均相溶液中相遇的概率

表面反应: 钠球 $\rightarrow H_2O$
表面催化

核心: 速率常数 k ① 量纲:

① 范托夫经验方程: $\ln k = A - \frac{B}{T}$

② 阿伦尼乌斯“理论化” $\ln k = A - \frac{E_a}{RT}$

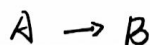
$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$B \rightarrow \frac{E_a}{R}$

E_a : 活化能

A : 指前因子

2.2 积分动力学



$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad -\frac{d[A]}{A} = k dt$

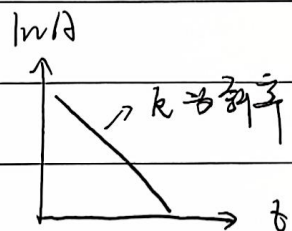
$-\int_{[A]}^{\frac{1}{[A]}} d[A] = k \int_0^t dt$

$-\ln \frac{A}{A_0} = kt, \quad \ln \frac{A}{A_0} = -kt$

$A = [A_0] \cdot e^{-kt}$

$B = [A_0] - [A] = [A_0](1 - e^{-kt})$

$t=0, [B]=0$

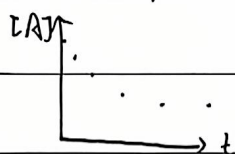


$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$-\ln \frac{1}{2} = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \text{ 半衰期 (物理中常取寿命 } \tau = \frac{1}{k}, \text{ 此时 } [A] = \frac{1}{e} [A]_0)$$

2.3 实验测量



测量值, 绘图

选择函数
拟合

$$[A] = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots$$

初始速率法

$$t=0 \quad [A]_0 = a_0$$

$$v_0 = \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{t=0} = a_1$$

求对数

$$v_0 = k [A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

$$v_0 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

$$\ln v_0 = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \alpha \ln [A]_0 + \beta \ln [B]_0$$

理论动力学:



$$v = k[A][B]$$

历史沿革: 有效碰撞理论: 阿伦尼乌斯 $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, $-\frac{E_a}{R}$ 的提出已有影子

揭示质量作用定律的
origin 为熵

从几个角度考虑

1. 能量 $e^{-\frac{E_a}{RT}}$

2. 速度

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} RT \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

3. 横截面积 a 4. 角度因子 p

综上: $v = ap \cdot \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} [A][B]$

过渡态理论:



假设: 反应物与平衡态处于平衡

非平衡态理论: $v = \frac{1}{t_f + t_b} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta_r H^\ddagger}{RT}} [A][B]$

$$E_a = \Delta_r H_{B \rightarrow \ddagger}$$

$$\Delta S_a = \Delta_r S_{B \rightarrow \ddagger}$$

催化反应

$$K = e^{\frac{-\Delta_r G^\ddagger}{RT}} = K_x \cdot K_y$$

立体催化

eg. 选择性催化 = 手性催化, 外消旋体 \rightarrow R/S
活化熵催化

关于化学统计热力学的几个重要概念

① 权重 W 给定宏观状态的权重

计算某一类微观结构在总权重中的概率 \star

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_{i=1}^n W_i}$$

如何计算权重 W : 一个系统有 N 个相同粒子分配到不同能级位置

可能方法 $W = \frac{N!}{\prod N_i!}$

先做全排列, 再除以各个能级中的排列, 各能级中是等价的。

斯特林近似: $\ln(x!) = x \ln x - x$

② 最可几分布: 具有最大微观结构数 (最大权重) 的宏观状态为最可几宏观状态,

Given enough time, i 系统均会在最可几宏观状态附近涨落
ii 受扰动离开 \rightarrow 回到最可几

the dominate

③ 熵

$$S = k \ln W$$

k 为 Boltzmann 常数 $S \propto \ln W$, 熵

宏观状态的多样性

熵增原理, for 孤立系统, $\Delta S \geq 0$

$$\begin{matrix} 1 & 2 \\ \hline \text{冷} & \text{热} \end{matrix}$$

④ 传热与温度

i $dS_{\text{总}} = dS_{\text{热}} + dS_{\text{冷}} > 0$ 两个小系统未平衡

ii $dS_{\text{总}} = dS_{\text{热}} + dS_{\text{冷}} = 0$ 处于热平衡

$dU_{\text{冷}} = -dU_{\text{热}}$, i, ii 同除以 $dU_{\text{冷}}$

传热的方向的确立

$$\left(\frac{\partial S_{\text{冷}}}{\partial U_{\text{冷}}} \right) - \left(\frac{\partial S_{\text{热}}}{\partial U_{\text{热}}} \right) > 0$$

$$\left(\frac{\partial S_{\text{冷}}}{\partial U_{\text{冷}}} \right) - \left(\frac{\partial S_{\text{热}}}{\partial U_{\text{热}}} \right) = 0$$

系统改变一定能量

引起的熵的变化

变

熵改变的难易程度