

第七章 化学动力学

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

7-1

引言

物理化学多媒体电子教案 V1.0版

化学动力学：

一门研究各种因素对反应速率的影响规律的科学。

- 反应物、产物、催化剂其它物质浓度
- 系统的温度和压力
- 光、电、磁等外场

化学动力学：

宏观化学动力学——从宏观变量如浓度、温度、压力等出发，研究基元反应和复合反应的速率。

微观化学动力学——从微观的物质特性如分子尺寸、几何构型，以及分子的平动、转动、振动和电子的运动出发，研究基元反应的速率。

7-2

化学反应的速率

物理化学多媒体电子教案 V1.0版

化学反应速率表示:

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$$

$$d\xi = \nu_{\text{B}}^{-1} dn_{\text{B}}$$

转化速率

$$\dot{\xi} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \frac{dn_{\text{B}}}{dt}$$

反应速率

$$\nu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{\nu_{\text{B}} V} \frac{dn_{\text{B}}}{dt}$$

(V 恒定)

$$\nu = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \frac{dc_{\text{B}}}{dt}$$

化学反应速率表示:

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$$

$$d\xi = \nu_{\text{B}}^{-1} dn_{\text{B}}$$

消耗速率

$$\nu_{\text{A}} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{A}}}{dt}$$

$$\nu_{\text{A}} = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt}$$

(V 恒定)

生成速率

$$\nu_{\text{P}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{P}}}{dt}$$

$$\nu_{\text{P}} = \frac{dc_{\text{P}}}{dt}$$

(V 恒定)

U ——与物质选择**无关**

U_A U_P ——与物质选择**有关**

$$U = -\frac{U_A}{V_A} = \frac{U_P}{V_P}$$

U ξ U_A U_P ——恒为正, >0



$$\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt}$$

$$\nu_{N_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{N_2}}{dt} \quad \nu_{H_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad \nu_{NH_3} = \frac{1}{V} \frac{dn_{NH_3}}{dt}$$

$$\nu = \nu_{N_2} = \nu_{H_2} / 3 = \nu_{NH_3} / 2$$

$$\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3V} \frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dn_{NH_3}}{dt}$$

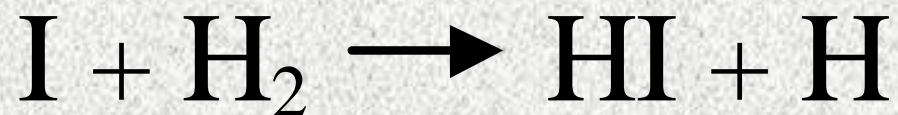
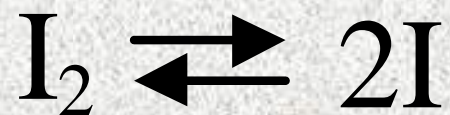
7-3 反应速率方程

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

化学反应分类：

基元反应——由反应物一步生成产物的反应，没有可由宏观实验方法探测到的中间产物。

复合反应——由两个以上的基元反应组合而成的反应。组合的方式或先后次序称为**反应机理**。



反应速率方程（动力学方程）

——在其它因素固定不变的条件下，定量描述各种物质的浓度对反应速率影响的数学方程。

基元反应： 速率方程可根据质量作用定律直接写出

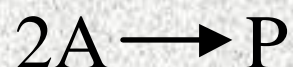
——基元反应的速率与反应物的浓度的乘方的之积成正比。且浓度项的指数等于相应的化学计量数的绝对值。

单分子反应



$$v = kc_A$$

双分子反应



$$v = kc_A^2$$

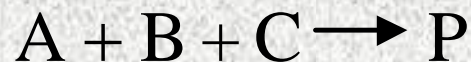


$$v = kc_A c_B$$

三分子反应



$$v = kc_A^2 c_B$$



$$v = kc_A c_B c_C$$

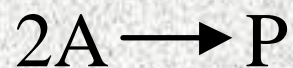
基元反应： 速率方程可根据质量作用定律直接写出

单分子反应



$$v = kc_A$$

双分子反应



$$v = kc_A^2$$

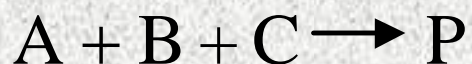


$$v = kc_Ac_B$$

三分子反应



$$v = kc_A^2c_B$$



$$v = kc_Ac_Bc_C$$

- **反应分子数** n = 各反应物分子个数之和
- **速率常数** k 是基元反应的特性，并随温度而变

复合反应： 通常根据实验得出经验的反应速率方程

◆ 幂函数型速率方程

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$$

$c_A, c_B, c_C \dots$ — 一般指反应物浓度

- 分级数 $\alpha, \beta, \gamma \dots$ 。可以是整数，分数或负数
- 反应级数 n 。分级数之和。 $n = \alpha + \beta + \gamma$
- 速率系数 k 。是反应的特性，并随温度而变

复合反应： 通常根据实验得出经验的反应速率方程

◆ **幂函数型速率方程**

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$$

$$v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$$

$$v_P = k_P c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$$

$$k = -\frac{k_A}{\nu_A} = \frac{k_P}{\nu_P}$$

复合反应：通常根据实验得出经验的反应速率方程

◆ **非幂函数型速率方程**

$$v = \frac{kc_A^\alpha c_B^\beta \dots}{1 + k'c_A^{\alpha'} c_B^{\beta'} \dots}$$

非幂函数型速率方程往往预示着复合反应有着比较复杂的反应机理。



简单级数的反应

对峙反应

连串反应

平行反应

7-4 反应速率方程 的积分形式

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

简单级数反应

——化学反应的反应级数为简单的正整数

简单级数反应 { 基元反应
反应级数为正整数的复合反应

如

$$v = kc_A^2 \quad \text{基元反应速率方程} \quad ?$$

简单级数反应的速率方程

设



$$t = 0$$

$$c_{A0}$$

$$t = t$$

$$c_A$$

x 为 $t = t$ 时反应物A所消耗的浓度 $x = c_{A0} - c_A$

采用消耗速率表示速率方程

零级反应: $n=0$



微分形式

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_A$$

$$x = c_{A0} - c_A$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = k_A \int_0^t dt$$

积分形式

$$c_{A0} - c_A = x = k_A t$$

$$\alpha c_{A0} = k_A t$$

$$\alpha = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{x}{c_{A0}}$$

反应的特征:

$$c_{A0} - c_A = x = k_A t$$

- 以反应物浓度 c_A 对时间 t 作图是一条直线，表明速率与浓度无关，直线的斜率的负值即为 k_A
- k_A 具有浓度 · 时间⁻¹的量纲
- 半衰期与初始浓度成正比，与速率系数成反比

$$t_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k_A}$$

一级反应: $n=1$



$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A = \frac{dx}{dt} = k_A (c_{A0} - x)$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{1}{c_A} dc_A = \int_0^t k_A dt$$

$$\ln\{c_A\} = \ln\{c_{A0} - x\} = -k_A t + \ln\{c_{A0}\}$$

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x}$$

$$k_A t = \ln \frac{1}{1 - \alpha}$$

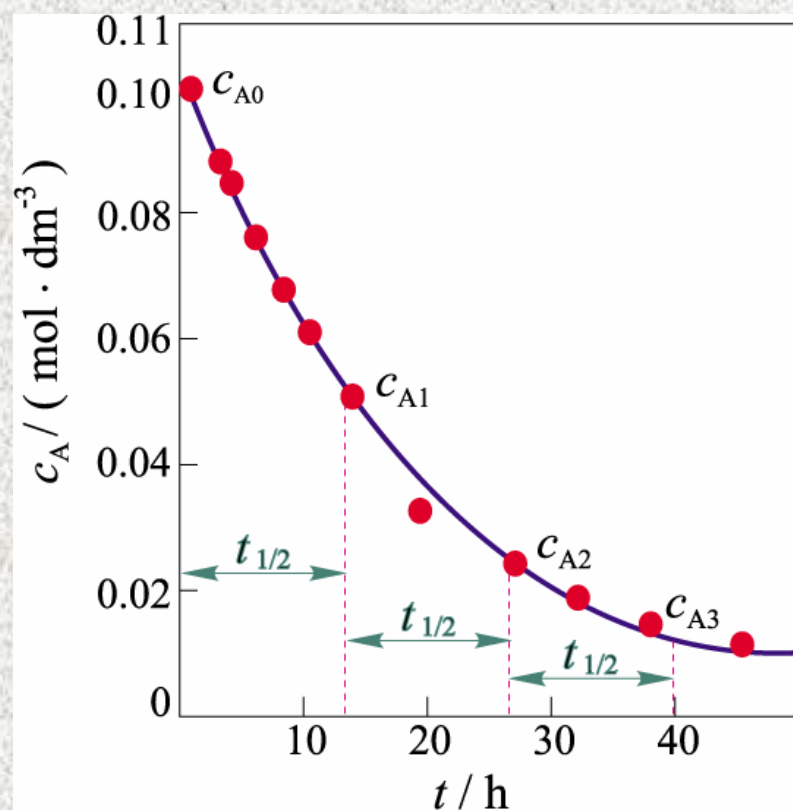
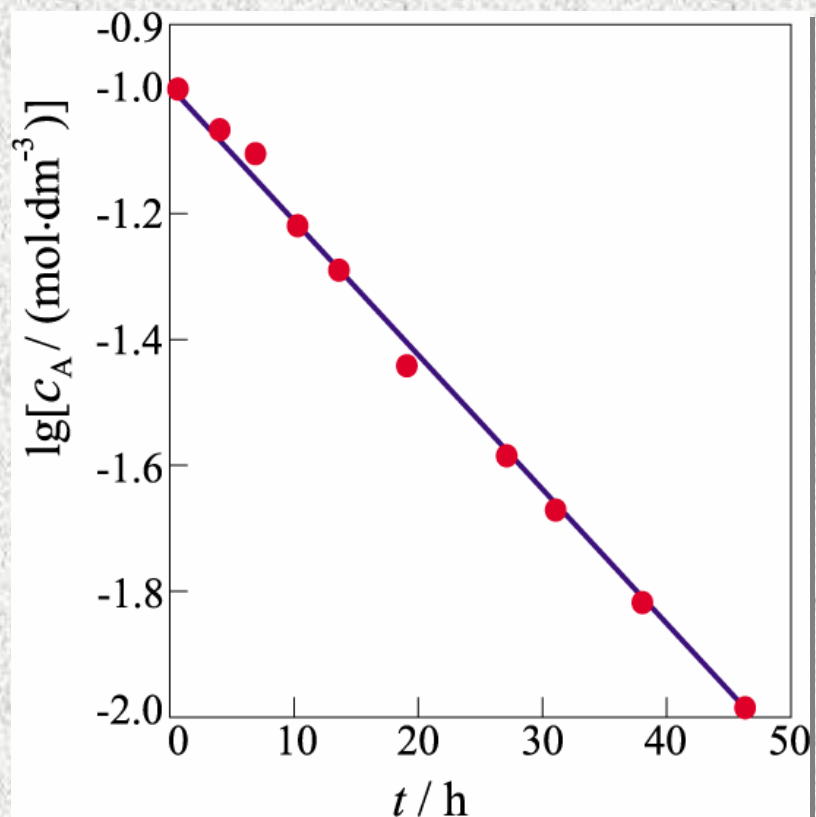
积分形式

反应的特征:

$$\begin{aligned}\ln\{c_A\} &= \ln\{c_{A0} - x\} \\ &= -k_A t + \ln\{c_{A0}\}\end{aligned}$$

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x}$$

- $\ln\{c_A\}$ 对 t 作图是一条直线, 斜率的负值即 k_A
- k_A 具有时间⁻¹的量纲, 表达为T⁻¹。一级反应速率系数的值与浓度单位无关。
- 半衰期与 k_A 成反比, 与 c_{A0} 无关。 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$



叔丁基溴在丙酮和水的混合溶剂（含水10%）中水解生成叔丁醇的动力学实验结果

二级反应: $n=2$



速率方程的两种形式:

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 \\ \beta &= 0 \end{aligned} \quad v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2 = \frac{dx}{dt} = k_A (c_{A0} - x)^2$$

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 \\ \beta &= 1 \end{aligned} \quad v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B = \frac{dx}{dt} \\ = k_A (c_{A0} - x) \left(c_{B0} - \frac{b}{a} x \right)$$

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2 = \frac{dx}{dt} = k_A (c_{A0} - x)^2$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{1}{c_A^2} dc_A = \int_0^t k_A dt$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{A0} - x} - \frac{1}{c_{A0}} = k_A t$$

$$k_A = \frac{c_{A0} - c_A}{tc_{A0}c_A} = \frac{x}{tc_{A0}(c_{A0} - x)}$$

$$k_A t = \frac{\alpha}{c_{A0}(1 - \alpha)}$$

积分
形式

反应的特征:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k_A t$$

- $\frac{1}{c_A}$ 对 t 作图是一条直线，斜率即 k_A 。
- k_A 具有浓度⁻¹·时间⁻¹的量纲，表达为 $L^3N^{-1}T^{-1}$ 。
- 半衰期与 k_A 和 c_{A0} 的乘积成反比。

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_{A0}}$$

$$a=b, \quad c_{A0} = c_{B0}$$

$$a/b = c_{A0} / c_{B0}$$

$$v_A = k_A c_A c_B$$

$$v_A = \frac{b}{a} k_A c_A^2$$



$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2$$



$$a=b, \quad c_{A0} \neq c_{B0}$$

$$v_A = k_A (c_{A0} - x)(c_{B0} - x)$$

$$v_A = k_A c_A c_B \quad a = b \quad c_{A0} \neq c_{B0}$$

$$v_A = \frac{dx}{dt} = k_A (c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \quad \frac{dx}{(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)} = k_A dt$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \int_0^x \left(\frac{1}{c_{B0} - x} - \frac{1}{c_{A0} - x} \right) dx = k_A \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{c_{B0}(c_{A0} - x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)} = k_A t$$

$$k_A = \frac{1}{t(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{B0}(c_{A0} - x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)}$$

积分形式

n 级反应:



$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n = \frac{dx}{dt} = k_A (c_{A0} - x)^n$$

$$\int_0^x \left[\frac{dx}{(c_{A0} - x)^n} \right] = \int_0^t k_A dt$$

积分形式

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(c_{A0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right] = k_A t$$

$n \neq 1$

$$k_A = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(c_{A0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right]$$

反应的特征:

- $\frac{1}{c_A^{n-1}}$ 对 t 作图是一条直线, 斜率即 k_A 。
- k_A 具有浓度¹⁻ⁿ·时间⁻¹的量纲, $L^{3(n-1)}N^{(1-n)}T^{-1}$ 。
- 半衰期与 k_A 和 c_{A0}^{n-1} 的乘积成反比。

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A0}^{n-1}}$$

$n \neq 1$

分压表示的速率方程



若A为恒温恒
容下理想气体

$$v_A = -\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^n$$

$$p_A = c_A RT$$

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_p (RT)^{n-1} c_A^n$$

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

$$k_A = k_p (RT)^{n-1}$$



讨论:

反应分子数 基元反应方程式中反应物的分子数。

反应级数或分级数 表示反应物质的浓度对反应速率的影响程度。

速率常数或速率系数 是指反应物质浓度均为 $1\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 或 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时的反应速率，包含了除浓度外的所有其它因素对反应速率的影响。

反应级数、分级数、速率系数 均为物质特性，一般应通过实验获得。

例：某地落下一陨石，经分析，每克陨石中含铀（ U^{238} ） $6.3 \times 10^{-8} \text{g}$ ，把样品熔融后收集逸出的氦气，记其在 273.2K ， 101.325KPa 下的体积，知每克陨石含氦（ He^4 ） $20.77 \times 10^{-6} \text{cm}^3$ 。已知一个铀原子彻底衰变后可放出8个氦原子，铀的衰变属一级反应，其半衰期为 4.51×10^9 年。若假定陨石形成时不含氦（ He^4 ），以后也没有损失，试计算该陨石年龄。

题意分析:

求陨石年龄

求反应时间 t

动力学方程

C_0, C_t

一级反应

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

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{4.51 \times 10^9 \text{ Y}} = 1.53 \times 10^{-10} \text{ Y}^{-1}$$

$$n_t = \left(\frac{6.3 \times 10^{-8}}{238} \right) \text{ mol} = 2.64 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

$$n_0 = ?$$



$t=0$	n_0	0	0
$t=t$	n_t	$n_0 - n_t$	$8(n_0 - n_t)$

$$8(n_0 - n_t) = \frac{pV}{RT} \implies n_0 = \frac{pV}{8RT} + n_t$$

$$n_0 = \left(\frac{101.325 \times 10^3 \times 20.77 \times 10^{-12}}{8 \times 8.3145 \times 273.2} + 2.64 \times 10^{-10} \right) \text{mol}$$

$$= 3.80 \times 10^{-10} \text{mol}$$

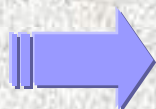
$$\ln\left(\frac{n_0}{n_t}\right) = 1.53 \times 10^{-10} \times \left(\frac{t}{\text{年}}\right)$$

$$t = \left(\frac{1}{1.53 \times 10^{-10}} \times \ln \frac{3.8 \times 10^{-10}}{2.64 \times 10^{-10}} \right) \text{年}$$

$$= 2.37 \times 10^9 \text{年}$$

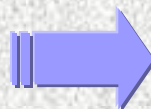
$$= 2.37 \text{亿年}$$

基元反应



复合反应

简单反应



复杂反应

简单级数反应

对峙反应

连串反应

平行反应

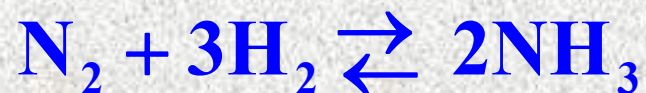
$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$$

7-5 对峙反应

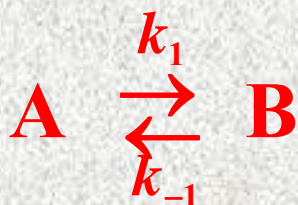
物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

对峙反应

——由两个互为逆反应组合起来的反应



一级对峙反应



$$v_1 = k_1 c_A$$

$$v = v_1 - v_{-1} = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

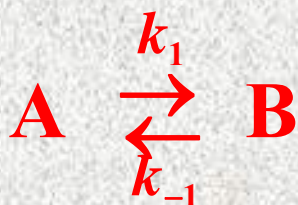
$$v_{-1} = k_{-1} c_B$$

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1 c_{A0} - (k_1 + k_{-1})x$$

$$\int_0^x \frac{1}{k_1 c_{A0} - (k_1 + k_{-1})x} dx = \int_0^t dt$$

$$\ln c_{A0} - \ln \left(c_{A0} - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} x \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

一级对峙反应



$$k_1(c_{A0} - x_e) = k_{-1}x_e$$

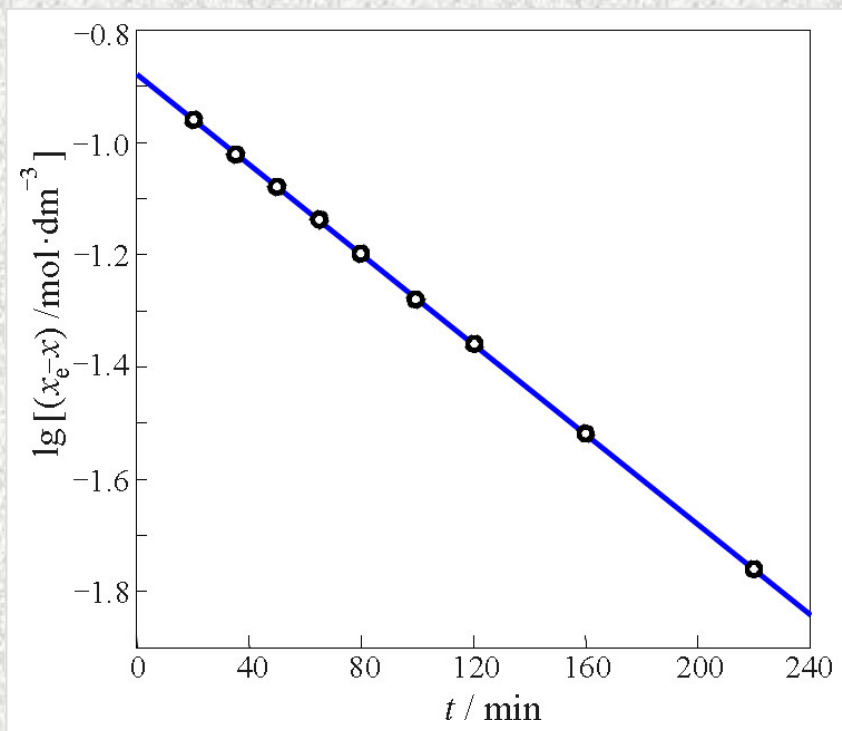
$$c_{A0} = \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} x_e$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{c_{A0} - x_e} = K_c$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

一级对峙反应的特征

- $\ln\{x_e - x\}$ 与 t 呈线性关系
- 反应完成一半所需时间为 $\ln 2 / (k_1 + k_{-1})$



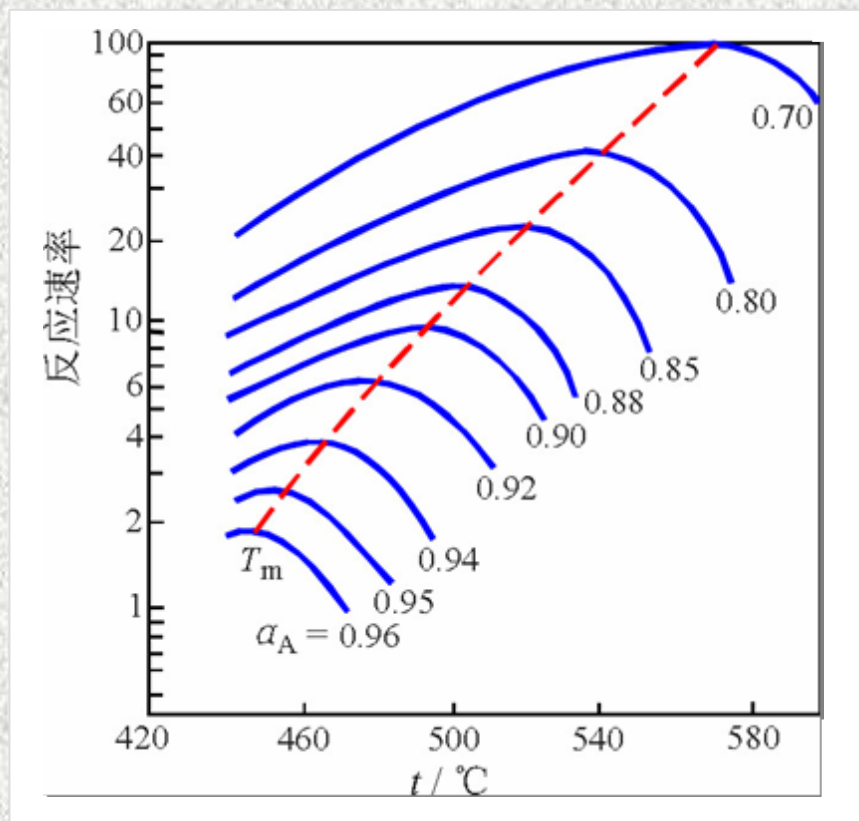
$$\left. \begin{aligned} -\text{斜率} &= k_1 + k_{-1} \\ K_c &= k_1 / k_{-1} \end{aligned} \right\}$$

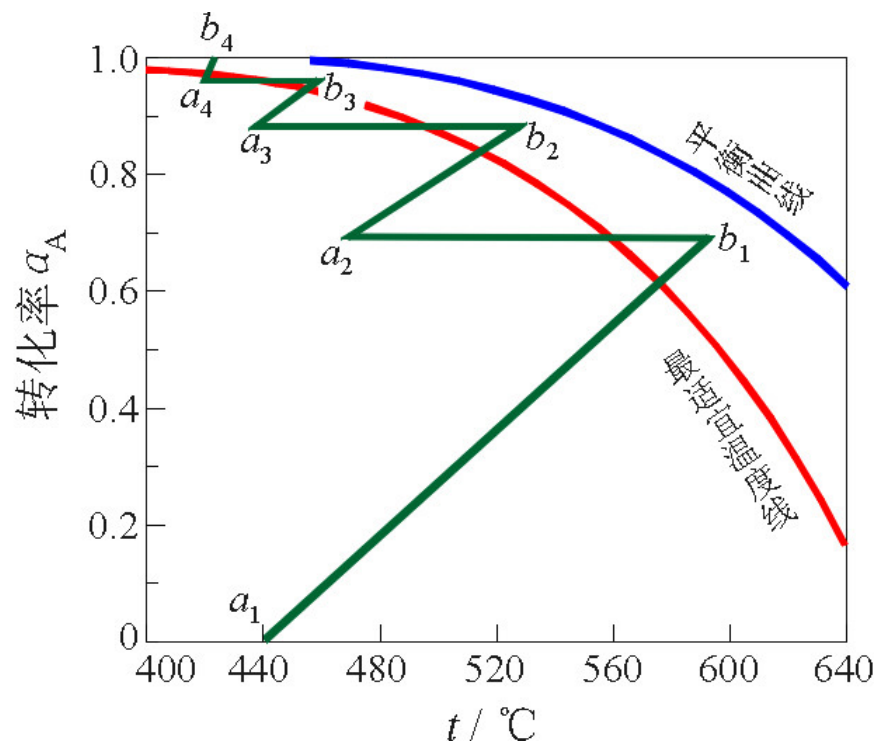
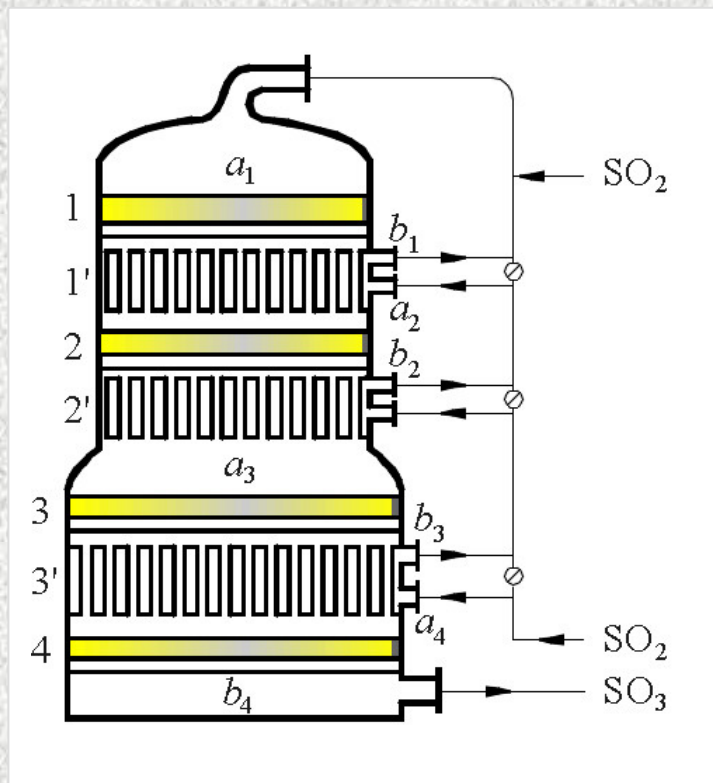
羟基丁酸转变
的动力学曲线

放热对峙反应的最适宜温度

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(c_{A0} - x) - \frac{k_1}{K_c} x$$





SO_2 氧化四段反应器及操作示意图

1, 2, 3, 4—催化剂层; 1', 2', 3'—换热器

7-6 连串反应

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

连串反应

——一个反应的某产物是另一个非逆向反应的反应物，如此组合的反应称为连串反应



• • • • •

一级连串反应的速率方程



$$t=0 \quad c_{A0}$$

$$t=t \quad c_A \quad c_B \quad c_C$$

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$v_B = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$v_C = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

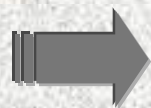
一级连串反应的速率方程



$$t=0 \quad c_{A0}$$

$$t=t \quad c_A \quad c_B \quad c_C$$

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$



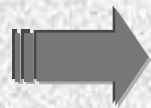
$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$v_B = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$



$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$v_C = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$



$$c_A + c_B + c_C = c_{A0}$$

积分形式

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

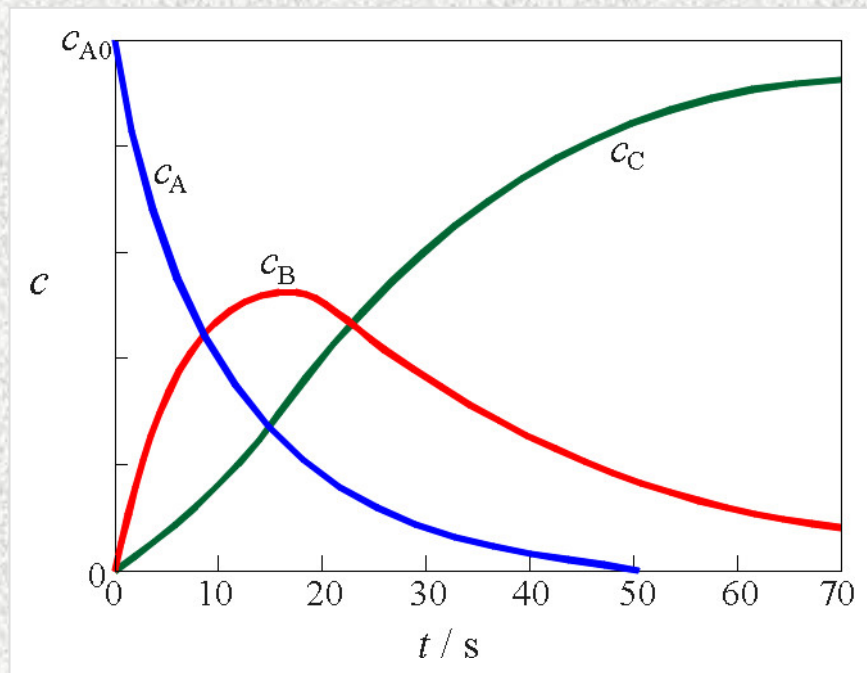
$$c_C = c_{A0} \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

积分形式

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = c_{A0} \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$



特征---中间物B的浓度在反应过程中出现极大值

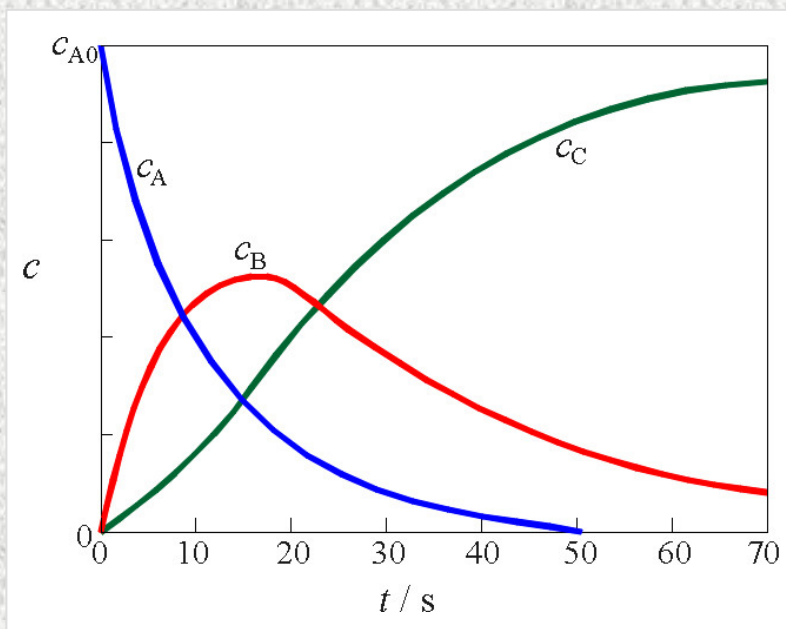
$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{dc_B}{dt} = c_{A0} k_1 \frac{k_2 e^{-k_2 t_{\max}} - k_1 e^{-k_1 t_{\max}}}{k_2 - k_1} = 0$$

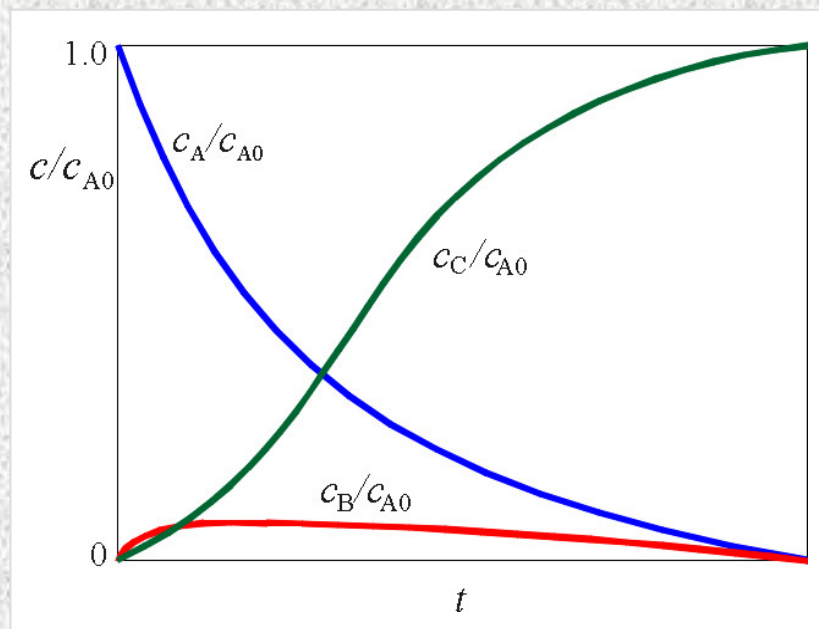
$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$c_{B,\max} = c_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2 / (k_2 - k_1)}$$

$$c_{B,\max} = c_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$



稳定中间物



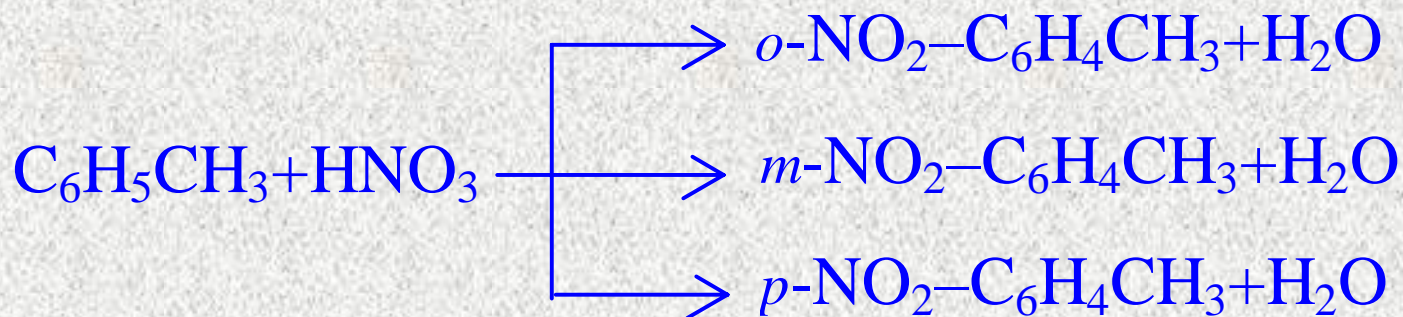
不稳定中间物

7-7 平行反应

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

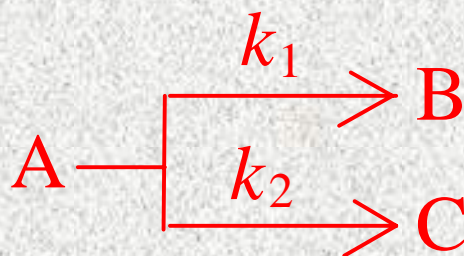
平行反应

——反应物同时独立地参与两个或多个反应，如此组合的反应称为平行反应，又称**联立反应**



甲苯硝化生成邻、间、对位硝基甲苯

一级平行反应的速率方程



$$v_{\text{B}} = \frac{dc_{\text{B}}}{dt} = k_1 c_{\text{A}}$$

$$v_{\text{C}} = \frac{dc_{\text{C}}}{dt} = k_2 c_{\text{A}}$$

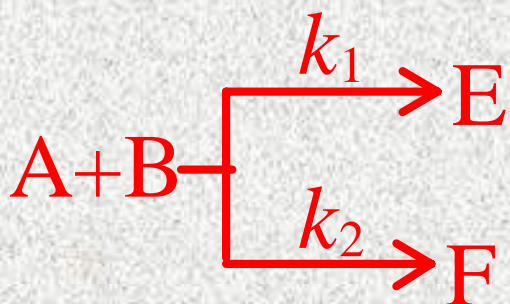
$$v_{\text{A}} = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = v_{\text{B}} + v_{\text{C}} = (k_1 + k_2) c_{\text{A}}$$

一级平行反应速率方程的积分形式

$$c_A = c_{A0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\begin{array}{l} c_B = c_{A0} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \frac{k_1}{k_1 + k_2} \\ \hline c_C = c_{A0} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \frac{k_2}{k_1 + k_2} \end{array} \rightarrow \frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

特征---产物浓度之比等于反应速率系数之比



$$v_E = k_1 c_A^{\alpha_1} c_B^{\beta_1} \quad \alpha_1 = \alpha_2$$

$$v_F = k_2 c_A^{\alpha_2} c_B^{\beta_2}$$

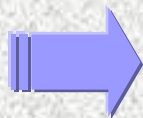
$$\beta_1 = \beta_2$$

$$\frac{c_E}{c_F} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\frac{dc_{\text{邻}}}{dt} = k_{\text{邻}} c_{\text{甲苯}} c_{\text{硝酸}}$$

$$\frac{dc_{\text{间}}}{dt} = k_{\text{间}} c_{\text{甲苯}} c_{\text{硝酸}}$$

$$\frac{dc_{\text{对}}}{dt} = k_{\text{对}} c_{\text{甲苯}} c_{\text{硝酸}}$$



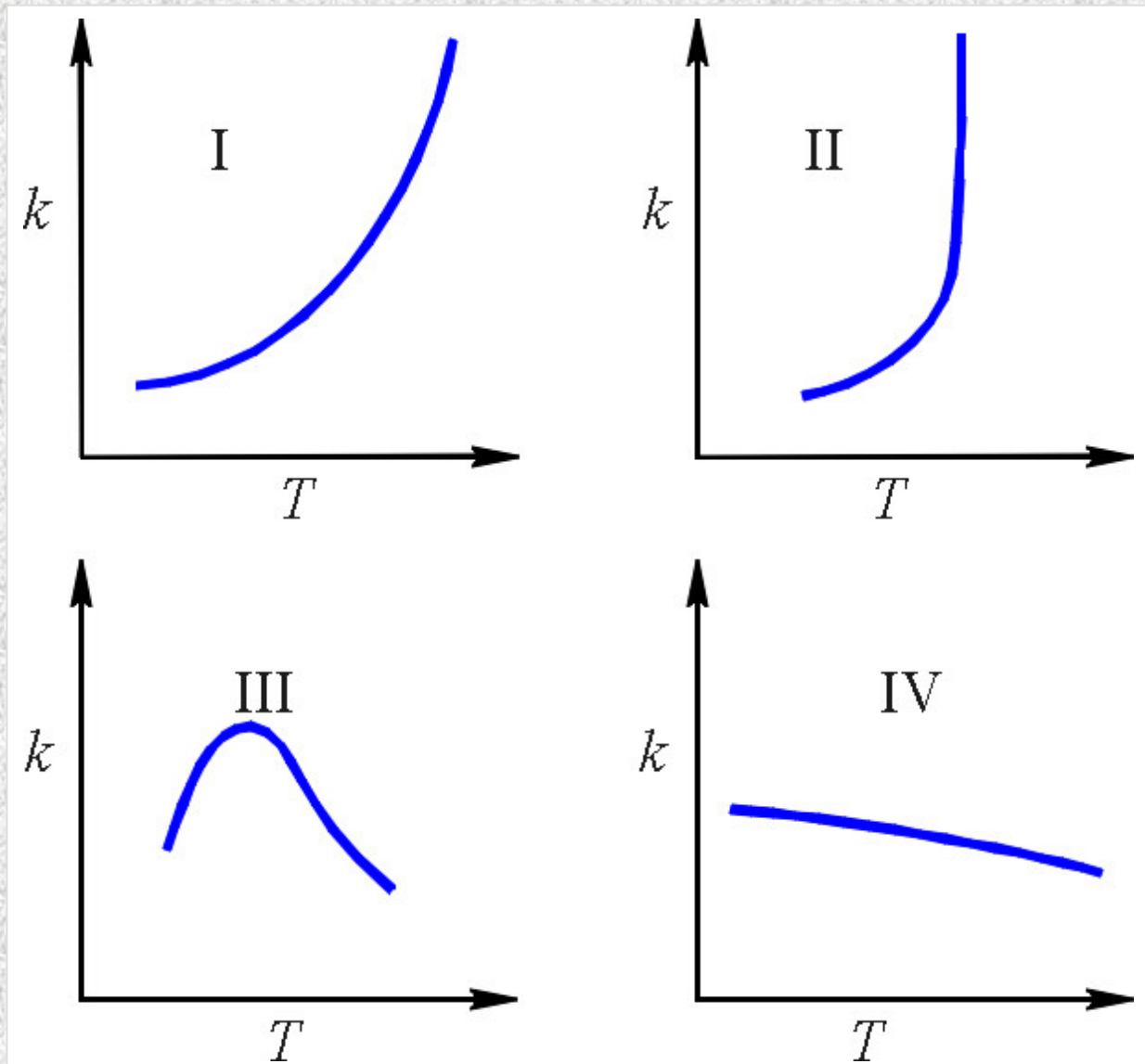
邻位	58.5%
间位	4.4%
对位	36.8%

7-8 温度对反应 速率的影响

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

温度对反应速率影响！

改变速率常数或速率系数



范特霍夫 (1884)

$$k_{t+10^{\circ}\text{C}} / k_t \approx 2 \sim 4$$

$$k = A e^{-E_a / (RT)}$$

贝特洛 (1862)

$$k = A e^{DT}$$

柯奇 (1893)

$$k = AT^m e^{-E_0 / (RT)}$$

哈柯脱和艾松 (1895)

$$k = AT^m$$

阿仑尼乌斯方程

活化能

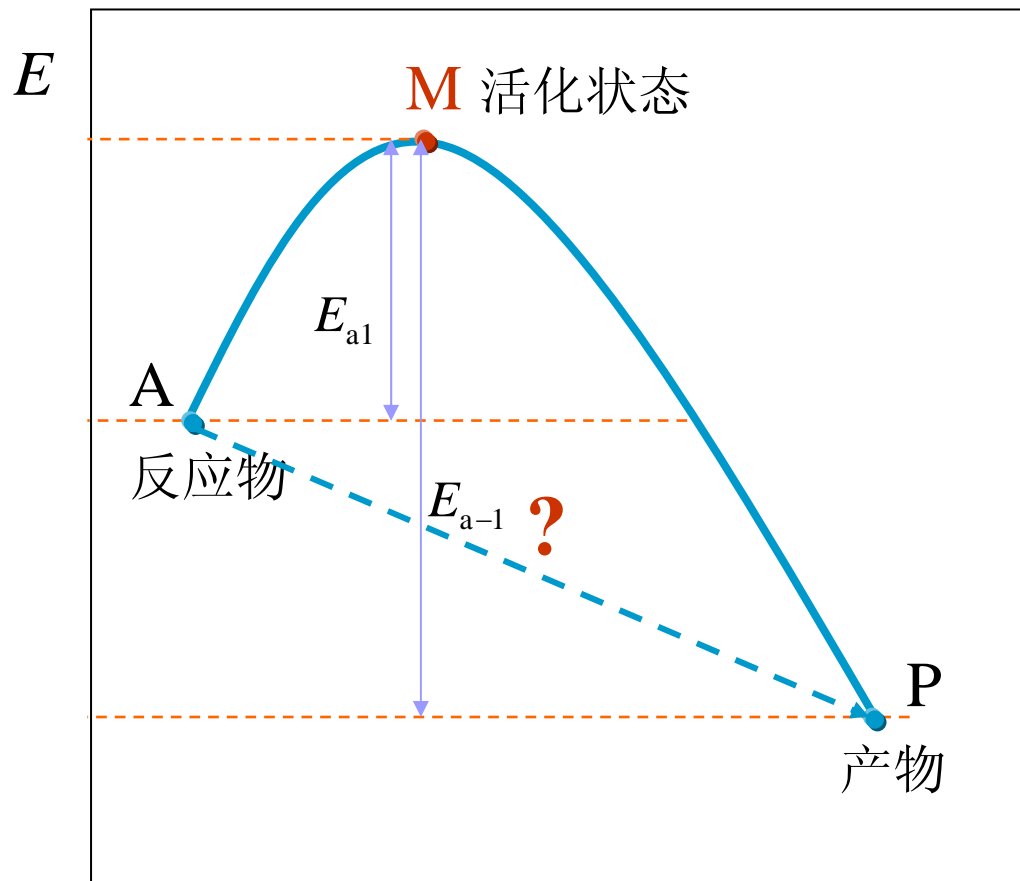
$$\frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

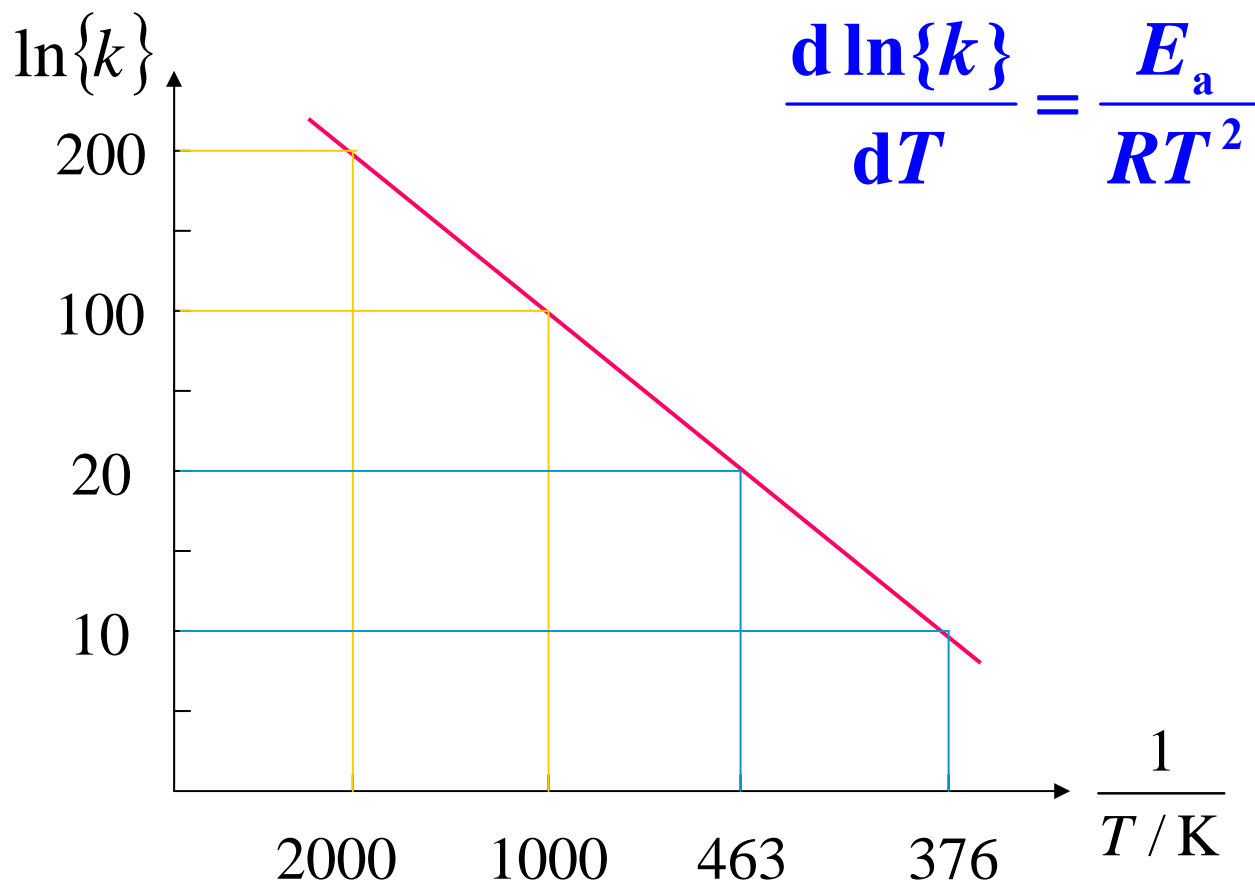
速率系数

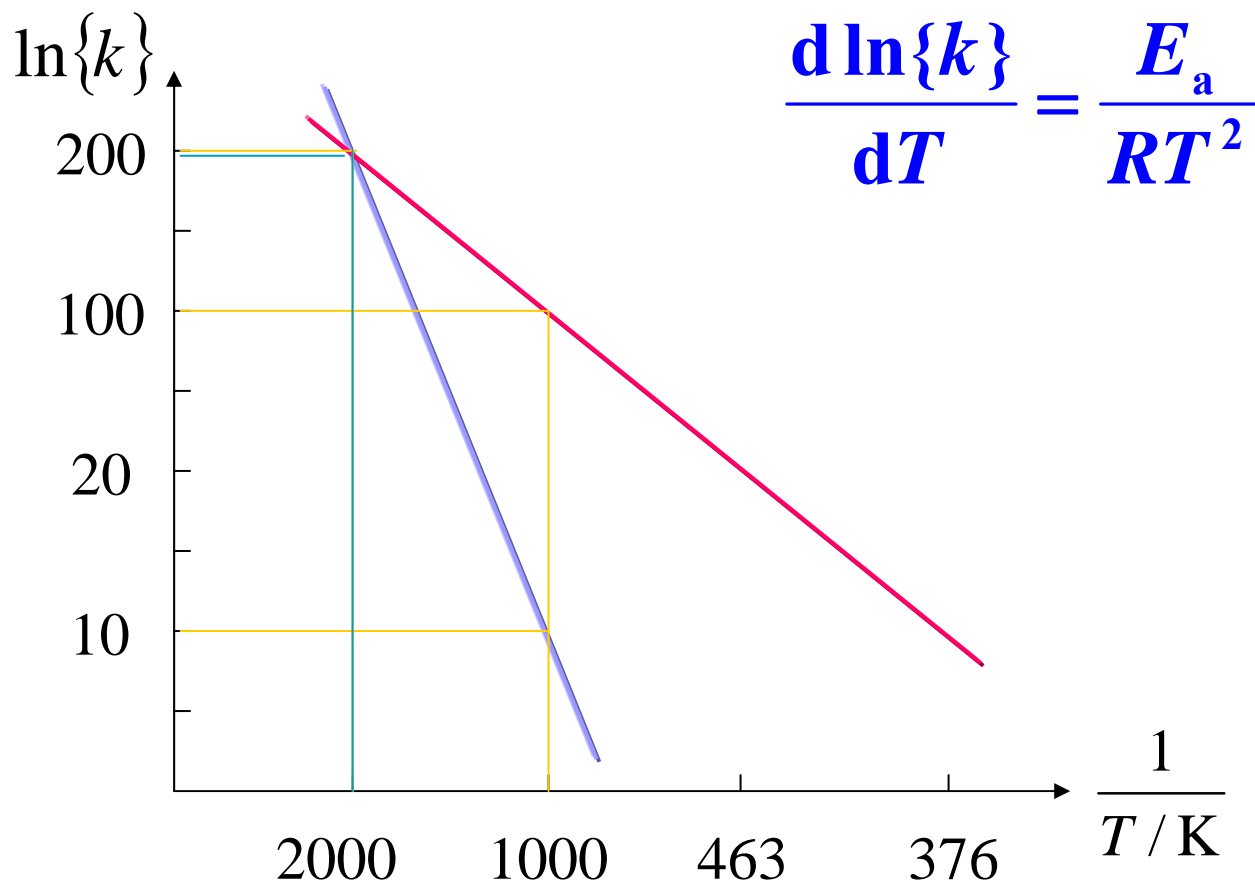
$$k = A e^{-E_a / (RT)}$$

指前因子

活化能因子





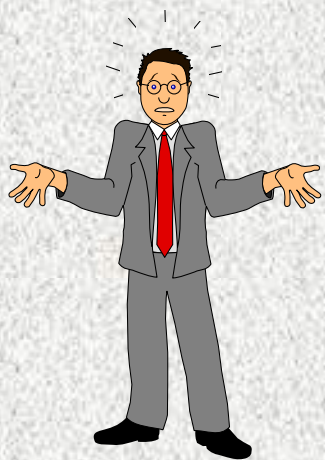


$E_a < 63\text{kJ}$ 室温下瞬时完成

$E_a \approx 105\text{kJ}$ 室温下进行

$E_a \approx 170\text{kJ}$ 200°C左右进行

$E_a \approx 300\text{kJ}$ 800°C左右进行



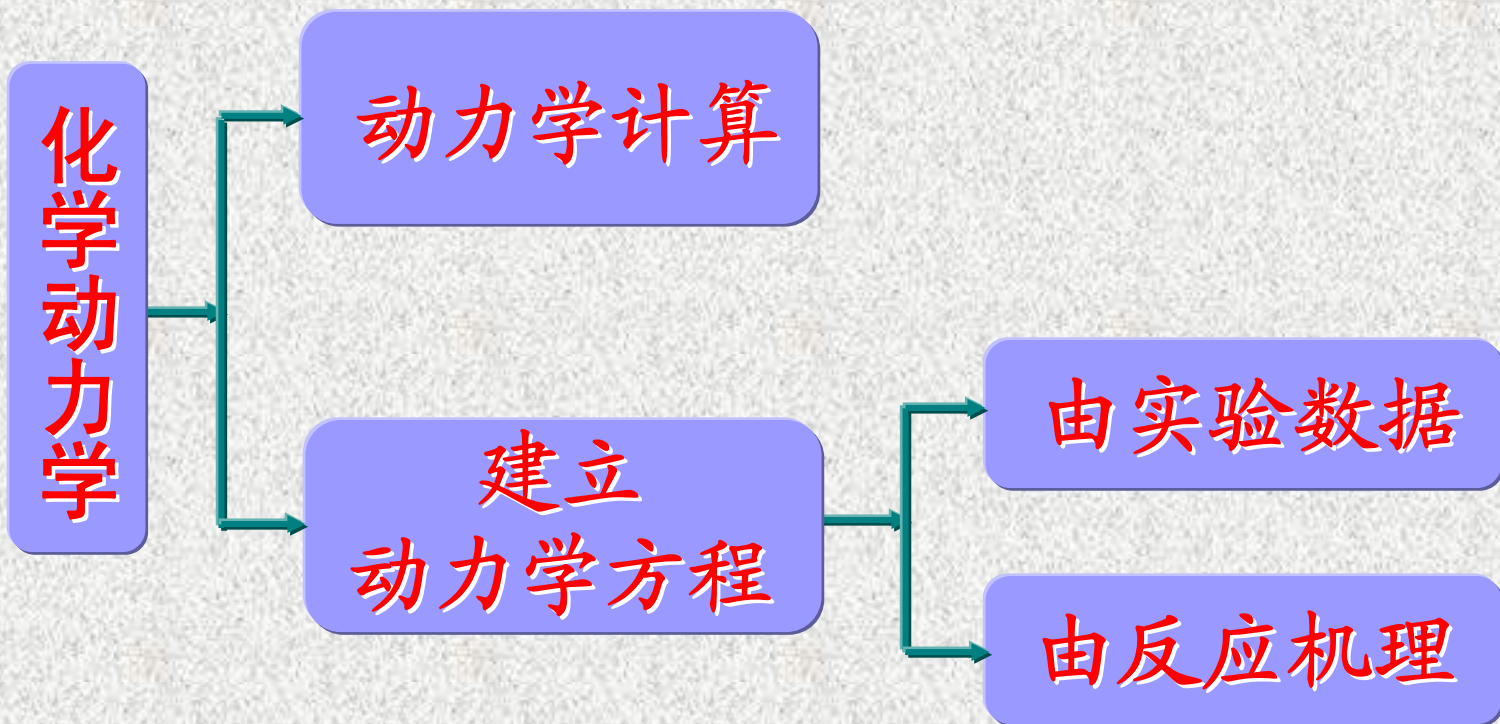
阿仑尼乌斯方程积分形式

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

$$k = A e^{-E_a/(RT)}$$

$$\ln \{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \{A\}$$

$$\ln \left\{ \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right\} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



由实验数据建立动力学方程

实验测定 $t_1 c_1, t_2 c_2, t_3 c_3 \dots\dots$



选择合适的方法



求得 n, k

7-9 动力学实验方法

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

动力学实验方法

——化学分析法

——物理化学分析法

测定反应系统的某些物理性质随时间变化的数据。这些物理性质应与反应物和产物的浓度有较简单的关系，且在反应前后有明显的改变。

电导、旋光度、吸光度、折光率、粘度、气体的压力和体积.....



$$t = 0 \quad c_{A0} \quad c_{B0} \quad 0 \quad Y_0$$

$$t = t \quad c_{A0} - x \quad c_{B0} - \frac{b}{a}x \quad \frac{p}{a}x \quad Y_t$$

$$t = \infty \quad 0 \quad c_{B0} - \frac{b}{a}c_{A0} \quad \frac{p}{a}c_{A0} \quad Y_\infty$$

$$Y = Y_A + Y_B + Y_P + Y_M$$

$$Y = Y_A + Y_B + Y_P + Y_M$$

设: $Y_A = \lambda_A c_A$, $Y_B = \lambda_B c_B$, $Y_P = \lambda_P c_P$

$$t = 0 \quad Y_0 = \lambda_A c_{A0} + \lambda_B c_{B0} + Y_M$$

$$t = t \quad Y_t = \lambda_A (c_{A0} - x) + \lambda_B (c_{B0} - \frac{b}{a} x) + \lambda_P \frac{p}{a} x + Y_M$$

$$t = \infty \quad Y_\infty = \lambda_B (c_{B0} - \frac{b}{a} c_{A0}) + \lambda_P \frac{p}{a} c_{A0} + Y_M$$

令：
$$\lambda = \frac{p}{a} \lambda_P - \frac{b}{a} \lambda_B - \lambda_A$$

$$t = 0 \quad Y_0 = \lambda_A c_{A0} + \lambda_B c_{B0} + Y_M$$

$$t = t \quad Y_t = \lambda_A (c_{A0} - x) + \lambda_B (c_{B0} - \frac{b}{a} x) + \lambda_P \frac{p}{a} x + Y_M$$

$$t = \infty \quad Y_\infty = \lambda_B (c_{B0} - \frac{b}{a} c_{A0}) + \lambda_P \frac{p}{a} c_{A0} + Y_M$$

$$\frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} = \frac{Y_\infty - Y_0}{Y_\infty - Y_t} \quad \frac{x}{c_{A0} - x} = \frac{Y_t - Y_0}{Y_\infty - Y_t}$$

7-10 动力学实验 数据的处理

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

1.积分法（尝试法）

实验数据 $t_1 c_1, t_2 c_2, t_3 c_3 \dots\dots$



代入各级速率方程的积分形式



考察直线关系，求得 n, k

零级反应

$$c_A$$

一级反应

$$\ln\{c_A\}$$

二级反应

$$1/c_A$$

三级反应

$$1/c_A^2$$

对 t 作图

例1 过氧化二叔丁基的气相分解反应方程式为



在恒容的等温反应器中，充以纯过氧化二叔丁基，系统的总压随着反应的进行而增加。在不同时间测得系统的总压数据如表所示，求反应级数和速率系数。

t/min	0.0	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0
p/kPa	1.00	1.40	1.67	2.11	2.39	2.59

题意分析:

已知实验数据 \rightarrow 动力学方程

系统总压 p 即为物理量 Y

$$p_{At} \propto c_{At} \quad p_{\infty} = 3p_0$$

解

$$\frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} = \frac{Y_{\infty} - Y_0}{Y_{\infty} - Y_t} \quad \frac{x}{c_{A0} - x} = \frac{Y_t - Y_0}{Y_{\infty} - Y_t}$$

零级反应 $k_A t = x = \frac{c_{A0}(p_t - p_0)}{(p_\infty - p_0)}$

$$\frac{x}{c_{A0} - x} = \frac{Y_t - Y_0}{Y_\infty - Y_t} \quad \frac{c_{A0} - x}{x} = \frac{Y_\infty - Y_t}{Y_t - Y_0}$$

$$\frac{c_{A0}}{x} - 1 = \frac{Y_\infty - Y_t}{Y_t - Y_0} \quad \frac{c_{A0}}{x} = \frac{Y_\infty - Y_t + Y_t - Y_0}{Y_t - Y_0}$$

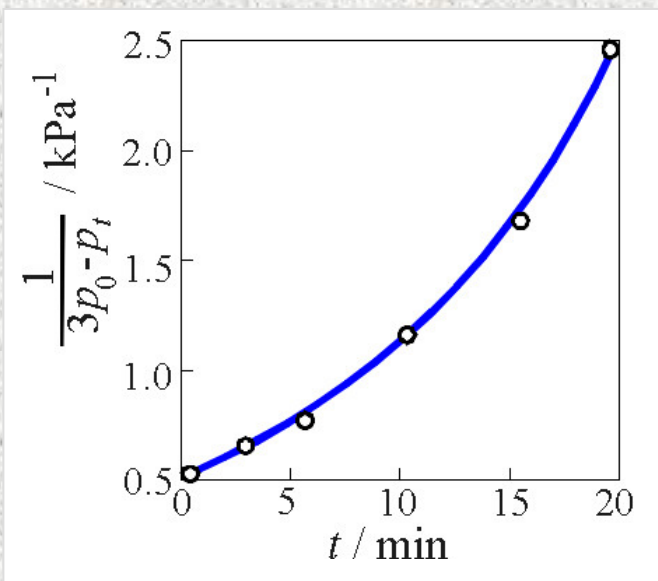
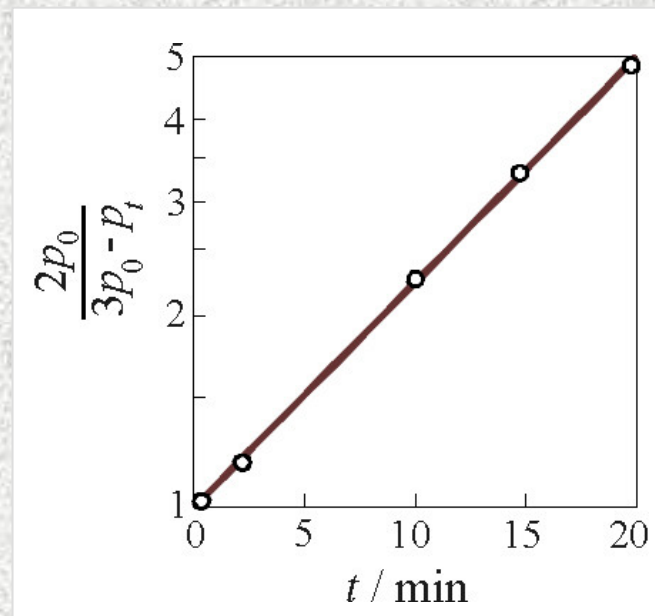
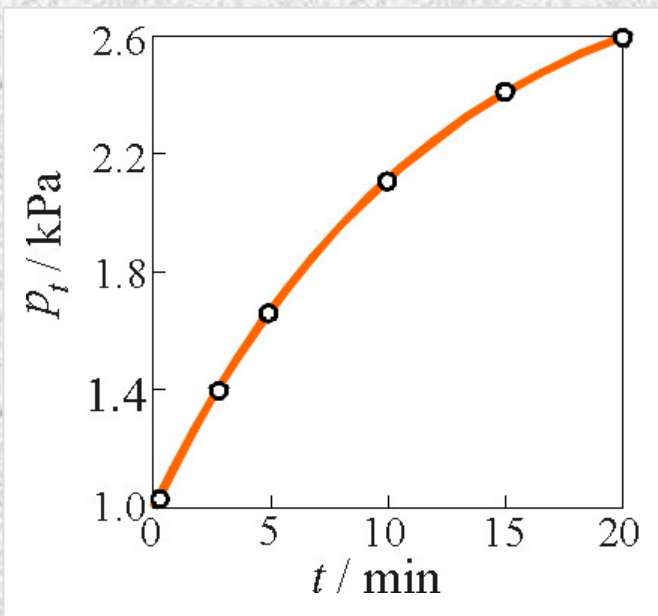
$$\frac{x}{c_{A0}} = \frac{Y_t - Y_0}{Y_\infty - Y_0}$$

零级反应 $k_A t = x = \frac{c_{A0}(p_t - p_0)}{(p_\infty - p_0)}$

一级反应 $k_A t = \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} = \ln \frac{(p_\infty - p_0)}{(p_\infty - p_t)}$

二级反应 $k_A t = \frac{x}{c_{A0}(c_{A0} - x)} = \frac{(p_t - p_0)}{c_{A0}(p_\infty - p_t)}$

$$\frac{1}{3p_0 - p_t} - \frac{1}{2p_0} = \frac{c_{A0}k_A t}{2p_0}$$

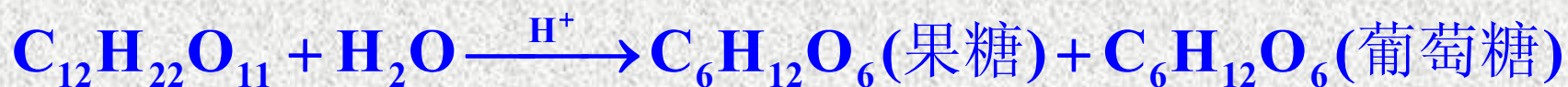


$$n = 1$$

$$k_A = 0.08 \text{ min}^{-1}$$

$$-\frac{dc_A}{d(t / \text{min})} = 0.08c_A$$

例2



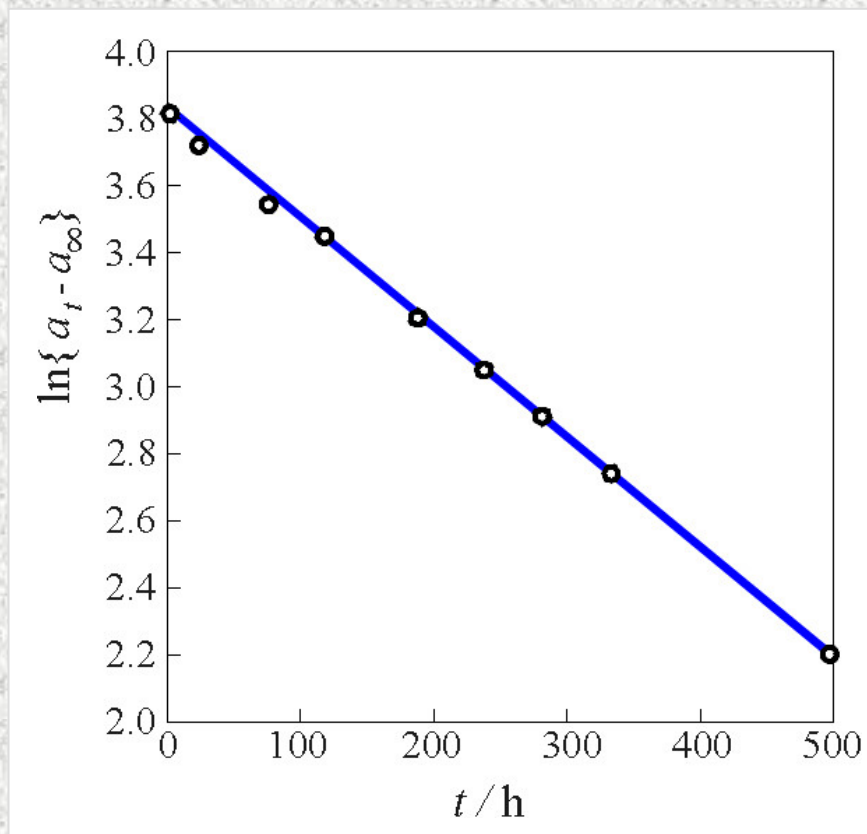
t/min	$a_t / \text{度}$	$(a_t - a_\infty) / \text{度}$	$k_A \times 10^5 / \text{min}^{-1}$
0	34.50	45.27	—
1435	31.10	41.87	5.44
4315	25.00	35.77	5.46
7070	20.16	30.93	5.39
11360	13.98	24.75	5.32
14170	10.61	21.38	5.29
16935	7.57	18.34	5.34
19815	5.08	15.85	5.30
29925	-1.65	9.12	5.35
∞	-10.77	0.00	—

解： 设一级反应

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = k_A \times t$$

$$n = 1$$

$$k_A = 5.37 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$



解： 设一级反应

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

解： 设一级反应

t/min	$a_t / \text{度}$	$(a_t - a_\infty) / \text{度}$	$k_A \times 10^5 / \text{min}^{-1}$
0	34.50	45.27	—
1435	31.10	41.87	5.44
4315	25.00	35.77	5.46
7070	20.16	30.93	5.39
11360	13.98	24.75	5.32
14170	10.61	21.38	5.29
16935	7.57	18.34	5.34
19815	5.08	15.85	5.30
29925	-1.65	9.12	5.35
∞	-10.77	0.00	—

解： 设一级反应

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

$$n = 1$$

$$k_{A(\text{平均})} = 5.36 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

例3



$\frac{t}{\text{min}}$	0	5	9	15	20	25	∞
$\frac{G \times 10^3}{\text{S}}$	2.400	2.024	1.836	1.637	1.530	1.454	0.861
$\frac{k_A}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$		6.47	6.43	6.55	6.50	6.38	

解： 设二级反应

$$k_A = \frac{G_0 - G_t}{t c_{A0} (c_{A0} - x)} = \frac{G_0 - G_t}{t c_{A0} (G_t - G_\infty)}$$

优点：当反应级数是简单整数时，简便。

缺点：不够灵敏，特别是实验的浓度范围不够广时，常难以区分究竟是几级反应。当级数是分数或负数时，也不适用。

2. 微分法

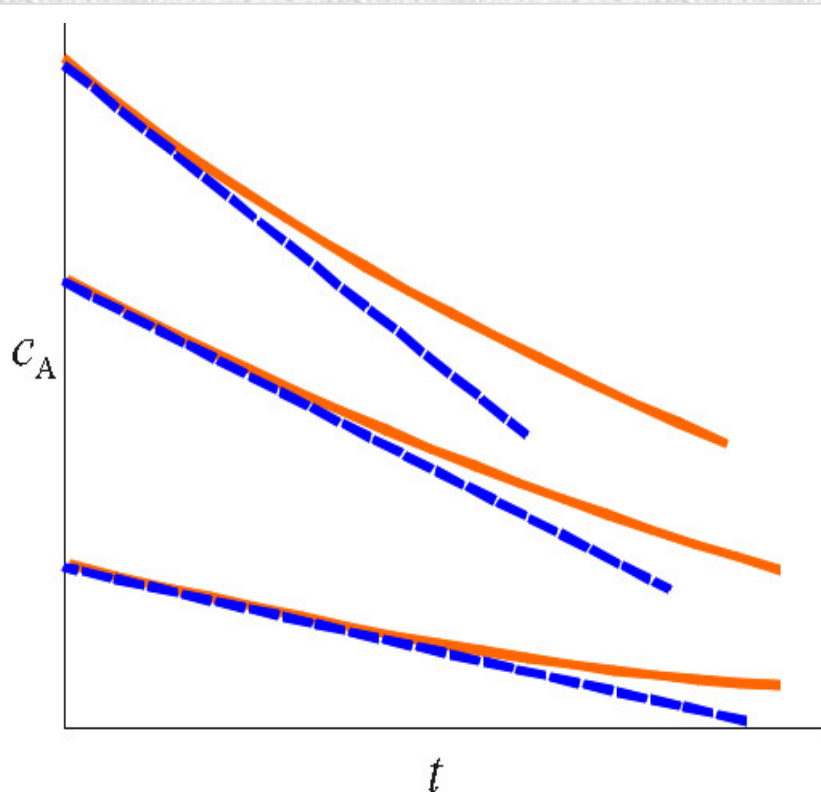
$$v_A = -dc_A / dt = k_A c_A^n$$

$$\lg\{v_A\} = n \lg\{c_A\} + \lg\{k_A\}$$

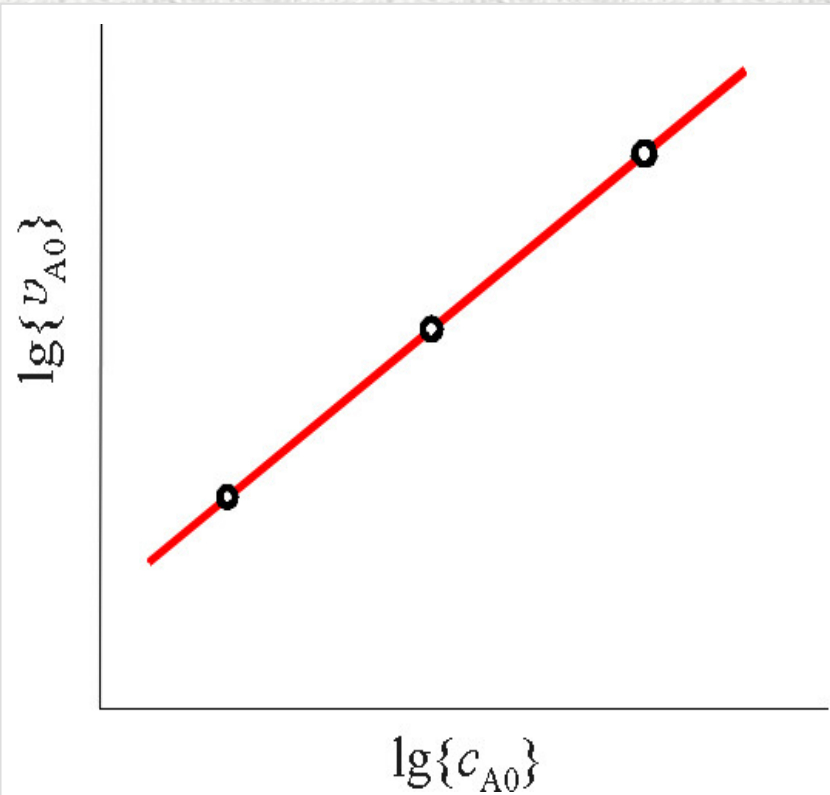
$$\left. \begin{aligned} \lg\{v_{A1}\} &= n \lg\{c_{A1}\} + \lg\{k_A\} \\ \lg\{v_{A2}\} &= n \lg\{c_{A2}\} + \lg\{k_A\} \end{aligned} \right\} n = \frac{\lg(v_{A1}/v_{A2})}{\lg(c_{A1}/c_{A2})}$$

❖ 初速率法

优点 速率测定不受产物干扰
缺点 实验工作量大



由初始浓度得到反应速率

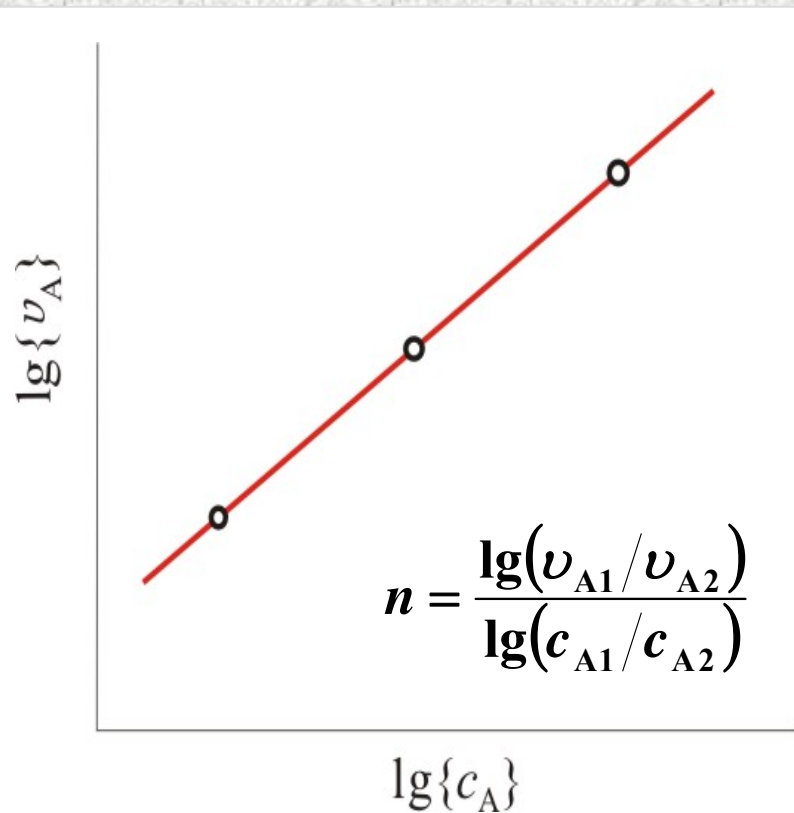
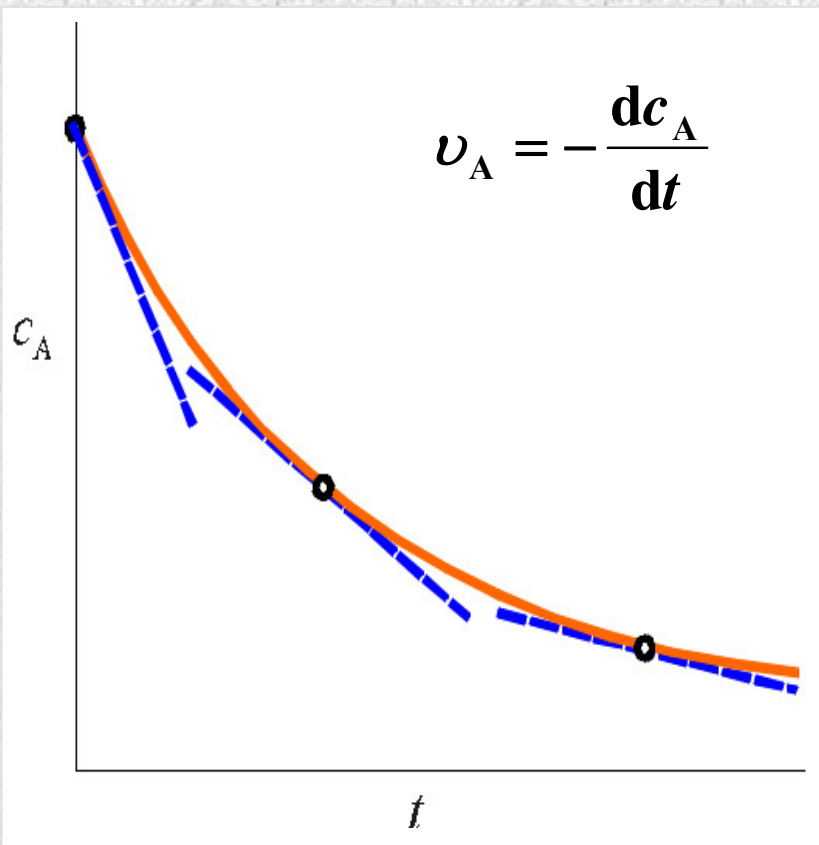


$\lg\{v_A\} \sim \lg\{c_A\}$ 关系

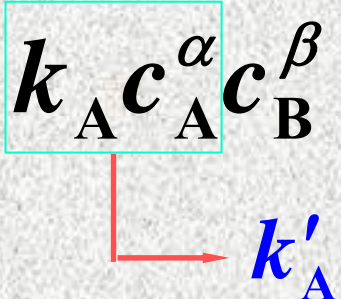
❖ 一次法

优点 实验工作量小

缺点 速率测定易受产物干扰



❖ 孤立变数法

$$v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$$


k'_A

若维持 c_A 在反应过程中不变

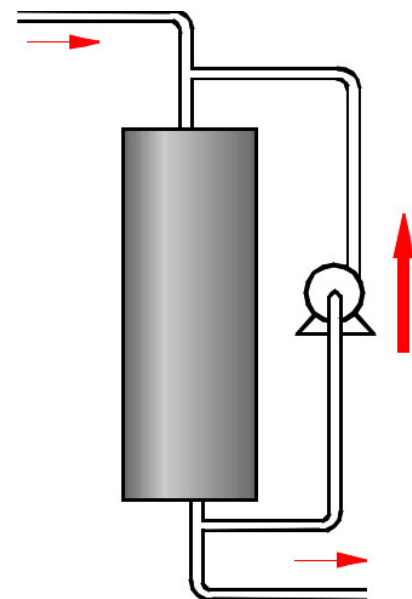
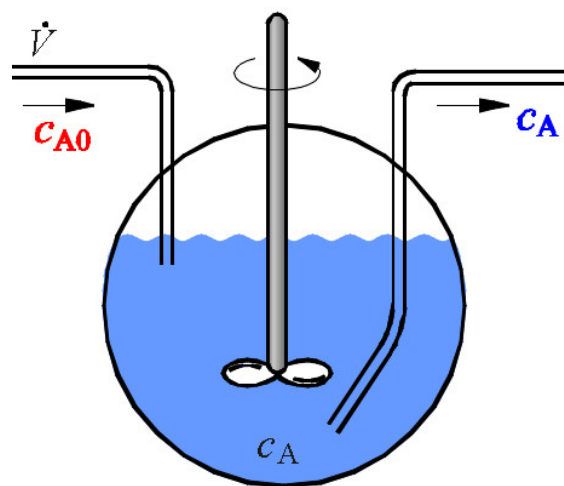
$$v_A = -dc_A / dt = k'_A c_B^\beta$$

优点： 反应级数可以不是整数。

缺点： 求反应速率误差较大。

❖ 微分反应器和积分反应器

微分反应器
浓度不随空
间和时间而
异的反应
器。



$$v_A = \dot{V} \frac{c_{A0} - c_A}{V_R}$$

❖ 微分反应器和积分反应器

积分反应器浓度随空间和时间而异的反应器。

3. 半衰期法

$$v_A = -dc_A / dt = k_A c_A^n$$

$$k_A = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(c_{A0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right] \quad (n \neq 1)$$

$$t_{1/2} = (2^{n-1} - 1) / [(n-1)k_A c_{A0}^{n-1}]$$

$$\lg\{t_{1/2}\} = (1-n) \lg\{c_{A0}\} + \lg\left\{ \frac{2^{n-1} - 1}{k_A (n-1)} \right\}$$

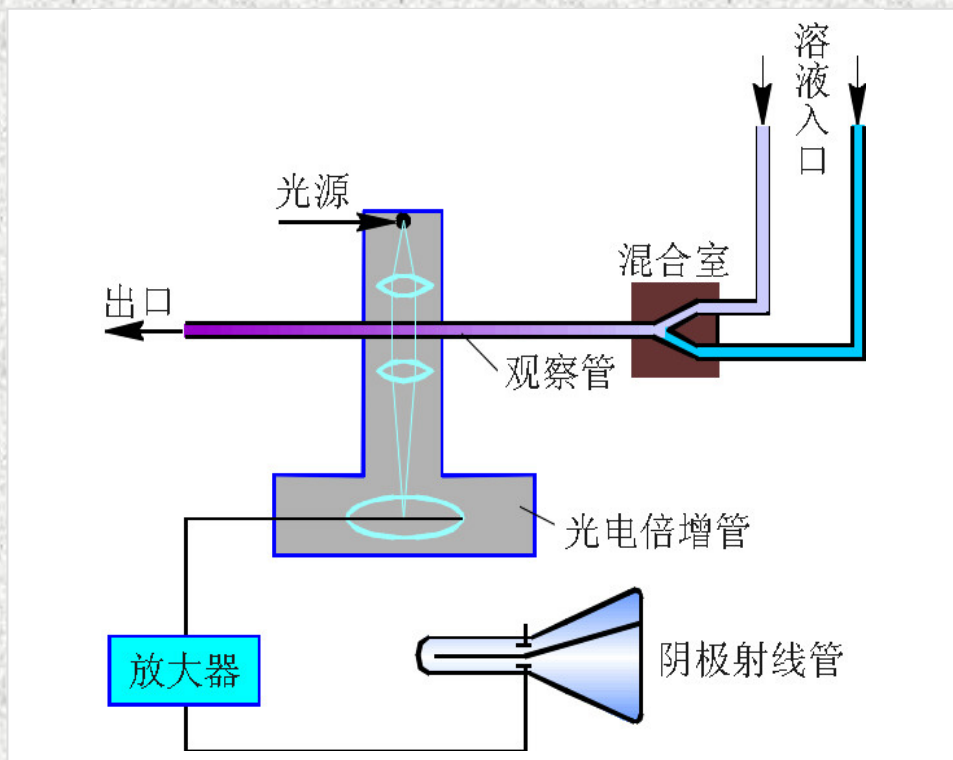
$$n = \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(c'_{A0}/c_{A0})} + 1$$

7-11 快速反应的 实验方法

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

1. 快速混合法

- ❖ **连续流动法**采用流动技术可以将混合时间从通常的1分至数秒缩短到**0.001s**。

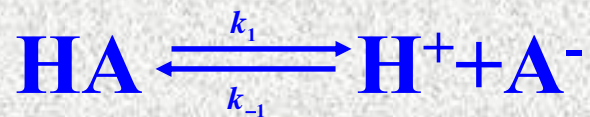


1. 快速混合法

- ❖ **中止流动法** 用两个注射器将两种反应物快速注入接受室，当充满后流动中止，即利用物理性质变化测定反应的快速变化。

2. 化学松弛法

基本原理：使一个平衡系统的某些与平衡常数有关的物理性质如温度、压力等发生突然变化，然后测定在此新条件下重新恢复平衡的速率。



$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x^2$$

定义

$$\Delta x = x - x_e$$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x^2$$

2. 化学松弛法

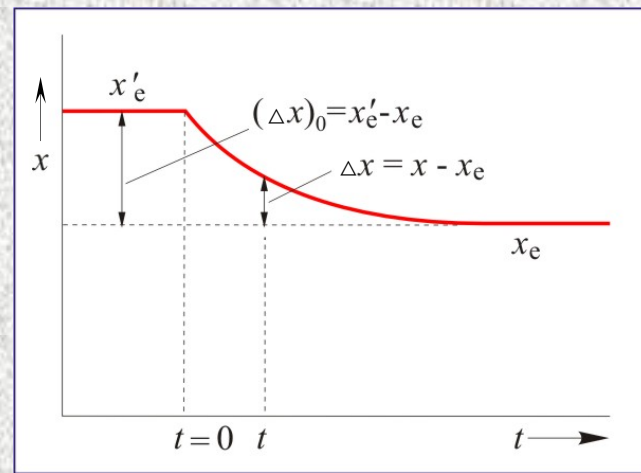
将 $x = x_e + \Delta x$ 代入上式, 并忽略 $(\Delta x)^2$ 项

得
$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + 2k_{-1}x_e)\Delta x$$

积分
$$\int_{(\Delta x)_0}^{\Delta x} \frac{1}{\Delta x} d(\Delta x) = \int_0^t -(k_1 + 2k_{-1}x_e) dt$$

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = (k_1 + 2k_{-1}x_e) t = \frac{t}{t^*}$$

$$t^* = 1 / (k_1 + 2k_{-1}x_e)$$



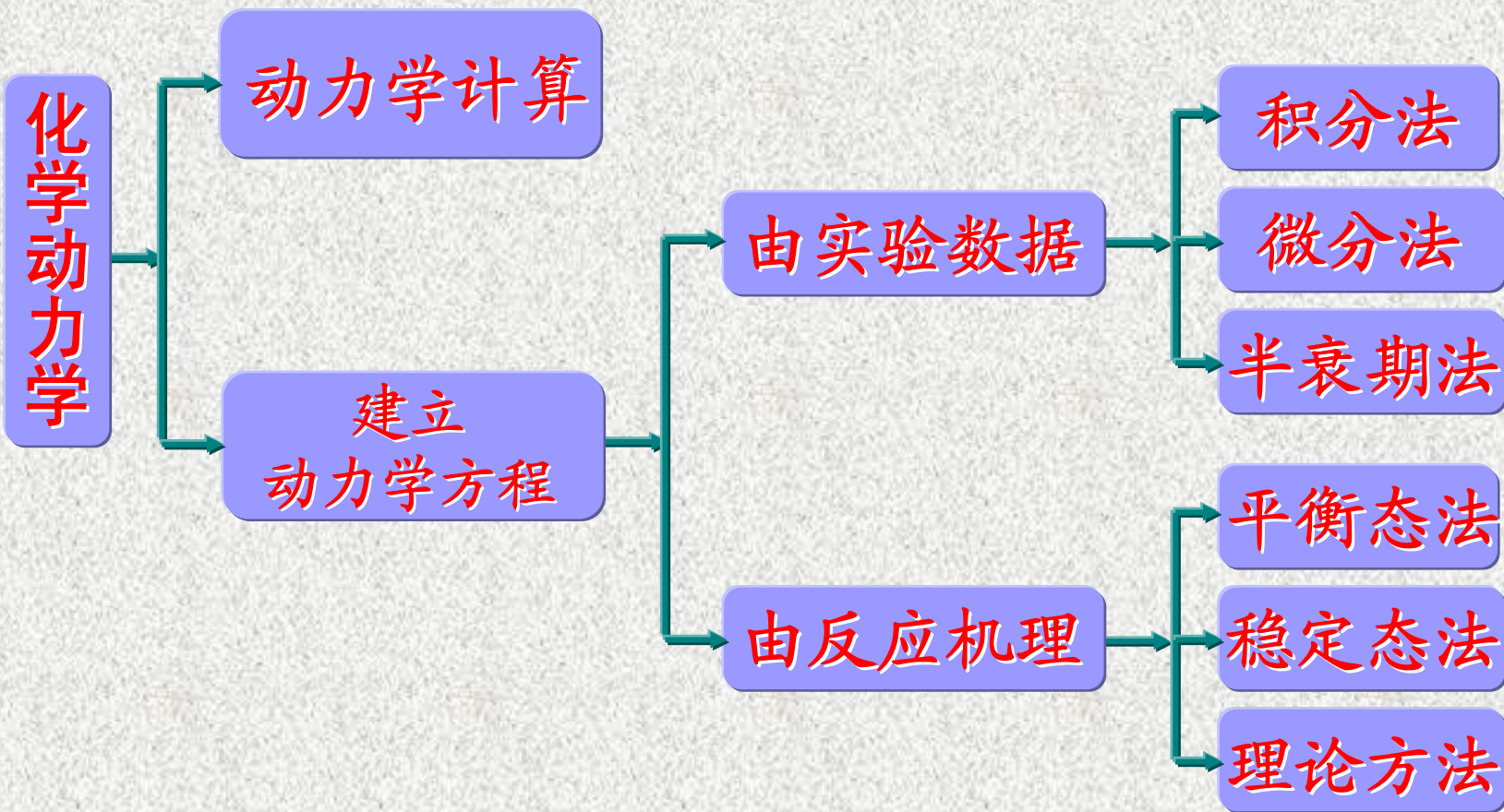
松弛时间

3. 闪光光解技术

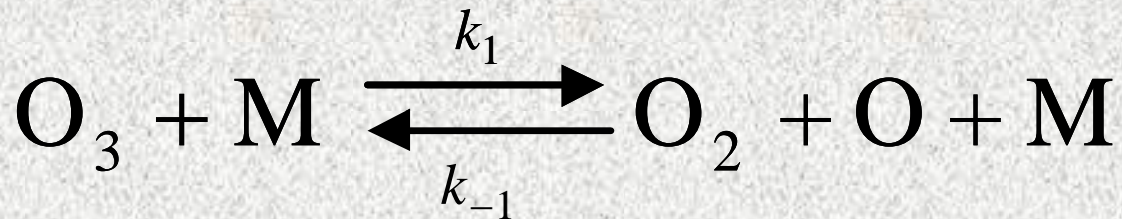
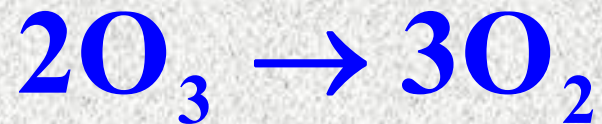
以高强度的可见光或紫外线的脉冲闪光（持续时间很短，约为 $10^{-4} \sim 10^{-9} \text{s}$ ）照射反应系统并被吸收后，立即引起化学反应。闪光光解作用可以产生新的反应物种，如处于电子激发态的原子、离子，自由基等。这些光解的初级产物的浓度比通常低强度连续照射所产生的要高得多，所以闪光光解技术对寿命很短的活泼原子或自由基的研究特别有用。

7-12 反应机理与 速率方程

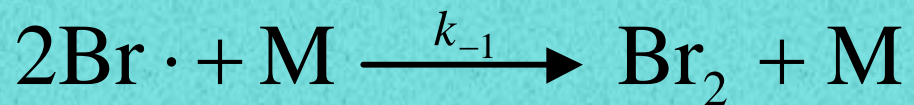
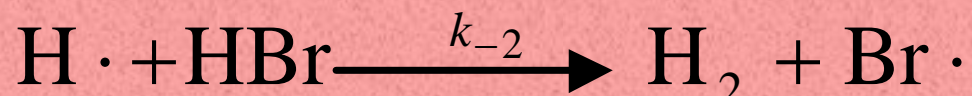
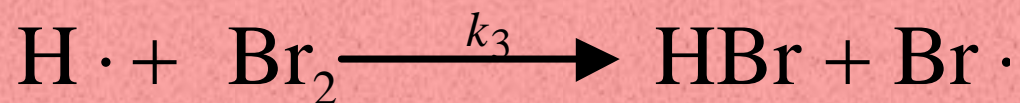
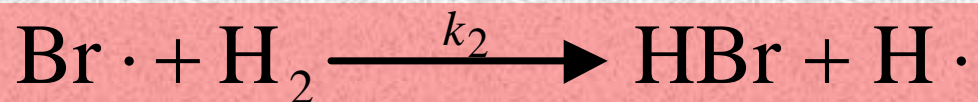
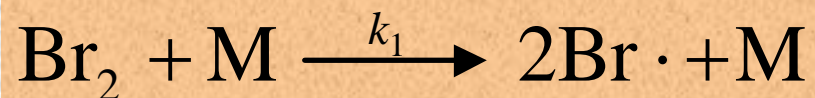
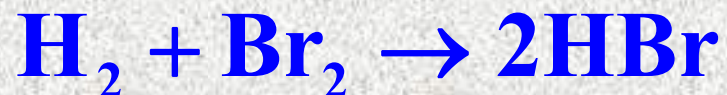
物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版



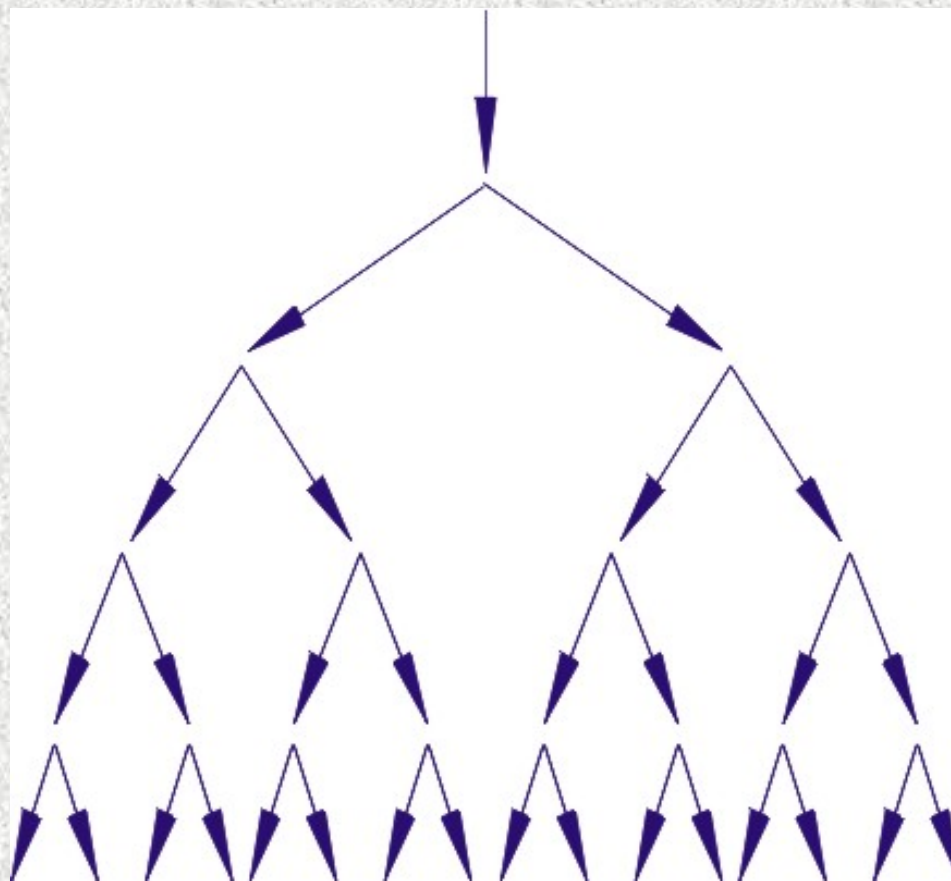
由有限个基元反应组合的反应机理

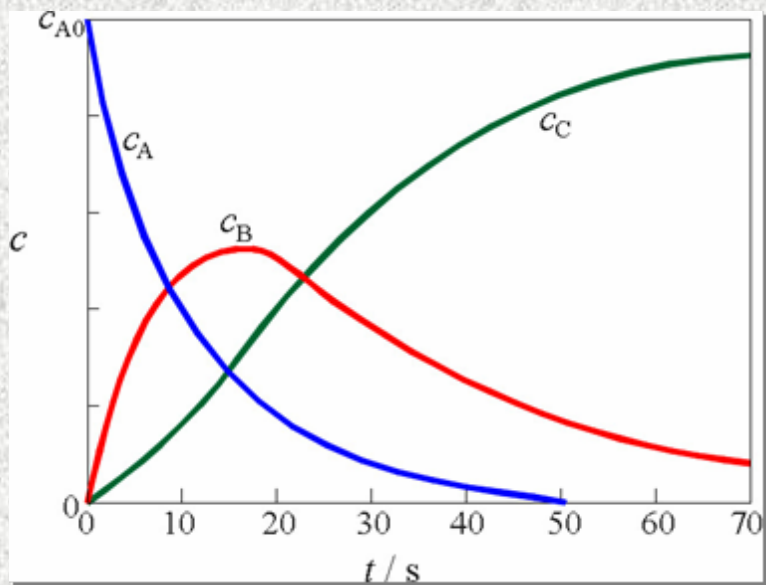


链反应机理

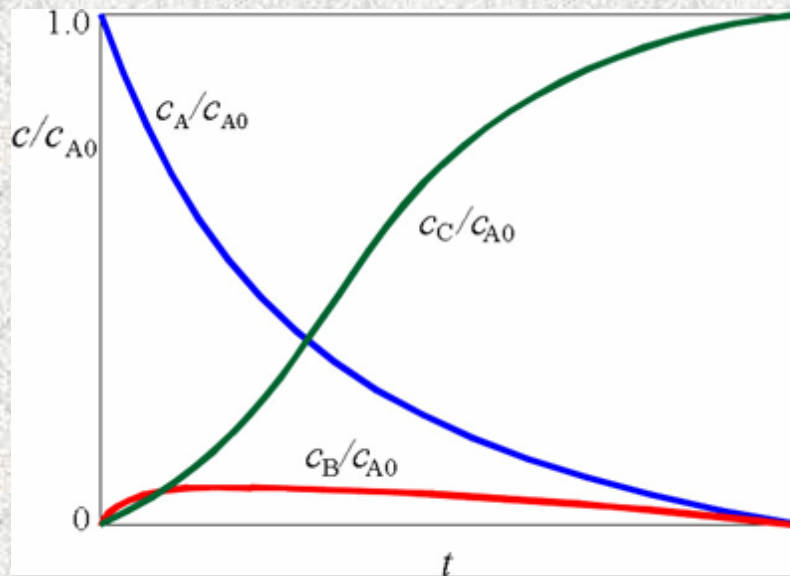


链反应机理



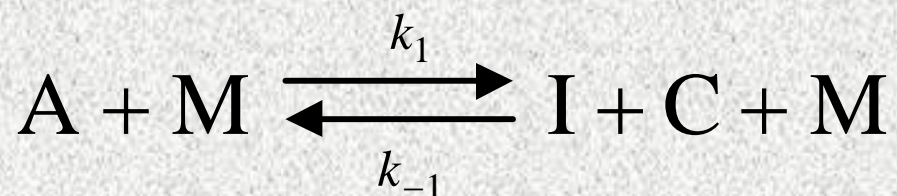
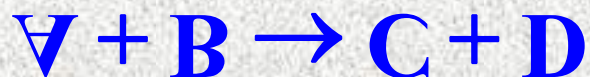


稳定中间物

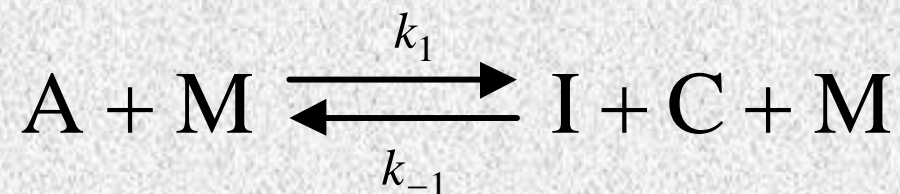


不稳定中间物

1. 平衡态处理法



$$-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_I c_B = \frac{dc_D}{dt} = k_D c_I c_B = k_2 c_I c_B$$



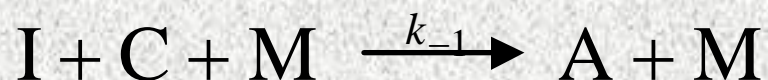
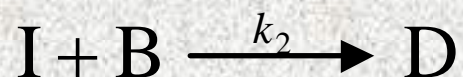
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_I c_C}{c_A} \quad \Rightarrow \quad c_I = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} c_C}$$

$$v = v_B = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{c_A c_B}{c_C}$$

1. 平衡态处理法

- ◆ 反应机理中至少存在一个能快速达到平衡的对峙反应;
- ◆ 由“慢反应”建立复合反应的速率方程表达式;
- ◆ 由“对峙反应”解出活泼中间物的浓度表达式;
- ◆ 求出复合反应速率系数 k 和活化能 E_a 。

2. 恒稳态处理法



$$v = -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_I c_B = \frac{dc_D}{dt} = k_D c_I c_B = k_2 c_I c_B$$

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_I c_B$$

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_B c_M}{k_2 c_B + k_{-1} c_C c_M}$$

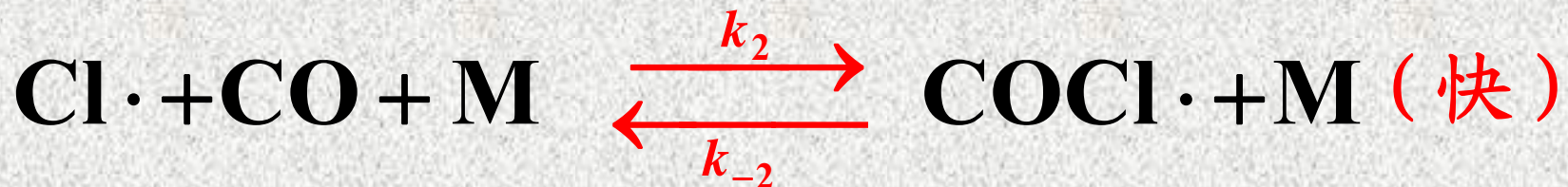
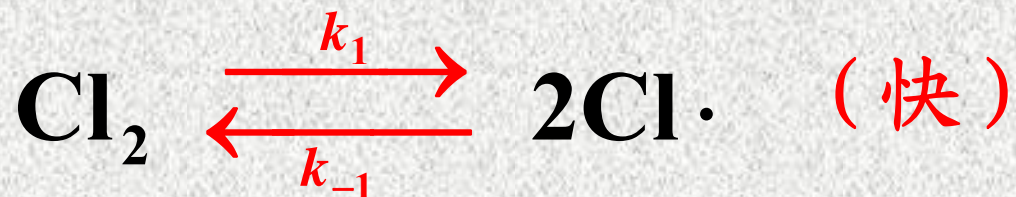
$$\frac{dc_I}{dt} = k_1 c_A c_M - k_2 c_I c_B - k_{-1} c_I c_C c_M = 0$$

$$c_I = \frac{k_1 c_A c_M}{k_2 c_B + k_{-1} c_C c_M}$$

由恒稳态处理法建立速率方程：

- ◆ 建立指定物质表示的速率方程；
- ◆ 建立活泼中间物(I)表示的速率方程；
- ◆ 令 $dc_I / dt = 0$ ，解出 c_I ；
- ◆ 回代速率方程；
- ◆ 可能的话，用 k 表达 $k_1, k_2 \dots$ ；
- ◆ 求 E_a 。

例:





$$v = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \left[\frac{k_1}{k_{-1}} \right]^{1/2} c_{\text{CO}} c_{\text{Cl}_2}^{3/2} = k c_{\text{CO}} c_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

$n=2.5$

复合反应的速率系数 k

$$k = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \left[\frac{k_1}{k_{-1}} \right]^{1/2}$$



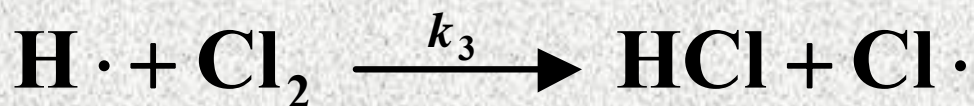
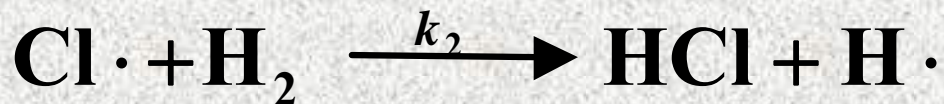
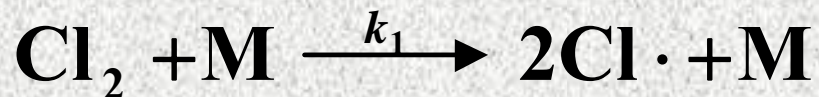
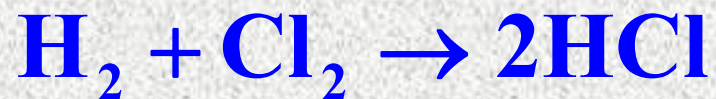
$$k = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \left[\frac{k_1}{k_{-1}} \right]^{1/2} \quad E_a = RT^2 \frac{d \ln \{k\}}{dT}$$

复合反应的活化能 E_a

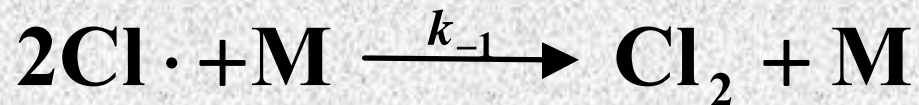
$$E_a = RT^2 \left[\frac{d \ln \{k_3\}}{dT} + \frac{d \ln \{k_2\}}{dT} - \frac{d \ln \{k_{-2}\}}{dT} + \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln \{k_1\}}{dT} - \frac{d \ln \{k_{-1}\}}{dT} \right) \right]$$

$$E_a = E_3 + E_2 - E_{-2} + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1})$$

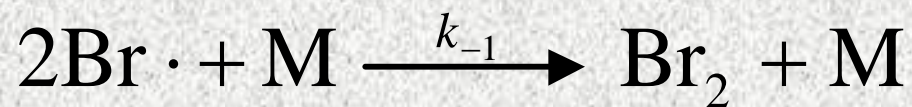
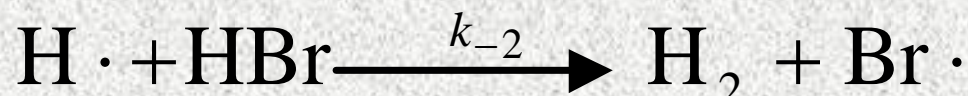
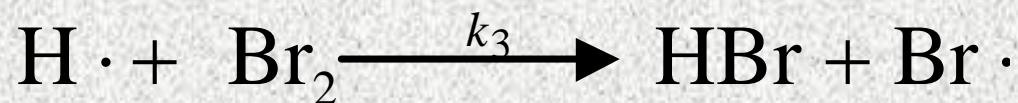
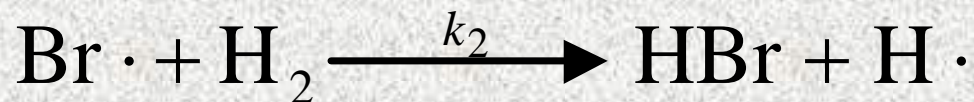
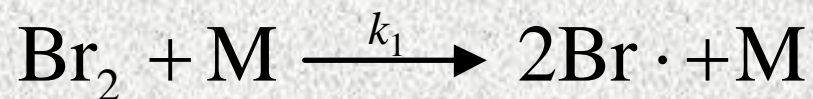
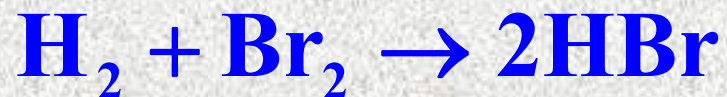
例



.....



例



若 $k_3 c_{\text{Br}_2} \gg k_{-2} c_{\text{HBr}}$

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = 2k_2 \left(k_1 / k_{-1} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}$$

$$k = 2k_2 \left(k_1 / k_{-1} \right)^{1/2}$$

$$E_a = E_2 + \frac{1}{2} (E_1 - E_{-1})$$

$$\frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad k = 2k_2(k_1 / k_{-1})^{1/2}$$

$$\frac{d \ln \{2k_2(k_1 / k_{-1})^{1/2}\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln \{k_2\}}{dT} + \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln \{k_1\}}{dT} - \frac{d \ln \{k_{-1}\}}{dT} \right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\frac{E_2}{RT^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2} \right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1}) = E_a$$

若 $k_3 c_{\text{Br}_2} \ll k_{-2} c_{\text{HBr}}$

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2 (k_1 / k_{-1})^{1/2} k_3 c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{3/2}}{k_{-2} c_{\text{HBr}}}$$

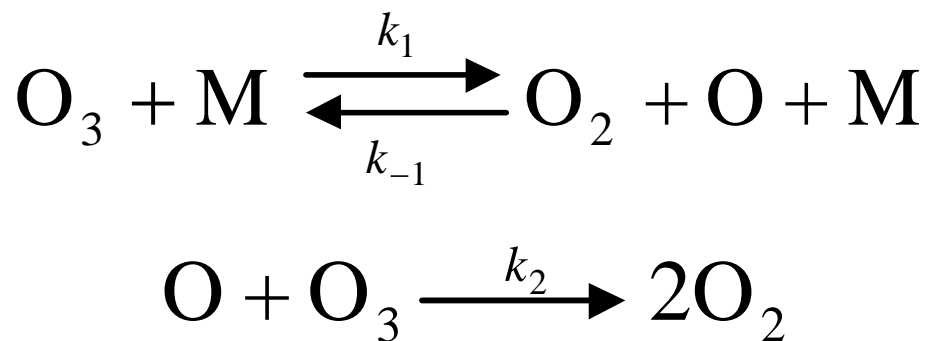
$$k = \frac{2k_2 k_3 (k_1 / k_{-1})^{1/2}}{k_{-2}}$$

$$E_a = E_2 + E_3 - E_{-2} + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1})$$

平衡态法和恒稳态法比较

- ◆ 建立指定物质表示的速率方程;
- ◆ 求解活泼中间物的浓度表达式;
 - $K = k_1 / k_{-1} = c_I c_C / c_A$
 - $dc_I / dt = 0$
- ◆ 回代速率方程;
- ◆ 求出复合反应速率系数和活化能。

平衡态法和恒稳态法比较



$$v_{\text{O}_3} = -\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}}$$

$$-\frac{dc_{O_3}}{dt} = k_1 c_{O_3} c_M - k_{-1} c_{O_2} c_O c_M + k_2 c_{O_3} c_O$$

$$= 2k_2 c_{O_3} c_O$$

$$\frac{dc_O}{dt} = k_1 c_{O_3} c_M - k_{-1} c_{O_2} c_O c_M - k_2 c_{O_3} c_O = 0$$

$$c_O = \frac{k_1 c_{O_3} c_M}{k_{-1} c_{O_2} c_M + k_2 c_{O_3}}$$

$$v_{O_3} = -\frac{dc_{O_3}}{dt} = 2k_1 k_2 \frac{c_{O_3}^2 c_M}{k_{-1} c_{O_2} c_M + k_2 c_{O_3}}$$

$$v_{O_3} = -\frac{dc_{O_3}}{dt} = 2k_1k_2 \frac{c_{O_3}^2 c_M}{k_{-1}c_{O_2}c_M + k_2c_{O_3}}$$

$$v_{O_3} = -\frac{dc_{O_3}}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} \frac{c_{O_3}^2}{c_{O_2}}$$

$$c_{O_2} \gg c_{O_3}$$

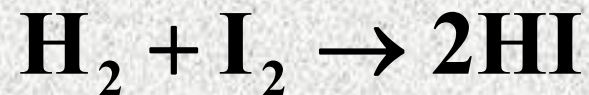
$$v_{O_3} = -\frac{dc_{O_3}}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} \frac{c_{O_3}^2}{c_{O_2}}$$

$$c_{O_2} \approx 0$$

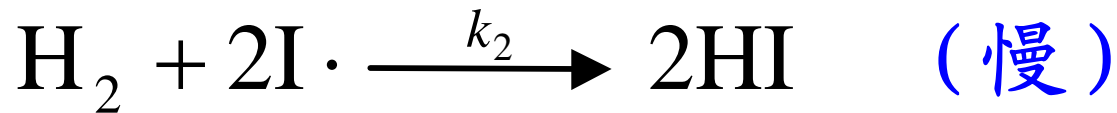
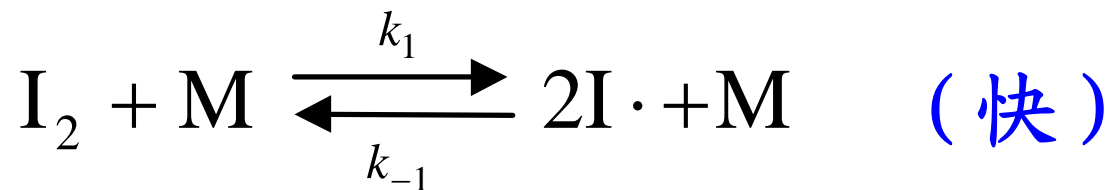
$$v_{O_3} = 2k_1c_{O_3}^2$$

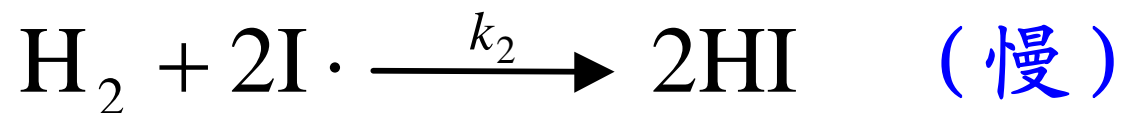
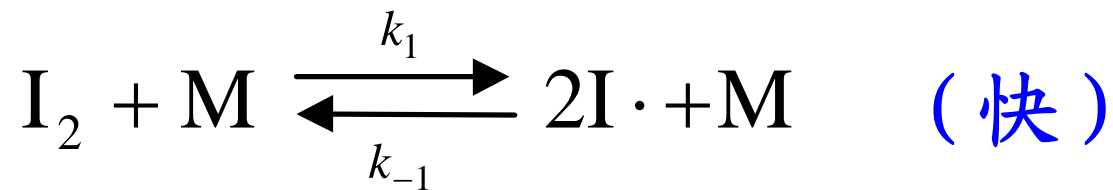
理论结果和实验结果的关系





$$v = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = k_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$





$$v = k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}\cdot}^2 = k_2 K c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

$$c_{\text{I}\cdot}^2 = K c_{\text{I}_2}$$

3. 中间物的鉴别

- 化学法
- 波谱法
- 理论分析

7-13 基元反应速率理论概要

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

基元反应的三种不同的速率理论

❖ 碰撞理论

❖ 过渡状态理论

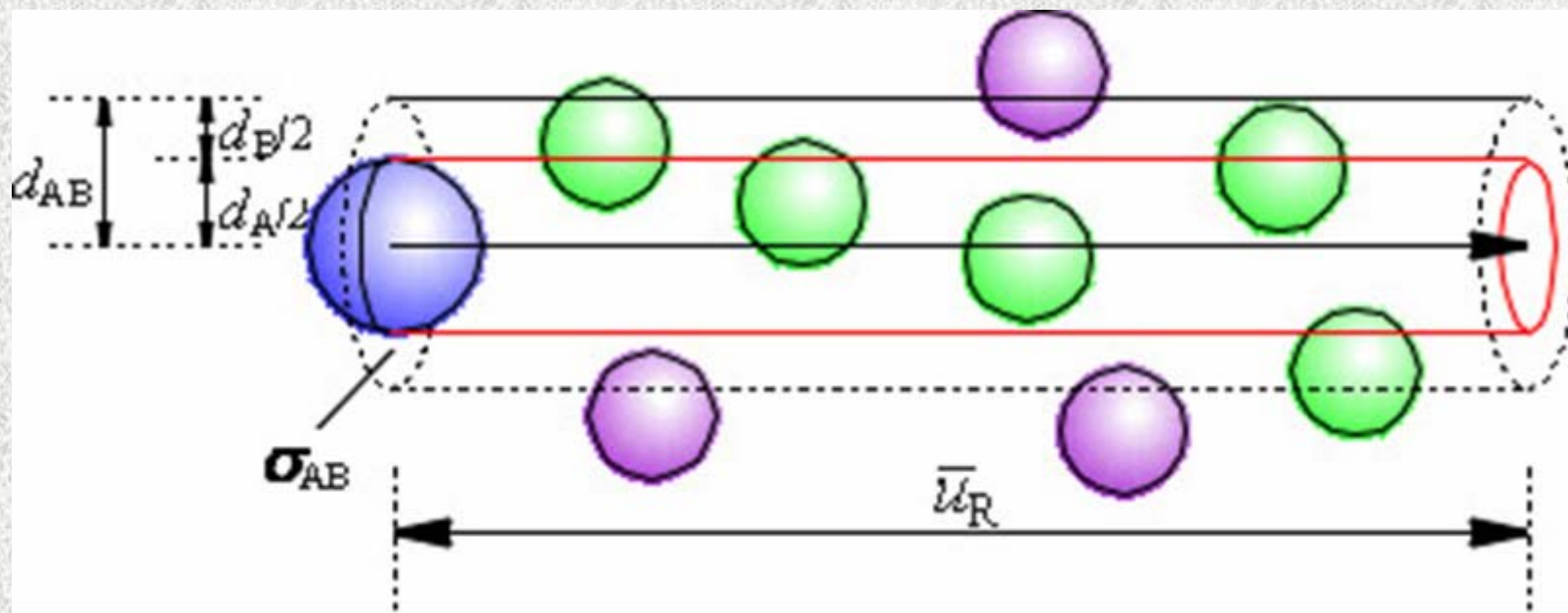
❖ 分子动力学

1. 碰撞理论



- ◆ 分子实现基元反应的必要条件是发生互相碰撞，但并非所有的碰撞都发生反应；
- ◆ 只有碰撞能量超过一定阈值的碰撞(称有效碰撞)才发生反应，超过的阈值称为阈能 ϵ_c ；
- ◆ 分子可近似假设为硬球，其相对运动遵循统计分布，可用麦克斯韦分布公式描述；
- ◆ 对结构比较复杂的分子，能够发生反应的碰撞还有一个方位问题。

$$v = \frac{Z_{AB}}{L} e^{-\varepsilon_c / (k_B T)} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \frac{C_A C_B}{L} e^{-\varepsilon_c / (k_B T)}$$



$$v = p \frac{Z_{AB}}{L} e^{-\varepsilon_c / (k_B T)}$$

$$= p \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\varepsilon_c / (k_B T)} \frac{C_A C_B}{L}$$

$$v = A e^{-E_a / (RT)} C_A C_B$$

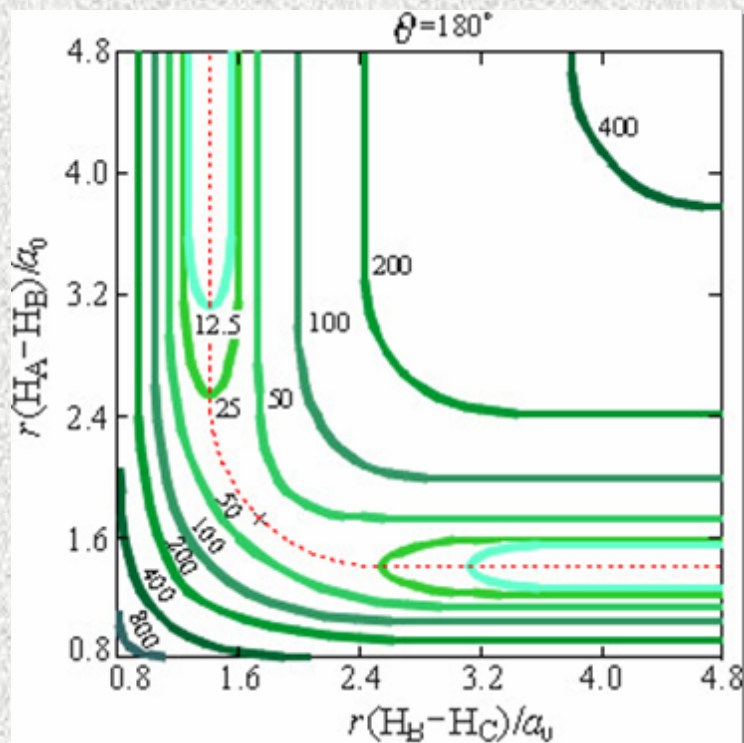
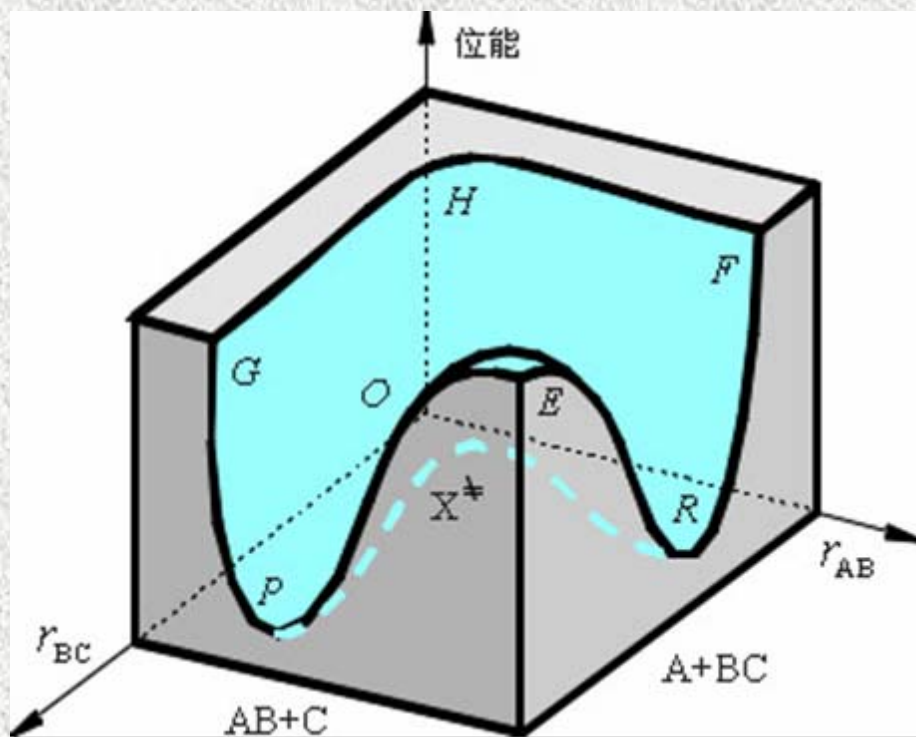
讨论

- ◆ 从微观上揭示了质量作用定律的本质;
- ◆ 解释了阿仑尼乌斯式中 $e^{-E_a/RT}$ 项的物理意义;
- ◆ 除单原子分子外, 定量并不准确;
- ◆ 理论本身无法预测方位因子.

2. 过渡状态理论

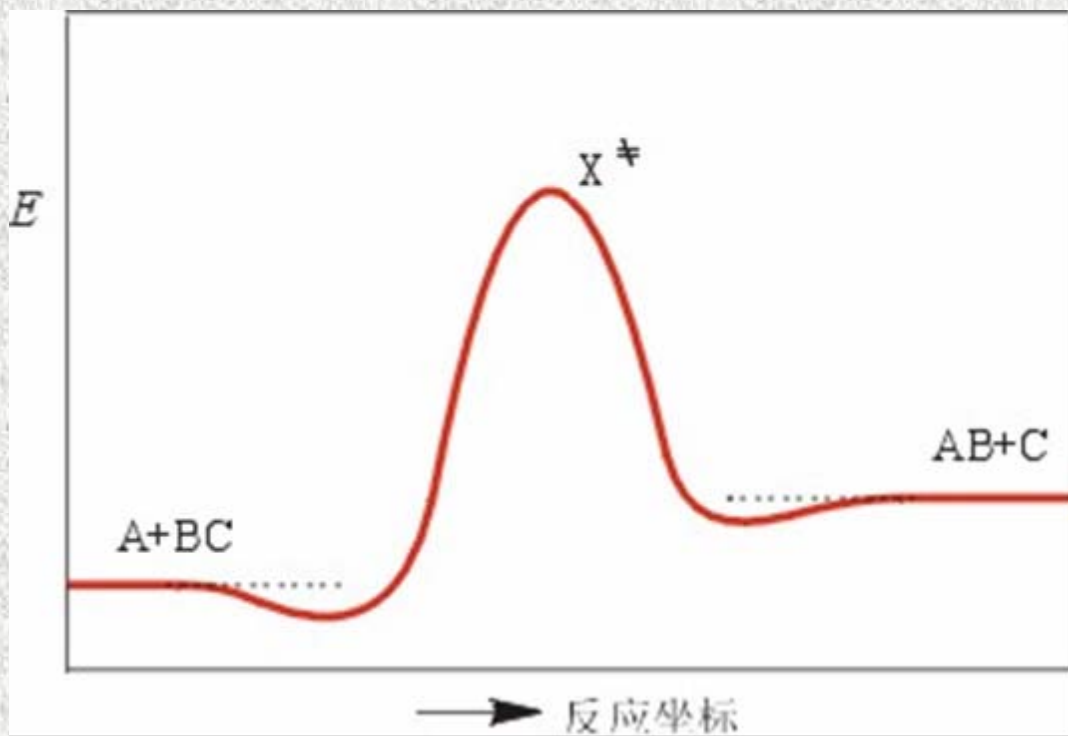


◆ 反应物分子首先形成活化络合物



2. 过渡状态理论

◆ 反应物分子首先形成活化络合物



2. 过渡状态理论

- ◆ 反应物分子首先形成活化络合物



- ◆ 反应物与活化络合物之间始终保持平衡

$$K^\ddagger = c_{X^\ddagger} / c_A c_{BC}$$

- ◆ 反应速率由活化络合物分解为产物分子过程控制，决定于B...C键的振动频率

$$v = \nu c_{X^\ddagger} = \nu K^\ddagger c_A c_{BC} \longrightarrow k = \nu K^\ddagger$$

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

$$\Delta^\ddagger G_m^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} -RT \ln(K^\ddagger c^\ominus) = \Delta^\ddagger H_m^\ominus - T\Delta^\ddagger S_m^\ominus$$

$$k = \frac{k_B T}{hc^\ominus} e^{-\Delta^\ddagger G_m^\ominus / (RT)} = \frac{k_B T}{hc^\ominus} e^{\Delta^\ddagger S_m^\ominus / R} e^{-\Delta^\ddagger H_m^\ominus / (RT)}$$

$$A \approx \frac{k_B T}{hc^\ominus} e^{\Delta^\ddagger S_m^\ominus / R} \quad E_a \approx \Delta^\ddagger H_m^\ominus$$

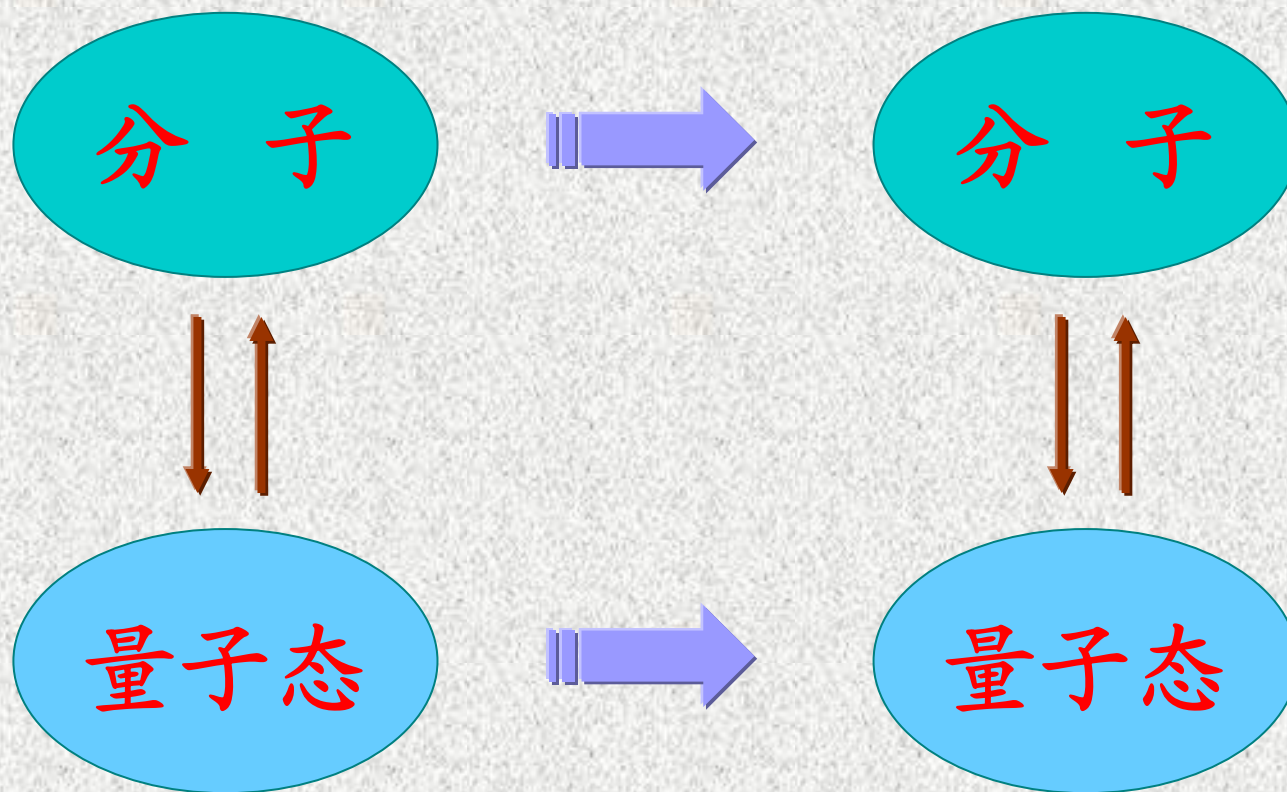
讨论

- ◆ 能够从理论上预测 k ；
- ◆ 解释了方位因子 P 的物理意义；

$$A \approx \frac{k_B T}{hc^\ominus} e^{\Delta^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

- ◆ 定量仍不够好。

3. 分子动态学

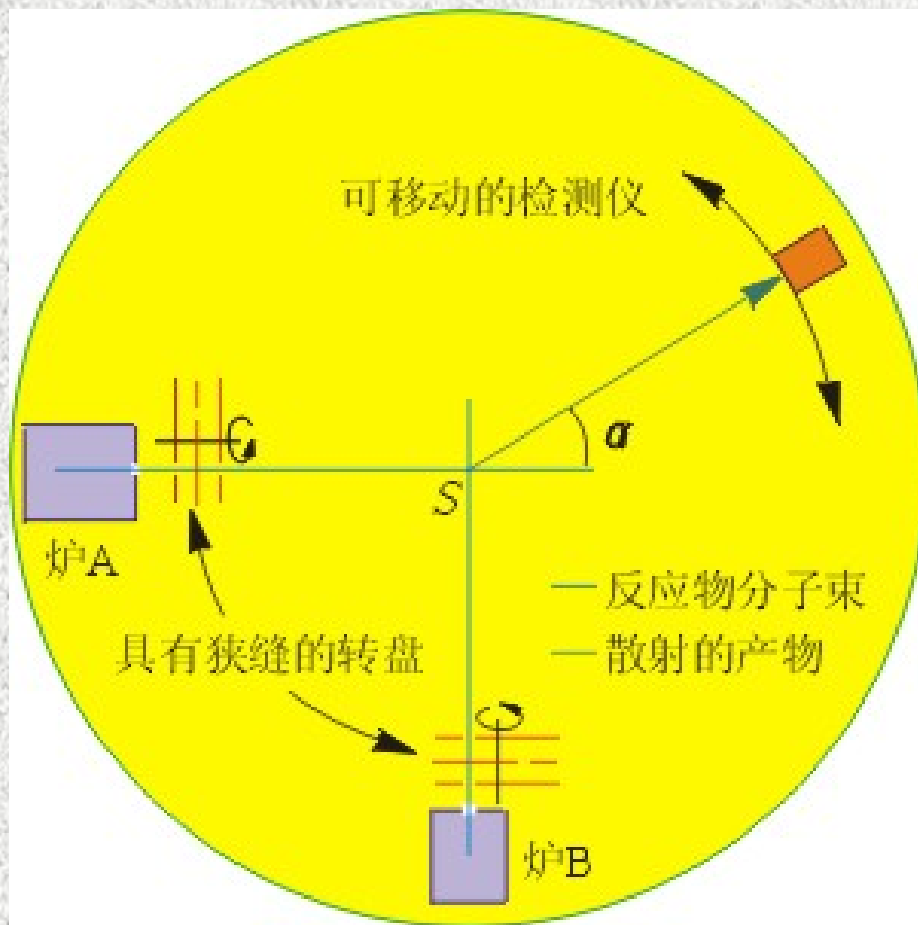


3. 分子动态学

——研究反应物分子相互碰撞而发生的位置、空间取向、以及分子的转动、振动、电子运动状态随时间的变化。

态态反应——由处于一定量子态的反应物变为处于一定量子态的产物的反应

3. 分子动态学

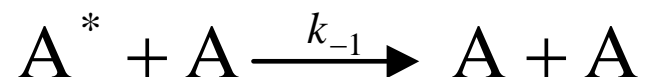
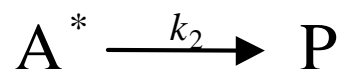
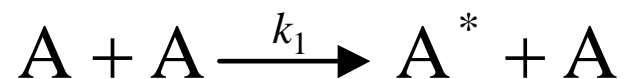


分子束散射

7-14 单分子反应 速率理论

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

林德曼-克里斯钦森机理



$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A^2 - k_2 c_{A^*} - k_{-1} c_{A^*} c_A = 0 \quad c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{A^*} = \frac{k_2 k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A} = k_A c_A$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{A^*} = \frac{k_2 k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A} = k_A c_A$$

$$k_{-1} c_A \gg k_2$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_2 k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A} = k_A c_A$$

$$k_2 \gg k_{-1} c_A$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_2 k_1 c_A^2}{k_2} = k_A c_A^2$$