



化学原理 A 第五次习题课

化学动力学基础 & 原子结构和元素周期律

王建平

2022 秋季学期
中国科学技术大学 化学物理系

近期课程安排

- 第二次小测
 - 时间：2022.12.15 (星期四)
 - 考试内容：课程前六、七章
 - 考试形式：开卷，允许使用计算器

目录

- ① 第六章知识回顾
- ② 第六章习题解答
- ③ 第七章知识回顾
- ④ 第七章习题解答
- ⑤ 知识补充 碰撞模型

- ① 第六章知识回顾
- ② 第六章习题解答
- ③ 第七章知识回顾
- ④ 第七章习题解答
- ⑤ 知识补充 碰撞模型

化学反应速率

反应速率：单位时间内参加反应的物质的浓度变化

- 平均速率
- 瞬时速率：曲线 t 时刻斜率

定义 (化学反应速率)

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1)$$

单位反应体积内反应进度随时间的变化率

化学反应速率

对于一般的化学反应 $cC + dD \rightarrow gG + hH$

$$\frac{dn_B}{\nu_B} = d\xi = -\frac{dn_C}{c} = -\frac{dn_D}{d} = \frac{dn_G}{g} = \frac{dn_H}{h} \quad \text{且} \quad \frac{dn_B}{V} = d[B]$$
$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

化学反应活化能

回顾第一次习题课 Maxwell-Boltzmann 分布

- E_c : 发生反应需要的临界能量
- 存在少量分子的能量远高于平均能量
- 气体分子动能 E_k 是温度 T 的函数
- 温度升高, 平均动能增大, 动能高的分子分数增加, 活化分子比例增大

简单碰撞理论

- 基本假设：
 - 分子为硬球模型
 - 必要条件：反应物分子的碰撞 (10^{30} 次/s)，有效碰撞
 - 分子动能超过临界能量 (E_c)，活化分子
 - 合适的取向
- 活化能 E_a ：活化分子所具有的能量
 - 降低反应活化能可显著提高反应速率
 - 增大活化分子分数可提高反应速率
- 影响反应速率的因素：温度，浓度或压力，催化剂

过渡态理论

反应物 \rightleftharpoons 活化络合物 \rightarrow 产物

活化络合物：反应进行时，反应物分子首先形成一种中间过渡状态的物质

- 反应物分子中旧键已经松弛，产物分子中新键初步形成
- 活化络合物分子是不稳定的
- 活化络合物分子的位能高于反应物分子及产物分子

活化能：活化络合物平均能量与反应物平均能量之差

反应速率方程

对于一般的化学反应 $cC + dD \rightarrow gG + hH$

$$r = k[C]^x[D]^y \quad (2)$$

- x 和 y : 反应物 C 和 D 的级数
- $x + y$: 反应的总级数
- 异相反应中固体或液体纯物质的浓度为常数
- 反应速率与浓度的关系只有通过实验来测定

基元反应 (一步完成的反应) 的级数通常等于该反应物系数之和

非基元反应: 多步完成, 反应速率取决于所有步骤中最慢的一步

具有简单级数的速率方程

Order	Reaction	Rate law*
0	$A \rightarrow P$	$v = k_r$ $k_r t = x$ for $0 \leq x \leq [A]_0$
1	$A \rightarrow P$	$v = k_r [A]$ $k_r t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$
2	$A \rightarrow P$	$v = k_r [A]^2$ $k_r t = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k_r [A][B]$ $k_r t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$
	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k_r [A][B]$ $k_r t = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$
	$A \rightarrow P$ with autocatalysis	$v = k_r [A][P]$ $k_r t = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$

影响反应速率的因素

温度： $k_{T+10}/k_T = 2.4$ (van't Hoff 经验公式)
Arrhenius 公式

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

两边取自然对数，得一条直线

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

催化剂：能改变化学反应速率，其本身在反应前后质量和化学组成均不改变的物质

化学反应机理

- 对峙反应 $A \rightleftharpoons B$
- 平行反应 $A \rightarrow B$, 同时 $A \rightarrow C$
- 连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$
- 链反应

复杂反应的近似处理方法:

- 稳态近似法: 连串反应极活泼中间产物浓度处于稳态
- 平衡态近似法

- ① 第六章知识回顾
- ② 第六章习题解答
- ③ 第七章知识回顾
- ④ 第七章习题解答
- ⑤ 知识补充 碰撞模型

例题 1

【例 2】某反应比速常数的单位是 $\text{mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{-\frac{3}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$, 问此反应为几级反应?

例题 1

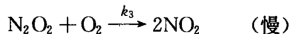
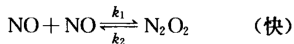
【例 2】某反应比速常数的单位是 $\text{mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{-\frac{3}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$, 问此反应为几级反应?

解答 $\because k = v / \{[A]^m [B]^n\} = \text{mol}^{1-(m+n)} \cdot \text{dm}^{3(m+n)-3} \cdot \text{s}^{-1}$

$\therefore m + n = \frac{1}{2}$ 即此反应为 $\frac{1}{2}$ 级。

例题 2

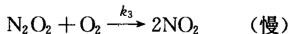
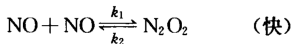
【例 8】已知 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的反应历程如下



试用平衡态近似和稳态近似推出总反应的速率方程

例题 2

【例 8】已知 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的反应历程如下



试用平衡态近似和稳态近似推出总反应的速率方程

解答 平衡态近似:

设快反应是个平衡反应, 平衡常数 $K = \frac{k_1}{k_2}$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2 \quad (1)$$

慢反应决定整个反应的速率 (2)

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

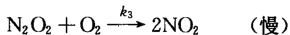
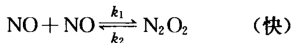
将(1)式代入(2)式, 得

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= 2k_3K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = \frac{2k_1k_3}{k_2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \\ &= k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad \left(k = \frac{2k_1k_3}{k_2}\right) \end{aligned}$$

这是个三级反应。

例题 2

【例 8】已知 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ 的反应历程如下



试用平衡态近似和稳态近似推出总反应的速率方程

稳态近似:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]}$$

由于慢反应决定化学反应速率

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 + k_3 [\text{O}_2]}$$

正因为这步反应速率慢, $k_3[\text{O}_2] \ll k_2$

$$\therefore k_2 + k_3[\text{O}_2] \approx k_2$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_1 k_3}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad \left(k = \frac{2k_1 k_3}{k_2} \right)$$

例题 3

【例 8.1-3】 N_2O_5 分解反应实验测得不同温度之 k 值如下表所示. 试问该反应为几级反应, 并求其 E_a .

T/K	318	328	338
$10^3 k/\text{s}^{-1}$	0.459	1.51	4.56

例题 3

【例 8.1-3】 N_2O_5 分解反应实验测得不同温度之 k 值如下表所示. 试问该反应为几级反应, 并求其 E_a .

T/K	318	328	338
$10^3 k/\text{s}^{-1}$	0.459	1.51	4.56

解析 据 k 的量纲: $(\text{浓度})^{1-n}(\text{时间})^{-1}$, 可知

$$1 - n = 0 \quad \therefore n = 1 \text{ 即一级反应}$$

$$E_a = R[(T_1 T_2)/(T_2 - T_1)] \ln(k_2/k_1)$$

将各组数据分别代入, 并取平均值, 可得

$$\langle E_a \rangle = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

本题也可作 $\ln(k/[k]) - 1/T$ 图, 由直线斜率求 E_a 值, 请读者练习.

例题 4

测定化合物 S 的某一种酶催化反应速率时,获得的实验数据如下表。试判定在下列浓度范围内的反应的级数。

t/min	0	20	60	100	160
$c(\text{S})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.0	0.9	0.7	0.5	0.2

例题 4

测定化合物 S 的某一种酶催化反应速率时,获得的实验数据如下表。试判定在下述浓度范围内的反应的级数。

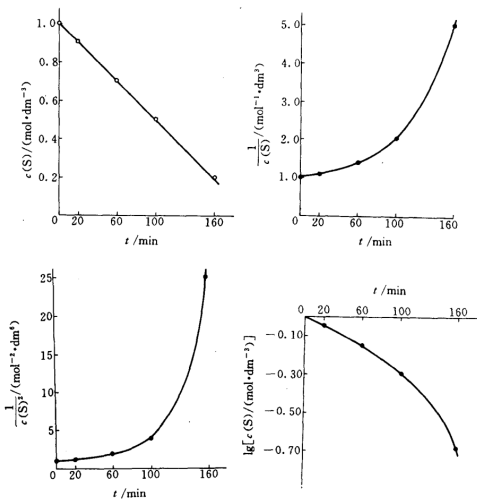
t/min	0	20	60	100	160
$c(\text{S})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.0	0.9	0.7	0.5	0.2

解

t/min	0	20	60	100	160
$c(\text{S})/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	1.0	0.9	0.7	0.5	0.2
$\lg [c(\text{S})/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})]$	0	-0.046	-0.15	-0.30	-0.70
$c^{-1}(\text{S})/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}$	1.0	1.1	1.4	2.0	5.0
$c^{-2}(\text{S})/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-2}$	1.0	1.2	2.0	4.0	25

作 $c(\text{S})-t, c^{-1}(\text{S})-t, c^{-2}(\text{S})-t$ 及 $\lg c(\text{S})-t$ 图。由图可见, $c(\text{S})-t$ 图为直线, 此反应为零级反应。

例题 4



例题 5

在不同温度测定 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ 的反应速率常数,其数据列于下表。

T/K	556	629	666	700	781
$k/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})$	4.45×10^{-5}	2.52×10^{-3}	1.41×10^{-2}	6.43×10^{-2}	1.24

试用作图法求反应活化能,并求在300℃和400℃的速率常数各是多少?

例题 5

在不同温度测定 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ 的反应速率常数, 其数据列于下表。

T/K	556	629	666	700	781
$k/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})$	4.45×10^{-5}	2.52×10^{-3}	1.41×10^{-2}	6.43×10^{-2}	1.24

试用作图法求反应活化能, 并求在 300°C 和 400°C 的速率常数各是多少?

解

$\frac{1}{T} \times 10^3/\text{K}^{-1}$	1.80	1.59	1.50	1.43	1.28
$\lg [k/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})]$	-4.352	-2.599	-1.851	-1.192	0.0934

$$\text{斜率} = \frac{-0.100 - (-4.500)}{1.30 \times 10^{-3} - 1.81 \times 10^{-3}} = -8.6 \times 10^3 = \frac{-E_a}{2.30 \times 8.31 \times 10^{-3}}$$

$$E_a = 1.7 \times 10^2 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

300°C , 400°C (573K , 673K 时), $\frac{1}{T} \times 10^3$ 为 1.75, 1.49。由图可知:

$$300^\circ\text{C} \text{ 时, } \lg k = -4.00, k = 1.0 \times 10^{-4} \text{ (mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$400^\circ\text{C} \text{ 时, } \lg k = -1.70, k = 2.0 \times 10^{-2} \text{ (mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

- ① 第六章知识回顾
- ② 第六章习题解答
- ③ 第七章知识回顾**
- ④ 第七章习题解答
- ⑤ 知识补充 碰撞模型

等电子原理

等电子原理：原子总数相等且价电子总数相等的物种，可具有相似的化学键特征，结构和性质。

等电子体：满足等电子原理的物种。

Bohr 原子结构模型

- 电子沿着半径为 r 的圆形轨道绕原子核运动
- 只允许电子轨道角动量 (mvr) 等于 $h/2\pi$ 正整数 (n) 倍的轨道

电子运动轨道量子化

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad (5)$$

- 能量量子化

$$E_{\text{total}} = -13.6 \times \frac{1}{n^2} \text{ eV} \quad (6)$$

- 量子跃迁假设：电子轨道跃迁时，放出 (或吸收) 的能量必须等于两个轨道之间的能量差

$$mv = p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (7)$$

波函数

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \quad (8)$$

波函数 Ψ 是 Schrödinger 方程的解

- 有明确的数学含义，并没有直接的物理意义
- 满足：连续、单值、有界、平方可积、归一化条件
- 绝对值平方 $|\Psi|^2$ 表示电子在空间某一点出现的几率密度
- 波函数包含了关于电子运动的全部信息

定态波函数的描述

分离变量法: $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$

- 求解偏微分方程的常用方法
- 将波函数分为径向部分和角度部分
- 主量子数 (n), 角量子数 (l) 和磁量子数 (m_l)
- 求解 Schrödinger 方程时自然得到, 不是人为假定

主量子数 n : 电子离核远近程度, 轨道能量高低, 对应电子层

角量子数 m : 电子空间角度分布 (形状), 轨道能量 (除单电子), 对应 s, p, d, ...

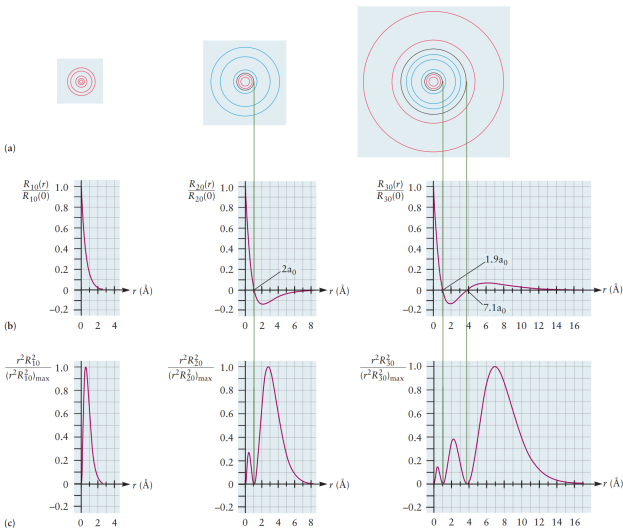
磁量子数 m_l : 轨道在空间的不同取向, 与轨道能量无关 (简并)

自旋量子数 m_s : 表示电子的两种不同运动状态, 不是 Schrödinger 方程解的必然结果

定态波函数的描述

主量子数 n	电子层符号	角量子数 l	能级符号	磁量子数 m	轨道名称	各层原子轨道总数
1	<i>K</i>	0	1s	0	1s	1
2	<i>L</i>	0	2s	0	2s	4
		1	2p	0, ±1	2p _z , 2p _x , 2p _y	
3	<i>M</i>	0	3s	0	3s	9
		1	3p	0, ±1	3p _z , 3p _x , 3p _y	
		2	3d	0, ±1, ±2	3d _{z²} , 3d _{x²-y²} , 3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz}	
4	<i>N</i>	0	4s	0		16
		1	4p	0, ±1		
		2	4d	0, ±1, ±2		
		3	4f	0, ±1, ±2, ±3		

径向波函数



角度部分

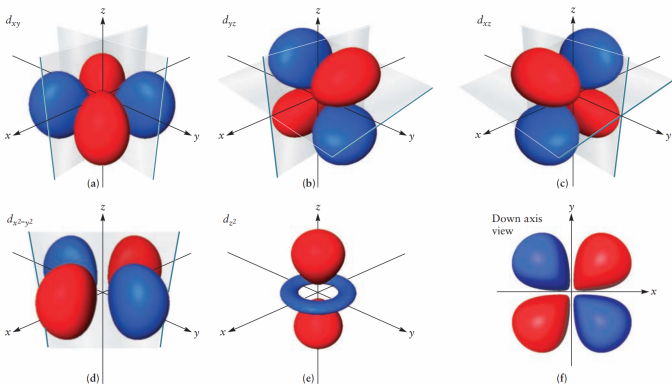


图 2: d 轨道示意图

中心势场模型

多电子原子中的每一个电子都看作只受中心的有效核电荷吸引，而不受其它电子影响的单电子体系

有效核电荷 Z^* ：综合考虑核与其他电子平均势场之和，替代单电子体系核电荷 Z

$$E = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ eV} \quad (9)$$

屏蔽效应

电子间的排斥作用 (归为对核电荷的抵消作用) → 减小核对电子吸引 → 使有效核电荷降低

Slater 规则与屏蔽常数 σ_i 的计算

- 轨道组: (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)
- 外 (后) 轨道组电子对内 (前) 轨道组电子的屏蔽系数 $\sigma = 0$
- 同组电子间 $\sigma = 0.35$; 1s 轨道同组电子间 $\sigma = 0.30$
- 被屏蔽电子为 ns 或 np 轨道组时, $(n-1)$ 轨道组的 $\sigma = 0.85$, 小于 $(n-1)$ 轨道组的 $\sigma = 1.00$
- 被屏蔽电子为 nd 或 nf 轨道组时, 所有内轨道组的 $\sigma = 1.00$

钻穿效应

- 不同 l 轨道的径向分布不同
- l 越小，钻得越深，能量越低
- n 相同， σ 越小， Z^* 越大， E 越低

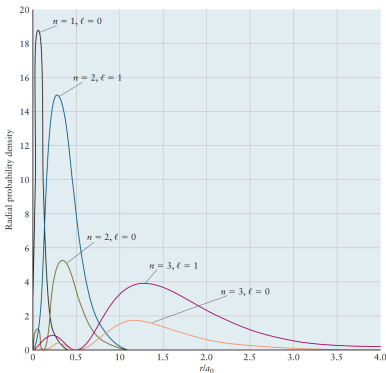


图 3: 钻穿效应示意图

核外电子排布

Pauli 不相容原理：原子中不存在运动状态（即四个量子数）完全相同的电子

能量最低原理：基态原子中电子先充满能量最低（即 n, l 值最小）的轨道

Hund 规则：

- 在填充能量相同（即 n, l 值相同）的各简并原子轨道时，电子将尽可能以相同自旋方向并单独占有各个轨道；
- 能量相同轨道组处于全满、半满或全空时，整个系统的能量最低，相对比较稳定

元素基本性质的周期性

原子半径、电离能、电子亲合能

电负性：Pauling 标度

$$\Delta = E_{(A-B)} - \frac{E_{(A-A)} + E_{(B-B)}}{2} \quad (10)$$

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta/96.5} = 0.102\sqrt{\Delta} \quad (11)$$

- ① 第六章知识回顾
- ② 第六章习题解答
- ③ 第七章知识回顾
- ④ 第七章习题解答
- ⑤ 知识补充 碰撞模型

例题 1

【例 15】 计算铁($Z=26$)原子中,与 3d 电子相关联的 σ 、 Z^* 和 E_{3d}

例题 1

【例 15】 计算铁($Z=26$)原子中,与 3d 电子相关联的 σ 、 Z^* 和 E_{3d}

解答 铁原子的核外电子排布分成的轨道组为

$$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 3d^6, 4s^2$$

\because 4s 处在 3d 的外层,故对 3d 内层电子没有屏蔽作用。根据斯莱特规则,处在 3d 层的电子,其内轨道组各个电子对外轨道组的屏蔽常数均看做 1.00,处在 3d 层的电子互相屏蔽常数可看做 0.35。为此

$$\sigma = 18 \times 1.00 + 5 \times 0.35 = 19.75$$

$$Z^* = 26 - 19.75 = 6.25$$

$$E_{3d} = -13.6 \times \frac{(6.25)^2}{3^2} = -59 \text{ (eV)}$$

例题 2

【例 16】 求锂原子($Z=3$)的第一电离能。

例题 2

【例 16】求锂原子($Z=3$)的第一电离能。

解答 中性锂原子的总能量

$$E_{\text{Li}} = 2 \left[-13.6 \frac{(3-0.3)^2}{1^2} \right] + 1 \times \left[-13.6 \frac{(3-1.7)^2}{2^2} \right]$$

正一价锂离子总能量

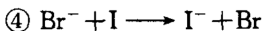
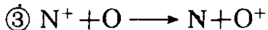
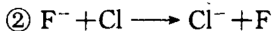
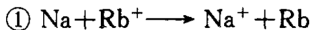
$$E_{\text{Li}^+} = 2 \times \left[-13.6 \times \frac{(3-0.3)^2}{1^2} \right]$$

锂原子的第一电离能

$$I_1 = E_{\text{Li}} - E_{\text{Li}^+} = 1 \left[-13.6 \frac{(3-1.7)^2}{2^2} \right] = 5.746 \text{ (eV)}$$

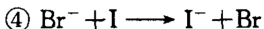
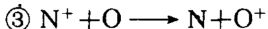
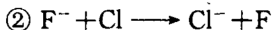
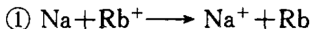
例题 3

判断常温下,以下气相反应能否自发发生,并计算②的反应热。

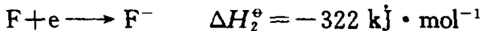
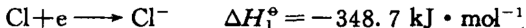


例题 3

判断常温下,以下气相反应能否自发发生,并计算②的反应热。



解 ①,④不能自发进行,②,③可以自发进行。其中②的反应热可由



两式相减,得到



例题 4

假定有下列电子的各套量子数,指出哪几套不可能存在,并说明原因。

- ① $3, 2, 2, \frac{1}{2}$; ② $3, 0, -1, \frac{1}{2}$; ③ $2, 2, 2, 2$; ④ $1, 0, 0, 0$; ⑤ $2, -1, 0, \frac{1}{2}$; ⑥ $2, 0, -2, \frac{1}{2}$ 。

例题 4

假定有下列电子的各套量子数,指出哪几套不可能存在,并说明原因。

- ① $3, 2, 2, \frac{1}{2}$; ② $3, 0, -1, \frac{1}{2}$; ③ $2, 2, 2, 2$; ④ $1, 0, 0, 0$; ⑤ $2, -1, 0, \frac{1}{2}$; ⑥ $2, 0, -2, \frac{1}{2}$ 。

答 ②、③、④、⑤、⑥都不可能存在,因为:

② $l=0$ 时, m 只能为 0

③ $n=2$ 时, l 只能为 0 或 1; m 只能为 0 或 1 或 -1; m_s 只能为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$

④ m_s 只能为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$

⑤ $n=2$ 时, l 只能为 0 或 1

⑥ $l=0$ 时, m 只能为 0

例题 5

用 s, p, d, f 等符号表示 $_{13}\text{Al}$, $_{24}\text{Cr}$, $_{26}\text{Fe}$, $_{33}\text{As}$, $_{47}\text{Ag}$, $_{82}\text{Pb}$ 元素的原子电子层结构, 判断它们属于第几周期第几主族(或副族)。

例题 5

用 s, p, d, f 等符号表示₁₃Al, ₂₄Cr, ₂₆Fe, ₃₃As, ₄₇Ag, ₈₂Pb 元素的原子电子层结构, 判断它们属于第几周期第几主族(或副族)。

答	₁₃ Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	属第三周期	Ⅲ A
	₂₄ Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	属第四周期	Ⅵ B
	₂₆ Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	属第四周期	Ⅷ
	₃₃ As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	属第四周期	V A
	₄₇ Ag	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	属第五周期	I B
	₈₂ Pb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$	属第六周期	IV A

- ① 第六章知识回顾
- ② 第六章习题解答
- ③ 第七章知识回顾
- ④ 第七章习题解答
- ⑤ 知识补充 碰撞模型

反应性接触

Arrhenius 公式

$$k_r = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

对于双分子反应

$$v = k_r [A][B] \quad (13)$$

速率应正比于碰撞速率

$$v \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} N_A N_B \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} [A][B] \quad (14)$$

考虑能量要求和空间要求

$$v \propto P \sigma \sqrt{\frac{T}{M}} e^{-\frac{E'}{RT}} [A][B] \quad (15)$$

$$k_r \propto P \sigma \sqrt{\frac{T}{M}} e^{-\frac{E'}{RT}} \quad (16)$$

碰撞速率

定义 (碰撞密度)

单位时间、单位体积内样品中发生的碰撞次数

对于单组分的 A, 其碰撞频率为

$$z = \sigma v_{rel} \mathcal{N}_A \quad (17)$$

碰撞密度是碰撞频率乘 A 的数量密度

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z \mathcal{N}_A = \frac{1}{2} \sigma v_{rel} \mathcal{N}_A^2 \quad (18)$$

碰撞速率

对于 A、B 的双组分体系

$$Z_{AB} = \sigma v_{rel} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \quad (19)$$

因子 $\frac{1}{2}$ 应该去掉，因为这时 A 分子与 B 分子的任何碰撞都不相同。

$$Z_{AB} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} [A][B] N_A^2 \quad (20)$$

能量要求

反应速率是碰撞密度和碰撞发生概率的乘积。碰撞截面 σ 表示两个分子碰撞动能的函数，如果动能低于某一阈值，则将碰撞截面设为零。

$$\frac{d\mathcal{N}_A}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{rel}\mathcal{N}_A\mathcal{N}_B \quad (21)$$

两个粒子的相对动能为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2 \quad (22)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)d\varepsilon N_A[A][B] \quad (23)$$

$$k_r = -\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)d\varepsilon N_A \quad (24)$$

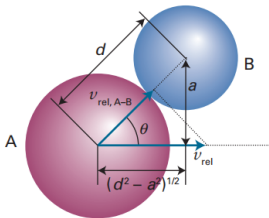


图 4: 碰撞截面

能量要求

假设反应性碰撞截面在 ε_a 以下为 0

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)\sigma \quad (25)$$

考虑具有相对速度的两分子 A 和 B，相对能量为 $\frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$

$$v_{rel,A-B} = v_{rel} \cos \theta = v_{rel} \sqrt{\frac{d^2 - a^2}{d^2}} \quad (26)$$

$$\varepsilon_{A-B} = \varepsilon \times \frac{d^2 - a^2}{d^2} \quad (27)$$

$$k_r = \sigma N_A v_{rel} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (28)$$

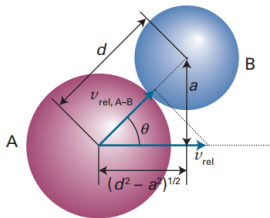


图 5: 碰撞截面

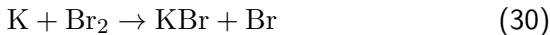
空间要求

为了解决实验与理论之间的分歧，增加 P 因子

$$k_r = P\sigma N_A \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (29)$$

鱼叉机理

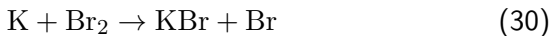
对于反应



为什么 P 大于 1?

鱼叉机理

对于反应



为什么 P 大于 1?

鱼叉机理：两者足够接近时，电子从 K 跳跃到 Br_2 。

参考文献

- [1] 无机化学 (第二版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [2] 无机化学要点·例题·习题 (第4版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [3] 普通化学原理习题解答. 华彤文. 北京大学出版社
- [4] 无机化学习题解答 (第四版). 宋天佑. 高等教育出版社
- [5] 物理化学解题思路和方法. 高盘良. 北京大学出版社
- [6] *Physical Chemistry (9 edition)*. Peter Atkins. Oxford Press
- [7] *Principles of Modern Chemistry (8 edition)*. Oxtoby Gillis Butler



Thanks for Your Attention!

Any Questions?