

孙 康 编著

宏观反应动力学 及其解析方法

HONGGUAN
FANYING
DONGLIXUE
JIQI
JIEXI FANGFA

冶金工业出版社

宏观反应动力学 及其解析方法

孙 康 编著

北 京
冶金工业出版社
1998

DU57 63

内 容 提 要

本书针对流体-固体反应体系,系统地介绍了宏观反应动力学的基本原理以及分析多相反应体系动力学行为的各种方法。主要包括流体物质与固体表面间的传质与传热,气体通过多孔固态介质的扩散和化学反应步骤的基本规律,气体在固体表面的吸附、脱附及多相催化反应动力学,固态产物新相晶格形成与长大规律。针对致密和疏松多孔固态试样参与的反应体系,分别介绍了界面反应模型、区域反应模型、微粒模型和孔隙模型,并讲述了多相反应的非稳态动力学行为和多相非催化反应的不稳定性问题。最后,扼要介绍了动力学微分方程的数值求解方法。

本书可作为高等院校相关专业的研究生和高年级本科生的教学用书,也可用作相关领域内科技工作者的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

宏观反应动力学及其解析方法/孙康编著. —北京:冶金工业出版社, 1998. 4

ISBN 7-5024-2187-4

I. 宏… II. 孙… III. ①反应动力学, 宏观②反应动力学-数学分析 IV. 0643

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 06907 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑: 赵培德 谭学余 美术编辑 王耀忠 责任校对 栾雅谦

北京昌平新兴胶印厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1998 年 4 月第 1 版, 1998 年 4 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.25 印张; 140 千字; 158 页; 1-1000 册

12.00 元

前 言

在提取冶金和化工生产过程中广泛涉及到流体与固体之间的多相反应，宏观反应动力学对揭示这些多相反应的动力学规律、加速反应进程、提高生产率起着重要作用。在过去几十年中，宏观反应动力学有了长足的发展，尤其是计算机和数值计算方法的普及和现代分析检测手段的应用，对发展宏观反应动力学理论、深化对宏观反应动力学的认识起到了推动作用。

宏观反应动力学理论发展到今天，很有必要也完全有可能将其加以归纳整理，以便进一步促进这一领域的发展。本书作者正是出于这样的初衷，结合自己多年来的科研成果，在阅读大量文献的基础上整理成本书。尽管本书内容主要是针对气-固反应体系动力学讨论的，但分析问题的方法和基本原理也适用于其它反应体系。

本书第1章至第4章分别介绍了与宏观反应动力学相关的基本理论、流体与固体之间的传递现象、多孔固态介质内部的扩散与传热以及局部化学反应规律、催化反应动力学和新相晶核的形成与长大规律。第5章至第8章分别介绍了各种主要动力学模型，主要包括界面反应模型、区域反应模型、微粒模型和孔隙模型。尽管裂孔模型的处理方法更接近微粒模型，但为了便于比较，本书也将其归入孔隙模型一章中介绍。第9章集中讨论了气-固反应的非稳态动力学行为和多相非催化反应过程中的不稳定性问题。考虑到基于各种动力学模型建立起来的微分方程在多数情况下均需数值求解，因此，在本书最后专辟一章简要介绍了一些数值计算方法。虽然各章内容相互独立，但某些基本概念、原理和分析问题的方法却是前后联系的，因此，通读全文更有助于全面理解和系统掌握流体-固体间的宏观反应动力学规律。

宏观反应动力学的解析方法的特点之一就是建立各种动力学模型。在编写过程中，作者试图沿着人们对固态试样在反应过程中的行

为与作用的认识，系统地介绍各种主要动力学模型，阐述这些动力学模型的基本观点、数学处理方法、主要结论和适用条件。从学习宏观反应动力学理论的角度看，界面反应模型和区域反应模型是两个基本的动力学模型，因此，这两部分内容的篇幅较多一些。微粒模型和孔隙模型则运用了界面反应模型和区域反应模型的主要观点和结果，从不同侧面揭示和描述了疏松多孔固态试样参与的多相反应体系的动力学规律。从发展趋势看，非稳态多相反应动力学还有很多内容有待完善。鉴于微粒模型已有专著出版，因此，本书中这部分内容相对较少。另外，不同作者对各自的特定反应体系计算得出的各种曲线，书中一般不予引用，只介绍其主要结论。作者认为，与数值计算结果相比，动力学模型的基本观点、微分方程的建立过程以及数值计算方法是主要的。为了便于读者进一步查阅相关内容的细节，各章后均附有参考文献。为避免译法和概念混淆，某些术语在第一次出现时均附有英文原文。另外，本书中各变量的单位均采用国际单位制（SI）。

在编写和出版本书过程中曾得到中国工程院院士邱竹贤教授、博士生导师魏绪钧教授、博士生导师马荣骏教授、博士生导师毕诗文教授和沈阳化工学院资源与环境研究所所长孙佩极教授的支持和帮助，作者表示由衷的感谢。另外，借此机会作者衷心感谢我的导师——（日本）东北大学的八木顺一郎教授和高桥礼二郎副教授。

有关宏观反应动力学方面的文献浩如烟海，而且宏观反应动力学理论目前仍以惊人的速度不断发展。由于作者的水平有限，从内容的取舍到理论观点的阐述，书中可能会有些缺点和错误，作者殷切期望专家学者给予指正。

孙 康

1997 年 10 月

目 录

1 理论基础	1
1.1 化学反应速率	1
1.1.1 化学反应与化学计量关系	1
1.1.2 反应速率及其表达式	2
1.2 流体-固体反应的主要步骤和主要动力学参数	3
1.2.1 流体-固体反应的主要步骤	3
1.2.2 表观活化能	3
1.2.3 表观反应级数	4
1.3 反应速率理论简介	5
1.3.1 简单碰撞理论	5
1.3.2 过渡状态理论	7
1.4 宏观反应动力学	9
符号及其意义	11
参考文献	12
2 固体表面与流体间的传质与传热	13
2.1 固体表面与流体间的传递现象和基本规律	13
2.1.1 固体表面与流体间的传质速率	14
2.1.2 固体表面与流体间的传热速率	14
2.2 传热系数与传质系数	15
2.2.1 单一球形颗粒表面与流体间的传热、传质系数	15
2.2.2 气体主要物理性质估算方法	16
2.2.3 其它形状固体表面与流体间的传热、传质系数	20
2.3 辐射传热	21
2.3.1 黑体辐射定律	21
2.3.2 实际物体的辐射规律	22

符号及其意义	23
参考文献	23
3 多孔固态介质中的传递现象	25
3.1 多孔固态介质结构与气体在其中扩散机理	25
3.1.1 均相内扩散	25
3.1.2 通过多孔固态介质扩散	26
3.2 扩散系数及其估算方法	29
3.2.1 气体有效扩散系数	29
3.2.2 固体和液体中的扩散系数	30
3.3 多孔固态介质中的导热现象与有效导热系数	33
3.3.1 导热规律	33
3.3.2 有效导热系数	34
符号及其意义	35
参考文献	36
4 吸附现象、晶核形成与长大规律	38
4.1 吸附现象及其基本规律	38
4.1.1 吸附等温方程式	39
4.1.2 吸附、脱附速率方程式	41
4.2 多相催化反应动力学方程的建立方法	42
4.2.1 表面化学反应为速率限制步骤的情况	43
4.2.2 吸附或脱附为速率限制步骤的情况	44
4.2.3 吸附、化学反应和脱附共同控制的情况	45
4.3 晶核形成与长大规律	46
4.3.1 阿乌拉米 (Avrami) 方程	46
4.3.2 普劳特-汤姆金 (Prout-Tompkins) 方程	48
4.3.3 说明与评述	49
符号及其意义	50
参考文献	50
5 界面反应模型	51
5.1 无固态产物层时的界面反应模型	52

5.1.1	准稳态假定	52
5.1.2	动力学方程的一般形式	53
5.1.3	外传质步骤控制时的动力学方程	55
5.1.4	界面化学反应控制时的动力学方程	56
5.2	有固态产物层生成时的界面反应模型	57
5.2.1	动力学方程的一般形式	58
5.2.2	几种极端情况下的简化动力学方程	59
5.2.3	反应时间加合定律与缩核反应模数	60
5.2.4	动力学参数的确定方法	62
5.2.5	速率限制性环节与阻力分数	64
5.3	多界面反应模型	65
5.3.1	二界面反应模型	65
5.3.2	三界面反应模型	69
5.4	对基本动力学模型的几点扩充	73
5.4.1	非线性反应动力学	73
5.4.2	固态试样体积变化时的动力学方程	74
	符号及其意义	75
	参考文献	76
6	区域反应模型	77
6.1	二区域反应模型	78
6.1.1	第一阶段动力学方程	78
6.1.2	第二阶段动力学方程	82
6.1.3	分析讨论	85
6.2	三区域反应模型	86
6.2.1	基本动力学方程	86
6.2.2	气态反应物浓度分布	90
6.2.3	动力学模型适用条件及其判断依据	91
6.2.4	动力学参数的确定方法	92
	符号及其意义	92
	参考文献	93

7 微粒模型	94
7.1 基本动力学方程.....	95
7.1.1 由球形微粒组成的球团参与的多相反应体系.....	95
7.1.2 动力学微分方程的一般形式.....	97
7.2 动力学微分方程的求解.....	99
7.2.1 极端情况.....	99
7.2.2 $F_g=1$ 时动力学方程解析表达式.....	99
7.2.3 一般情况下微分方程的数值解.....	102
7.3 动力学方程的近似表达式.....	104
7.3.1 忽略外传质阻力时的动力学方程近似表达式.....	104
7.3.2 气体通过边界层的传质阻力的影响.....	105
7.3.3 微粒的固态产物层对气-固反应动力学的影响.....	105
符号及其意义.....	106
参考文献.....	107
8 孔隙模型	108
8.1 单孔模型.....	109
8.1.1 动力学方程的建立.....	109
8.1.2 主要参数确定方法.....	113
8.1.3 最大转化率.....	115
8.2 随机孔隙模型.....	115
8.2.1 随机孔隙模型的建立.....	115
8.2.2 分析讨论.....	118
8.3 孔穴阻塞模型和裂孔模型.....	120
8.3.1 孔穴阻塞模型.....	120
8.3.2 裂孔模型.....	120
符号及其意义.....	124
参考文献.....	124
9 非稳态宏观反应动力学	126
9.1 非等温动力学模型.....	127
9.1.1 非等温动力学模型的建立.....	127

9.1.2	固态试样内部温度分布及其随时间变化情况	129
9.1.3	固态试样内部蓄积热能对热平衡的影响	131
9.2	压差现象与压差模型	132
9.2.1	压差模型的建立	132
9.2.2	主要参数的确定方法	134
9.2.3	压差对反应速率的影响	135
9.2.4	压差对气-固反应动力学规律的影响	136
9.2.5	数值分析与主要结论	138
9.3	多相非催化反应中的不稳定性问题	142
9.3.1	几何不稳定性	142
9.3.2	介稳态温度引起的热不稳定性	143
9.3.3	速率限制性环节突然变化引起的热不稳定性	144
	符号及其意义	145
	参考文献	146
10	数值计算方法简介	148
10.1	差分方程的建立	148
10.1.1	泰勒 (Taylor) 级数法	148
10.1.2	控制体积法	149
10.2	建立差分方程时应遵守的四条原则	150
10.3	边界条件和源项的处理	151
10.3.1	边界条件的处理	151
10.3.2	源项的线性化	153
10.4	控制体积交界处的传递系数值	153
10.5	显式迭代和隐式迭代	154
10.5.1	全显示迭代	155
10.5.2	半显半隐式迭代	155
10.5.3	全隐式迭代	156
	参考文献	156

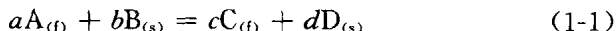
1 理论基础

本章主要介绍与宏观反应动力学相关的基本概念和基本理论，旨在为后面的讨论奠定必要的理论基础。

1.1 化学反应速率

1.1.1 化学反应与化学计量关系

对于由流体物质 A 和固体物质 B 组成的体系，在适当的条件下发生化学反应，生成产物流体 C 和固体 D。我们可用反应方程式 1-1 来描述这一变化。



式中等号左侧的物质为反应物，右侧的物质为反应产物。系数 a, b, c, d 为反应式 1-1 中相应物质的化学计量系数(stoichiometric coefficient)。式 1-1 仅说明各物质的转变情况和化学计量关系，但在一般情况下并不代表反应历程^[1]。

揭示反应机理的化学反应称为基元反应(elementary reaction)。在冶金工程和化工生产实践中，由于反应体系的复杂性，多数情况下我们所涉及的化学反应均为复杂反应(complex reaction)。它是由一些基元反应步骤构成的。此外，尽管温(Wen)曾指出，严格地讲所有多相非催化反应均为不可逆反应^[2]，但由于目前有关文献在讨论宏观反应动力学规律时仍广泛应用可逆反应这一假定，所以，本书在不影响求解动力学微分方程解析解的条件下，仍假定多相反应式 1-1 表述的反应为可逆反应。

当体系涉及两个或更多个化学反应时，这种体系称为复杂反应体系，否则，称为简单反应体系。本书若无特殊说明，均讨论简单反应体系的动力学规律。

1.1.2 反应速率及其表达式

对于流体-固体反应体系,反应速率 (reaction rate) 定义为: 在单位时间内, 单位固态试样表面积 (或体积) 反应物的消耗量或产物的增加量^[1]。一般, 对某一球团 (或颗粒) 而言, 反应速率随时间变化。在反应过程中, 某一时刻的反应速率称为瞬时反应速率; 在一定时间内, 瞬时反应速率的平均值为平均反应速率。本书中若无说明, 反应速率均指瞬时反应速率。由反应速率的定义可知, 同一化学反应的反应速率可以有不同的表达方式, 但各表达式之间应满足化学反应的化学计量关系^[2,3]。以反应式 1-1 为例, 反应速率可表示为式 1-2 中的各种形式。

$$-\frac{1}{aX} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{bX} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{cX} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{dX} \frac{dn_D}{dt}, (X = A, V) \quad (1-2)$$

对于反应物, 反应速率表达式应冠以负号。式中 X 代表反应界面面积 A 或者固态试样的体积 V , 这取决于反应速率的定义。 n_A 、 n_B 、 n_C 、 n_D 为各物质参与反应或反应生成的摩尔数, t 为反应时间。

只有在基元反应的情况下, 我们才能按照质量作用定律, 根据化学反应方程式写出反应速率表达式。复杂反应的速率表达式不能由质量作用定律直接建立, 只能通过实验确定。任意化学反应的反应速率都与参与反应的各种物质的浓度 (或分压) 的适当方次的乘积成正比。对于有 n 种物质参与反应的体系, 反应速率可表示为式 1-3。

$$r_X = k_X \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_i}, (X = A, V) \quad (1-3)$$

式中, 比例系数 k_X 为表观反应速率常数 (apparent reaction rate constant), 其数值取决于参与反应的物质的特性和温度等反应条件。对于有固态试样参与的多相反应, 表观反应速率常数 k_X 又分为表观面积反应速率常数 k_s 和表观体积反应速率常数 k_v 。前者定义为在单位 (固态试样的) 反应界面面积上, 当反应物浓度为 1 单位时的反应速率; 后者定义则为在单位 (固态试样的) 反应体积中, 当反应物浓度为 1 单位时的反应速率。除非特殊说明, 本书中表观反应速率常数均指表观

面积反应速率常数。 X 代表反应界面面积或固态试样体积，取决于式 1-3 中反应速率 r_X 的定义。 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 为反应体系内各物质的浓度或（气体）分压。 $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$ 为该化学反应对各种物质而言的表观反应级数（apparent reaction order）。表观反应级数的数值可为整数（正数、零或负数），也可分数。由于在一般条件下，我们假定固态物质的活度为 1，因此，固态物质的浓度或活度通常不出现在速率表达式中。

1.2 流体-固体反应的主要步骤和主要动力学参数

1.2.1 流体-固体反应的主要步骤

一般来说，在多相反应体系中，反应物之间要实现化学反应，必须以它们之间的相互接触为前提。因此，流体-固体之间的多相反应过程至少应包括以下步骤：

（1）流体反应物由流体相本体传质通过固态试样表面的边界层到达外表面，即流体反应物的外传质步骤；

（2）流体反应物扩散通过固态产物层（也称灰层）接近固态反应物，即内扩散步骤；

（3）流体反应物在固态反应物表面经过吸附生成活性中间产物等一系列转化，生成产物，再经新相晶核的形成与长大、流体产物脱附等转变过程，实现界面（或局部）化学反应步骤；

（4）流体产物扩散通过固态产物层到达固态试样外表面；

（5）流体产物传质通过边界层进入流体相本体。

在高温条件下，某些反应过程中还很可能伴随某些离子在固态介质中的扩散过程。不过在多数情况下，与流体在多孔固态介质中的扩散相比，离子的扩散比较困难。此外，由于在化学反应过程中还伴随能量的转化和传递，因此，一般还涉及传热问题，有时传热甚至成为限制流体-固体反应速率的主要因素。当然，在高温下，在固态试样内部还可能发生烧结、相变、固溶等变化。

1.2.2 表观活化能

对于基元反应，活化能的物理意义很明确，即为普通分子变成活化分子所必须越过的能垒（详见 1.3）。然而，对于复杂反应，尤其对

多相反应过程而言,尽管速率方程式中的表观反应速率常数与温度的关系仍可写成阿仑尼乌斯(Arrhenius)公式的形式,即 $k = Z \exp[-E_a/(RT)]$,但这时实际测得的活化能 E_a 的物理意义就不那么明确了。在弄清反应机理之前,我们很难说清测得的 E_a 究竟代表界面(或区域)化学反应的哪一基元反应的能垒。因此,通常称之为表观活化能(apparent activation energy)。我们通常事先甚至还不清楚 1.2.1 所述各步骤中,究竟哪一个是多相反应的速率限制性环节,相反,我们往往恰恰是利用表观活化能数值来推断反应的速率限制性环节。

当多相反应受某一步骤控制时,实际测得的反应速率和其它动力学参数也就反映了这一步骤的情况。由于化学反应伴随着旧化学键的破坏和新化学键的形成,因此,所需能量比较大;相反,伴随传质、扩散等物理过程的能量变化比较小。作为经验规律,当多相反应受化学反应步骤控制时,表观活化能数值一般较大;但当多相反应受扩散或传质(包括传热)等物理过程控制时,表观活化能数值较小。介于两者之间的情况通常为混合控制。根据表观活化能数值推断速率限制性环节的定量判据见表 1-1。当然,表 1-1 中所列数据只是经验值,例外的情况也很常见,尤其当反应受固态物质的相转变、烧结以及固态介质内部有离子迁移等物理环节控制时,实际测得的表观活化能数值往往偏大。因此,为了推断多相反应的速率限制性环节,我们还应辅以其它实验手段,综合判断实验结果。关于速率限制性环节的推断方法将在后面讨论。

表 1-1 不同速率限制性环节对应的表观活化能数值

速率限制性环节	表观活化能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
化学反应控制	大于 40
混合控制	20~40
传质、扩散控制	小于 20

1.2.3 表观反应级数

在速率表达式 1-3 中, ν_i 为多相反应对第 i 种物质的表观反应级数。通常可以利用表观反应级数来推断和验证反应机理及速率限制性环节。如果在反应过程中,表观反应级数改变,标志着反应的速率限

制性环节或反应机理发生变化。另外，如果表观反应级数为分数，说明该反应为非基元反应，或者意味着反应不受气体扩散、传质等环节控制。

关于多相反应对固态反应物（或产物）的表观反应级数的物理意义，将在第8章中讨论。目前，在建立动力学方程时，我们往往假定多相反应对气体而言为一级反应，这主要是因为数学处理方便。应当强调指出，这样假定往往会造成很大偏差，因此，实际应用时要特别注意。

1.3 反应速率理论简介

本节将简要介绍化学反应速率的简单碰撞理论和过渡状态理论。这些理论从微观角度揭示了化学反应动力学规律。了解这部分内容，有助于理解某些动力学参数的物理意义，建立宏观反应动力学行为与微观反应机制之间的联系。这里仅介绍简单碰撞理论和过渡状态理论的主要内容，详细情况请看有关专著^[5~7]。

1.3.1 简单碰撞理论

简单碰撞理论是建立在气体分子运动论基础之上的。该理论认为，气体分子是无结构的刚性球体，分子间必须经过碰撞才能发生反应。而且，并非每一次分子间的碰撞都能引起反应。只有有效碰撞才能诱发反应。所谓有效碰撞是指在碰撞的瞬间，两个分子的联心线上相对平动能超过某一定值 ϵ_c ，并引起两分子间发生化学反应的碰撞， ϵ_c 叫做临界能。

对于双分子气相反应



在单位时间内，单位体积中，A、B分子之间碰撞的次数称为碰撞频率。若A与B的碰撞频率为 Z_{AB} ，其中有效碰撞所占的比率为 q ，那么，化学反应式1-4的速率（以A的消耗速率表示）可表示为：

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AB}q}{L} \quad (1-5)$$

式中 c_A 为反应物A的浓度， L 为阿伏加德罗（Avogadro）常数。

根据气体分子运动论，可以得出碰撞频率为：

$$Z_{AB} = d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} c_A c_B \quad (1-6)$$

d_{AB} 为 A、B 分子的有效碰撞直径。 μ 为它们的折合质量。

$$d_{AB} = \frac{1}{2} (d_A + d_B) \quad (1-7)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1-8)$$

d_A 和 d_B 分别为分子 A 和 B 的直径， m_A 和 m_B 为它们的摩尔质量。

按照玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布定律，分子碰撞的瞬间，在分子联心线上相对平动能不小于 ϵ_c 的分子所占的分数 q 为：

$$q = \exp[-\epsilon_c / (k_B T)] = \exp[-E_c / (RT)] \quad (1-9)$$

k_B 为玻尔兹曼常数。将式 1-6 和式 1-9 代入式 1-5 中，可得：

$$-\frac{dc_A}{dt} = d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8\pi(RT)}{\mu} \right)^{1/2} \exp[-E_c / (RT)] c_A c_B \quad (1-10)$$

另一方面，对于基元反应式 1-4，按照质量作用定律，其速率表达式可写为式 1-11。

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \quad (1-11)$$

比较式 1-10 和式 1-11，可得：

$$k = d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \exp[-E_c / (RT)] \quad (1-12)$$

此式与阿伦尼乌斯公式很相似，但并不相同，因为在式 1-12 中指数前面的系数中包含 $T^{1/2}$ 。

按照阿伦尼乌斯公式，实验活化能 $E_a = RT^2 \ln k / dT$ 。但由式 1-12 得：

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = E_c + \frac{1}{2} RT \quad (1-13)$$

由此可见，实验活化能 E_a 与临界能 E_c 并不相等，但数值接近。在常温、 E_a 不很小的情况下， $E_a \approx E_c$ 。不过值得注意的是，实验活化能

与临界能的物理意义截然不同。

在许多情况下，按照简单碰撞理论计算得出的反应速率常数比实测值大得多。为了解决这一矛盾，在计算时引入一个校正因子 p ，于是，式 1-12 成为：

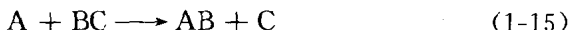
$$k = p d_{AB}^2 L \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \exp[-E_c/(RT)] \quad (1-14)$$

p 的取值范围可以从 1 到 10^{-9} 之间，它包含了减少分子有效碰撞的所有因素^[7]。

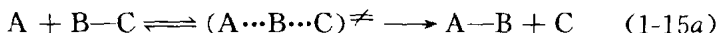
1.3.2 过渡状态理论

在简单碰撞理论中，将分子看作是没有内部结构的刚性球，这一假定过于武断，从而使这一理论有一定局限性。过渡状态理论又称活化络合物理论或绝对反应速率理论。它是由艾琳 (Eyring)、波兰尼 (Polanyi) 等人在统计力学和量子力学基础上提出的。

过渡状态理论认为，要实现化学反应，并非分子之间简单地碰撞就可以变为最终产物，而是要经过一个过渡状态，形成活化络合物。例如，反应式 1-15：



在反应过程中，B—C 键逐渐减弱，A—B 键逐渐形成，经过一过渡状态形成活化络合物—— $(A \cdots B \cdots C)^\ddagger$ 。于是，上述反应过程可写为：



活化络合物不稳定，一方面能很快与反应物建立起热力学平衡关系，另一方面，也可能分解为产物。该理论进一步假设，活化络合物分解为产物这一步进行得较慢，限制了整个反应的速率。

在反应过程中，单原子分子 A 向双原子分子 BC 不断接近，直至生成最终产物 AB+C。在接近过程中，分子之间的距离 r_{AB} ， r_{BC} ， r_{AC} 不断变化，从而使整个体系的势能也在不断变化。图 1-1 描述了反应过程中势能变化情况。由图 1-1 可见，在反应过程中，由于旧键要断裂，在由反应物转化为产物过程中，必须获得一定能量才能越过能垒 E 。形成活化络合物，最终转化为产物。