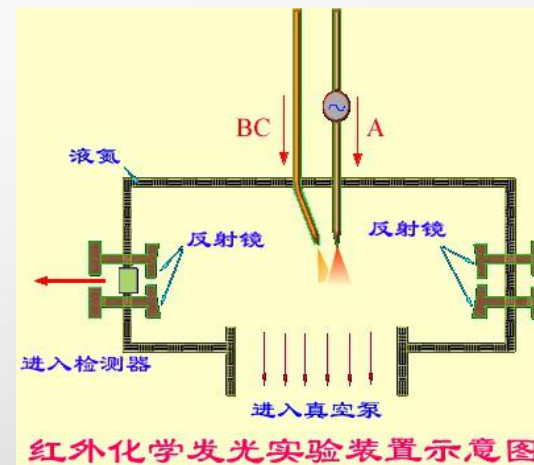
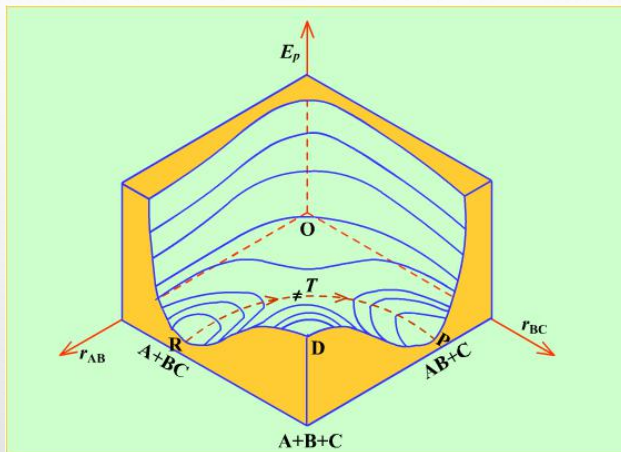
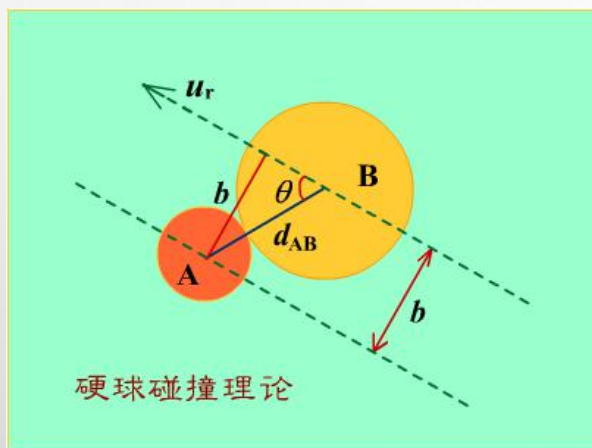




物理化学电子教案—第十二章

化学动力学基础(二)





第十二章 化学动力学基础(二)

§ 12.1 碰撞理论

§ 12.2 过渡态理论

§ 12.3 单分子反应理论

* § 12.4 分子反应动力学简介

§ 12.5 在溶液中进行的反应

* § 12.6 快速反应的几种测试手段

§ 12.7 光化学反应

* § 12.8 化学激光简介

§ 12.9 催化反应动力学



回顾：碰撞理论

硬球碰撞模型

碰撞频率

碰撞次数

有效碰撞

碰撞参数

碰撞截面

反应截面

相对平动能

相对平动能在连心线上的分量

反应阈能



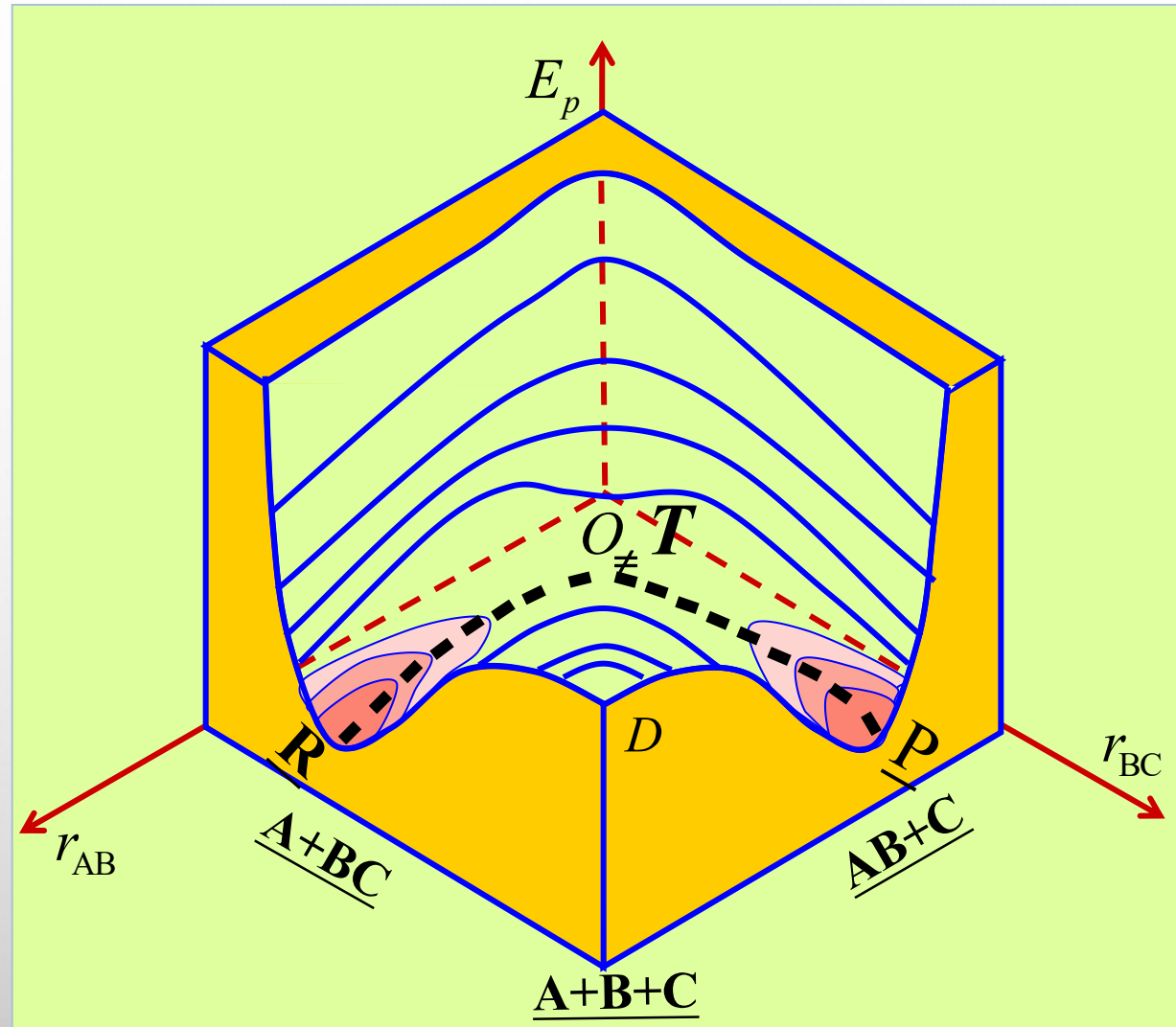
§ 12.2 过渡态理论

势能面 (掌握概念)

由过渡态理论计算反应速率常数 (掌握方法)

*活化络合物的活化能 E_a 和指前因子 A 与

诸热力学函数之间的关系 (了解)





由过渡态理论计算反应速率常数

过渡态理论假设：

1. 从反应物到生成物必须获得一定的能量，首先形成活化络合物；
2. 活化络合物的浓度可从它与反应物达成**热力学平衡的假设**来计算；
3. 一旦形成活化络合物，就向产物转化，这一步是反应的**速决步**。



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

$\frac{k_B T}{h}$ 称为普适常数，在常温下其值约为 10^{13} s^{-1}

$(c^\ominus)^{1-n}$ 提供了速率系数的浓度单位

$n = 1$	一级反应	k 的单位为	s^{-1}
$n = 2$	二级反应	k 的单位为	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$n = 3$	三级反应	k 的单位为	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

求得生成过渡态的 $\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus, \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus, \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 即可计算基元反应的速率系数。

可以解释为何有些反应活化焓很大，但是反应速率却很快，因为活化熵也很大。



活化络合物的活化能 E_A 和指前因子 A 与诸热力学函数之间的关系

总结: E_c ; E_0 ; E_b 和 $\Delta_r^\ddagger H_m^\theta$

物理意义不同; 数值有联系; 通过实验活化能 E_a 或光谱数据联系.

E_c : 来自碰撞理论; 是有效碰撞时, 其相对动能在连心线上的分量所必需超过的一个临界值, 称为阈能, 与温度无关.

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

E_0 : 来自过渡态理论; 是活化络合物的零点能与反应物的零点能之间的差值. $E_0 = E_a - mRT$ (m 为与温度 T 有关的值, 反应确定了, m 值也确定)



活化络合物的活化能 E_A 和指前因子 A 与诸热力学函数之间的关系

E_b : 来自过渡态理论; 是反应物形成活化络合物时所必需翻越的势能垒高度。这个势能垒的存在说明了实验活化能的实质。

$$E_0 = E_b + \left\{ \frac{1}{2} h\nu_0^\ddagger - \frac{1}{2} h\nu_0 (\text{反应物}) \right\} L$$

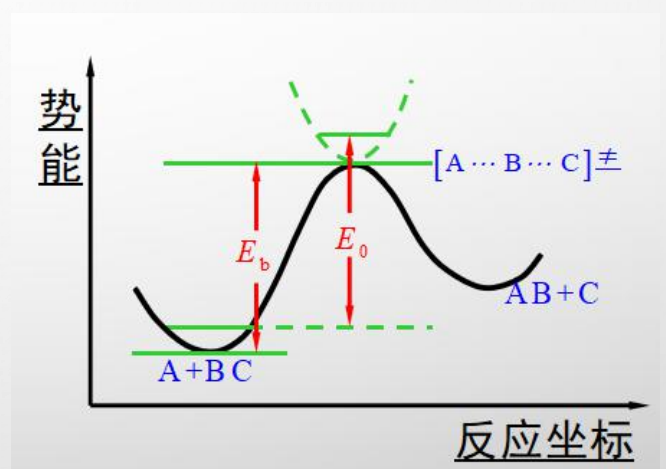
$$E_a = E_0 + mRT$$

将

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

代入式

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left\{ \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_V \right\}$$





$$E_a = RT^2 \left\{ \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_V \right\}$$

根据化学平衡中的van't Hoff 公式

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus}{RT^2}$$

$$E_a = RT + \Delta_r^\ddagger U_m^\ominus = RT + \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta(pV)_m$$

对于凝聚相反应 $\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus \approx \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$

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

对于气相反应 $\Delta(pV)_m = \sum_B \nu_B^\ddagger RT$

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + \left(1 - \sum_B \nu_B^\ddagger \right) RT$$



$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + \left(1 - \sum_B \nu_B^\ddagger\right) RT$$

将这个关系代入速率常数计算式

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

整理后得

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

与Arrhenius经验式比较，得

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



过渡态理论的优缺点

过渡态理论一方面与物质的结构相联系，一方面与热力学建立了关系。不需要校正因子。

优点：

1. 形象地描绘了基元反应进展的过程；
2. 原则上可以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Arrhenius经验式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。



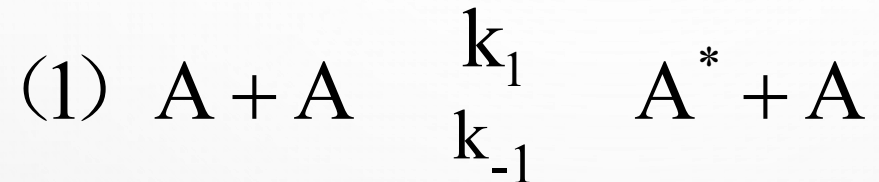
问题

- 过渡态理论能否完全从理论上计算反应速率的大小?
- 什么情况下活化焓等于实验活化能 (E_a)?
- 过渡态理论给予实验活化能什么样的物理意义?
- 过渡态理论给予指前因子什么样的物理意义?
- 为什么有的反应活化焓很大, 却能以较快的速率进行反应?



§ 12.3 单分子反应理论

1922年 Lindemann (林德曼) 对单分子气体反应提出的历程为: $A \longrightarrow P$



分子通过碰撞产生了活化分子 A^* , A^* 有可能再经碰撞而失活, 也有可能分解为产物 P 。

根据Lindemann观点, 分子必须通过碰撞才能获得能量, 所以不是真正的单分子反应。



时滞 (time lag)

活化后的分子还要经过一定时间才能离解，这段从活化到反应的时间称为**时滞**。

在时滞中，活化分子可能通过碰撞而失活，也可能把所得能量进行内部传递，把能量集中到要破裂的键上面，然后解离为产物。

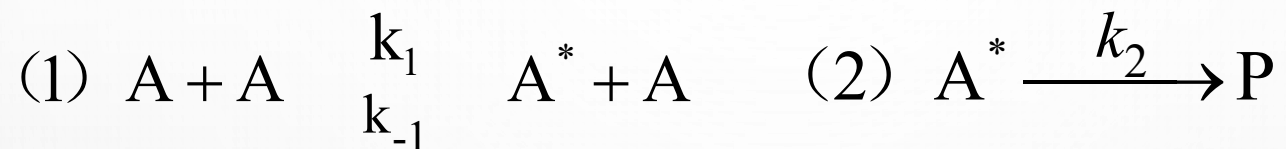
对多分子的复杂反应，需要的时间要长一点。

Lindemann提出的单分子反应理论就是**碰撞理论**加上**时滞假设**，解释了时滞现象和为什么单分子反应在不同压力下会体现不同的反应级数等实验事实。



单分子反应的级数

用稳态法，根据Lindemann机理推导速率方程：



$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$$

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

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



单分子反应的级数

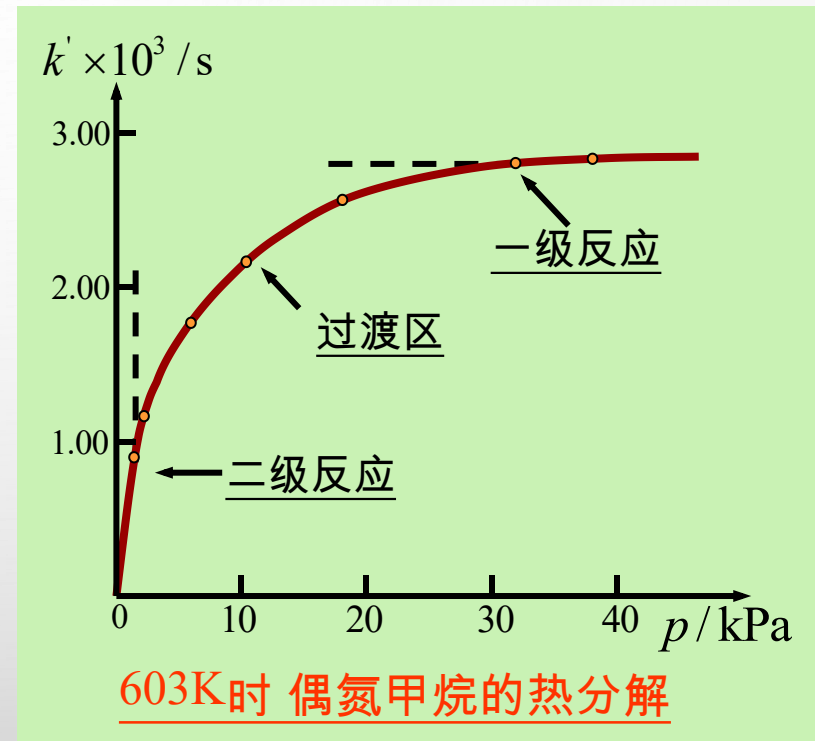
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2}$$

低压时 $k_{-1} [A] \ll k_2$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad \text{二级反应}$$

高压时 $k_{-1} [A] \gg k_2$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \quad \text{一级反应}$$

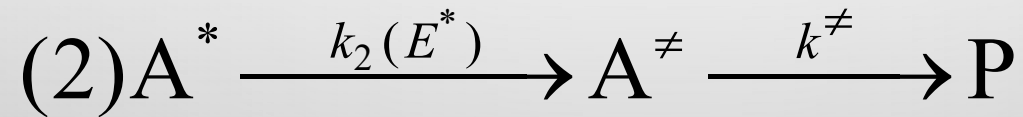
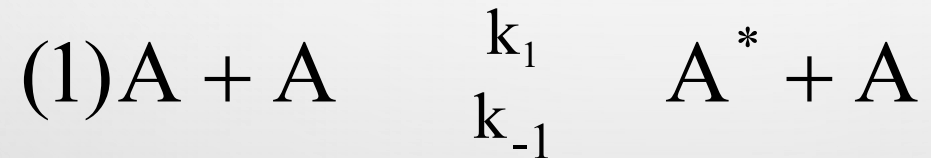




RRKM理论

20世纪50年代，Marcus把30年代由RRK（Rice-Ramsperger-Kassel）提出的单分子反应理论与过渡态理论结合，对Lindemann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：



RRKM理论的核心是计算 k_2 的值

他们认为 k_2 是 E^* 的函数

A^* 所获得的能量 E^* 越大，反应速率也越大

当 $E^* < E_b$ $k_2 = 0$

当 $E^* > E_b$ $k_2 = k_2(E^*)$

当反应 (2) 达稳定时

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = k_2(E^*)[A^*] - k^\ddagger[A^\ddagger] = 0$$

$$k_2(E^*) = \frac{k^\ddagger[A^\ddagger]}{[A^*]}$$

问题：

- 能否用林德曼单分子反应理论解释为什么有的气相反应在高压下呈现一级反应？在低压下为二级反应？推导中用到什么样的近似数学处理？

* § 12.4 分子反应动力学简介 (了解)

研究分子反应的实验方法

分子碰撞与态-态反应

直接反应碰撞和形成络合物的碰撞

§ 12.4 分子反应动力学简介

分子反应动力学是从微观的角度研究反应分子在**一次碰撞**行为中的性质。

这种研究起始于二十世纪三十年代，由Eyling, Polanyi 等人开始。但真正发展是在六十年代，随着新的实验技术和计算机的发展，才取得了一系列可靠的实验资料。

D.R.Herschbach和美籍华裔科学家**李远哲**在该领域做出了杰出的贡献，因而分享了1986年诺贝尔化学奖。

分子动力学主要研究：

(1) 分子的一次碰撞行为及能量交换过程

(2) 反应概率与碰撞角度和相对平动能的关系

(3) 产物分子所处的各种平动、转动和振动状态

(4) 如何用量子力学和统计力学计算速率常数



§ 12.5 在溶液中进行反应

溶剂对反应速率的影响——笼效应

原盐效应

*由扩散控制的反应

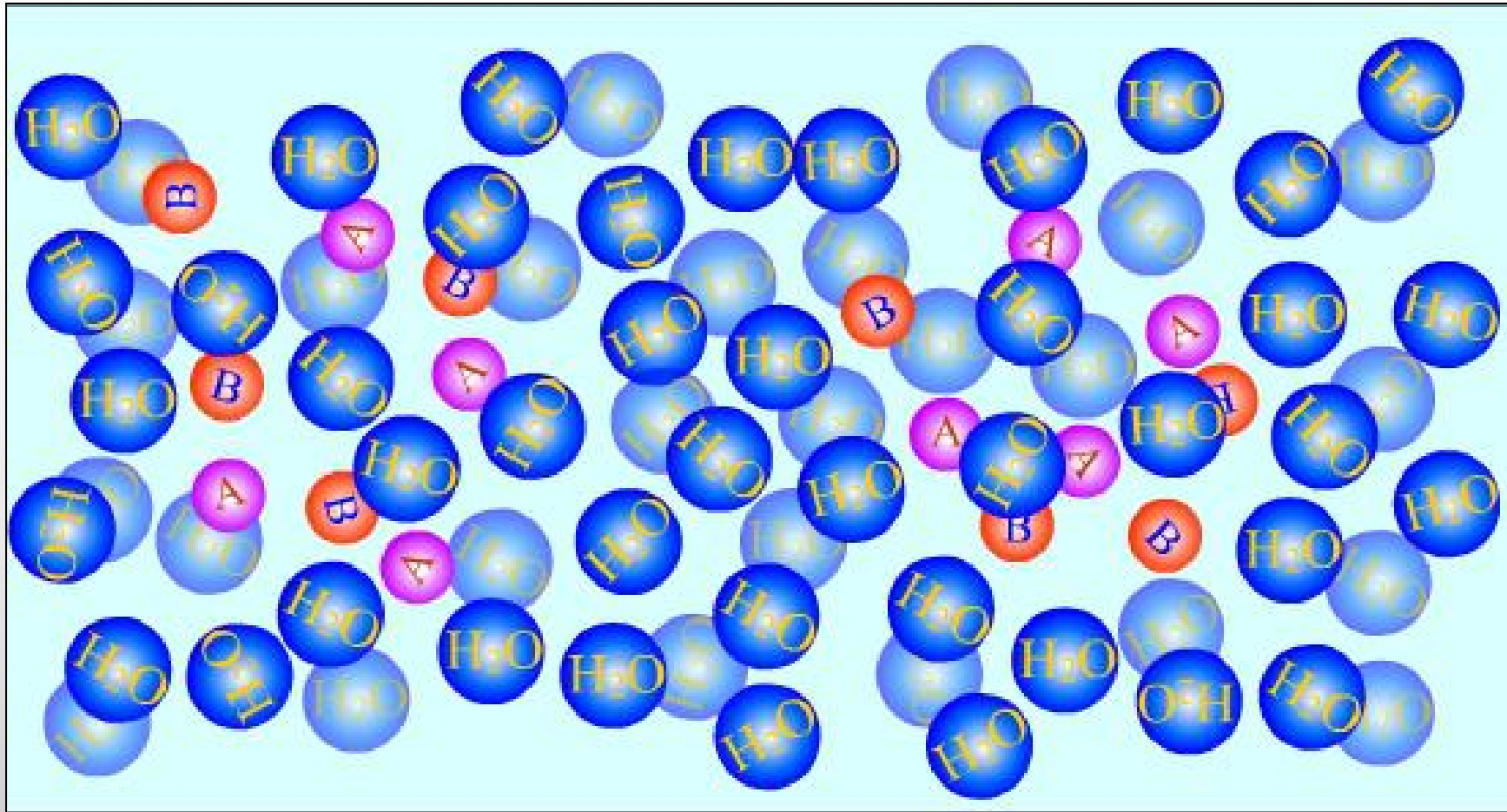


溶剂对反应速率的影响——笼效应

在溶液反应中，溶剂是大量的，溶剂分子环绕在反应物分子周围，好像一个笼把反应物围在中间，使同一笼中的反应物分子进行多次碰撞，其碰撞频率并不低于气相反应中的碰撞频率，因而发生反应的机会也较多，这种现象称为**笼效应**。

对有效碰撞分数较小的反应，笼效应对其反应影响不大；对自由基等活化能很小的反应，一次碰撞就有可能反应，则笼效应会使这种反应速率变慢，分子的扩散速度起了速决步的作用。

笼效应示意图





一次遭遇 (ONE ENCOUNTER)

反应物分子处在某一个溶剂笼中，发生连续重复的碰撞，称为一次遭遇，直至反应物分子挤出溶剂笼，扩散到另一个溶剂笼中。

在一次遭遇中，反应物分子有可能发生反应，也有可能不发生反应。

每次遭遇在笼中停留的时间约为 10^{-12}s 10^{-11}s

一次遭遇中进行约100~1000次碰撞，频率与气相反应近似。



溶剂对反应速率的影响

溶剂对反应速率的影响是十分复杂的，主要有：

- (1) 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。
- (2) 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，反之亦然。
- (3) 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。
- (4) 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。



回顾：热力学角度理解盐效应

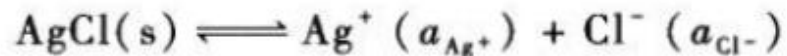
12. 影响难溶盐的溶解度主要有哪些因素？试讨论 AgCl 在下列电解质溶液中的溶解度大小，按由小到大的次序排列出来（除水外，所有的电解质的浓度都是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）。

(1) NaNO_3 (2) NaCl (3) H_2O (4) CuSO_4 (5) NaBr

12. 影响难溶盐溶解度的主要因素有同离子效应、盐效应和难溶盐的转移等。AgCl 在这些电解质溶液中溶解度大小的次序为

(5) $\text{NaBr} > (4) \text{CuSO}_4 > (1) \text{NaNO}_3 > (3) \text{H}_2\text{O} > (2) \text{NaCl}$

由于 AgBr 的溶解度小于 AgCl，所以 AgCl 几乎全部转移为 AgBr，在这个意义上讲 AgCl 全溶解了。在电解质溶液中，离子强度越大，平均活度因子 γ_{\pm} 越小，而解离平衡常数 K_a^{\ominus} 在定温下有定值，所以难溶盐溶解的量会增加，即 $\frac{m}{m^{\ominus}}$ 会变大，这通常称为盐效应。



$$K_a^{\ominus} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \left(\gamma_{\pm} \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^2$$

由于同离子效应，所以在 NaCl 溶液中溶解度最小。

盐溶效应
盐析效应



原盐效应

稀溶液中，离子强度对反应速率的影响称为原盐效应。

例如有反应：



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

$$K_a^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{c^\ddagger / c^\ominus}{\frac{c_A}{c^\ominus} \frac{c_B}{c^\ominus}} \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} = K_c^\ddagger \cdot (c^\ominus)^{n-1} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$$



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

$$K_a^\ddagger = K_c^\ddagger \cdot (c^\ominus)^{n-1} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} K_a^\ddagger \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

取对数并整理得：

$$\lg \frac{k}{k_0} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^\ddagger$$

因为 $\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$

代入上式得

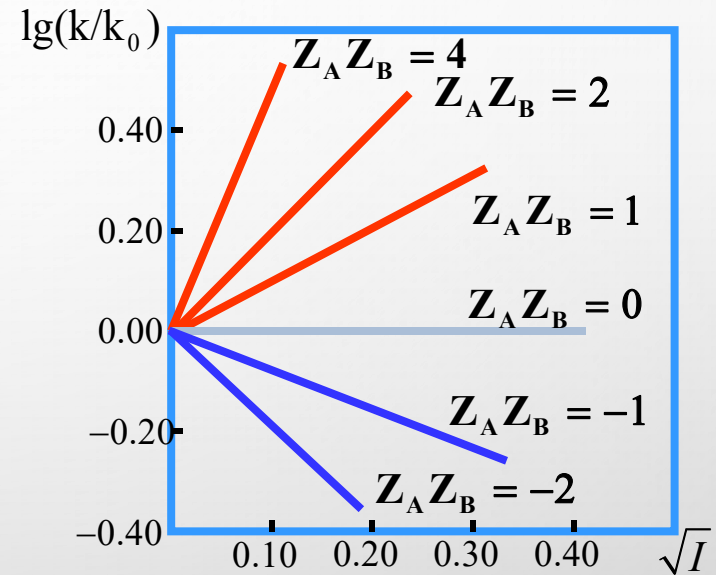
$$\lg \frac{k}{k_0} = -A \left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right] \sqrt{I} = 2z_A z_B A \sqrt{I}$$



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

k_0 和 k 分别为无电解质和有电解质时的速率常数。

- (1) $z_A z_B > 0$, 离子强度增大, k 增大, **正原盐效应**
- (2) $z_A z_B < 0$, 离子强度增大, k 下降, **负原盐效应**
- (3) $z_A z_B = 0$, 离子强度不影响 k 值, **无原盐效应**。





§ 12.7 光化学反应

光化学反应与与热化学反应的区别（掌握）

光化学反应的初级过程和次级过程（掌握）

光化学最基本的定律（掌握）

量子产率（掌握）

分子中的能态——Jablonski 图（了解）

光化学反应动力学（掌握）

光化学平衡和热化学平衡（掌握）

感光反应、化学发光（了解）



光化学反应与热化学反应的区别

光的波长与能量



$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$$

$$u = Lh\nu$$

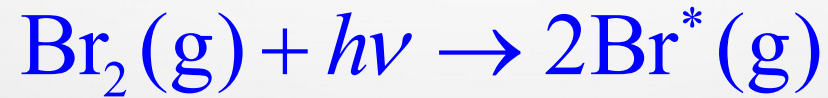
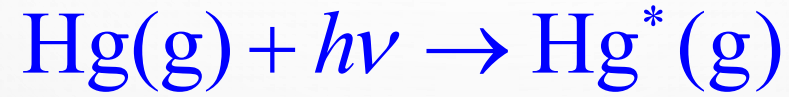
一摩尔光量子能量称为一个“Einstein”。波长越短，能量越高。紫外、可见光能引发化学反应。

由于吸收光量子而引起的化学反应称为光化学反应。



光化学反应的初级过程和次级过程

光化学反应是从反应物吸收光子开始的，此过程称为光化反应的初级过程，它使反应物的分子或原子中的电子能态由基态跃迁到较高能量的激发态，如



初级过程的产物还可以进行一系列的次级过程，如发生光猝灭、放出荧光或磷光等，再跃迁回到基态使次级反应停止。



光化学最基本定律

1. 光化学第一定律

只有被分子吸收的光才能引发光化学反应。

该定律在1818年由Grotthus和Draper提出，故又称为Grotthus-Draper定律。

2. 光化学第二定律

在初级过程中，一个被吸收的光子只活化一个分子。该定律在1908~1912年由Stark和Einstein提出，故又称为 Stark-Einsten定律。



光化学最基本定律

3. Lambert-Beer定律

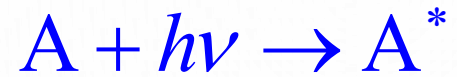
平行的单色光通过浓度为 c ，长度为 d 的均匀介质时，未被吸收的透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之间的关系为

$$I_t = I_0 \exp(-\kappa dc)$$

κ 是摩尔吸收系数，与入射光的波长、温度和溶剂等性质有关。



量子产率 (quantum efficiency)—衡量光化学反应的效率



$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{反应物分子消失数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{反应消失的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}}$$

$$\Phi' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{产物分子生成数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}}$$

这两个数值很可能不等



$$\Phi = 2, \quad \Phi' = 1$$



当 $\Phi > 1$ ，是由于初级过程活化了一个分子，而次级过程中又使若干反应物发生反应。

如： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 的反应，1个光子引发了一个链反应，量子效率可达 10^6 。

当 $\Phi < 1$ ，是由于初级过程被光子活化的分子，尚未来得及反应便发生了分子内或分子间的传能过程而失去活性。

动力学中常用的量子产率定义为 $\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{r}{I_a}$

式中 r 为反应速率，用实验测量， I_a 为吸收光速率，用**露光计** (p278) 测量。



*分子中的能态——Jablonski (雅布伦斯基)图(了解)

分子激发时多重性 M 的定义为: $M = 2s + 1$

式中 s 为电子的总自旋量子数, M 则表示分子中电子的总自旋角动量在 Z 轴方向的可能值。

$s = 0, M = 1$ 在 Z 轴方向只有一个分量

称为单重态或单线态, 即 S 态

$s = 1, M = 3$ 在 Z 轴方向有3个分量

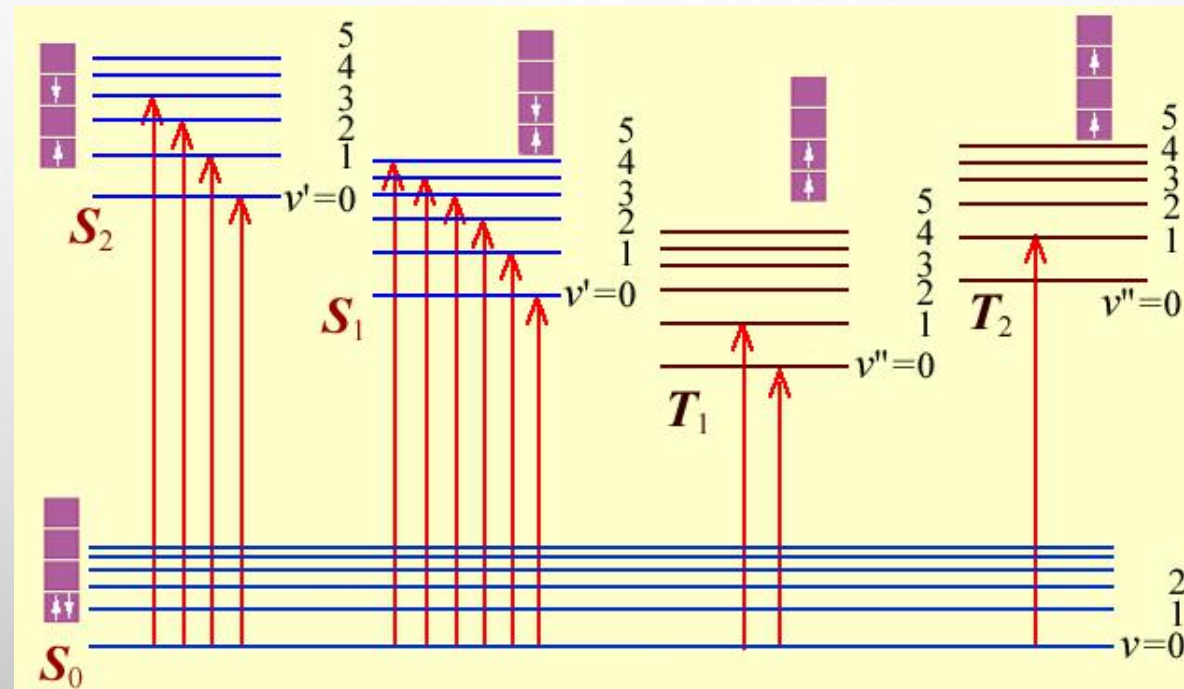
称为三重态或多线态, 即 T 态

T 态的能量总是低于相同激发态的 S 态能量



Jablonski (雅布伦斯基)图

分子吸收光子后各种光物理过程可用Jablonski图表示。当分子得到能量后，可能激发到各种 S 和 T 态，到 S 态的电子多于到 T 态的电子。





激发态电子能量衰减有多种方式：

分子吸收光子得到能量后，可能激发到各种 S 和 T 态，到 S 态的电子多于到 T 态的电子。

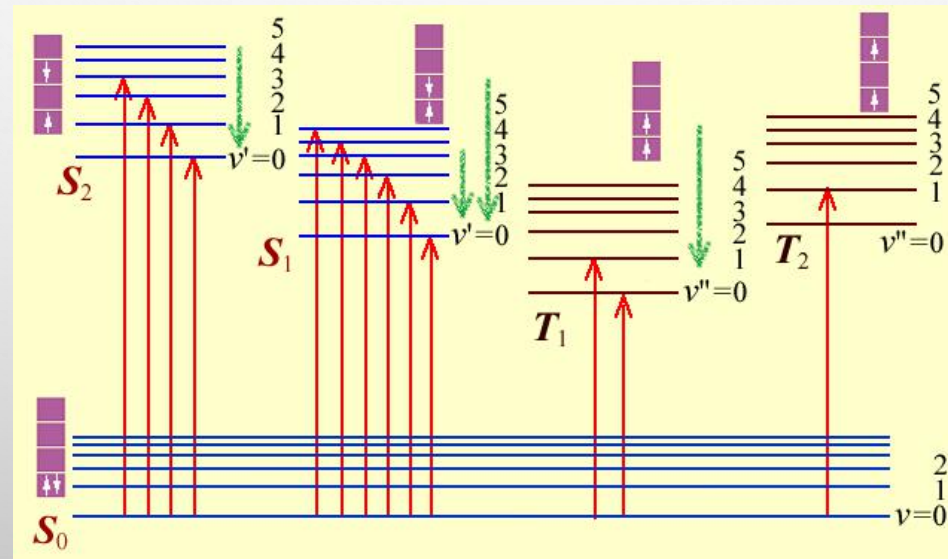
1. 振动弛豫 (vibration relaxation)
2. 内部转变 (internal conversion)
3. 系间窜跃 (intersystem crossing)
4. 荧光 (fluorescence)
5. 磷光 (phosphorescence)



激发态电子能量衰减有多种方式：

1. **振动弛豫** (vibration relaxation)

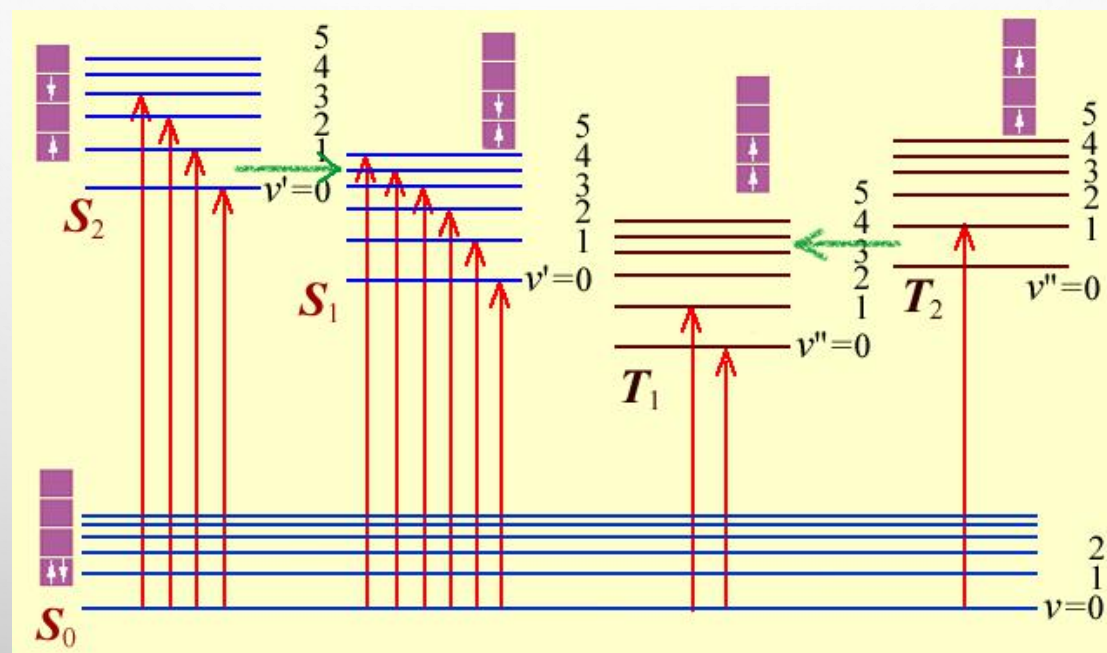
在同一电子能级中，处于较高振动能级的电子将能量变为平动能或快速传递给介质，自己迅速降到能量较低的振动能级，这过程只需几次分子碰撞即可完成，称为振动弛豫。如图中垂直向下箭头所示。





2. 内部转变 (internal conversion)

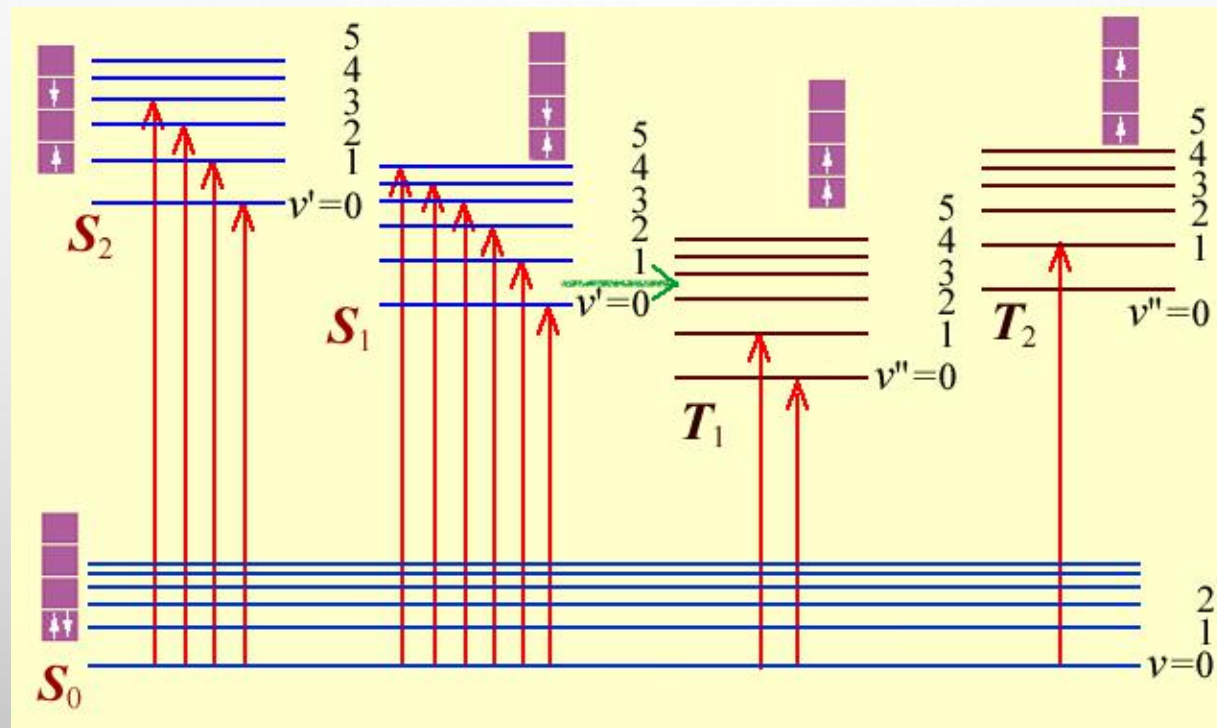
在相同的重态中，电子从某一能级的低能态按水平方向窜到下一能级的高能级，这过程中能态未变，如图中水平箭头所示。





3. 系间窜跃 (intersystem crossing)

电子从某一重态等能地窜到另一重态，如从 S_1 态窜到 T_1 态，这过程重态改变了，而能态未变，如水平箭头所示。

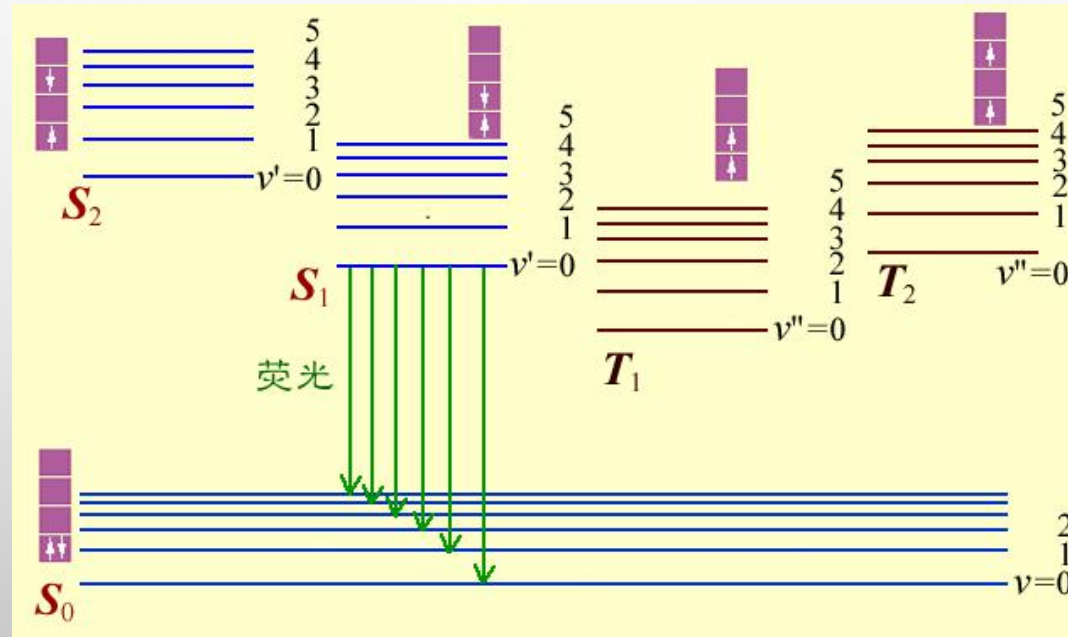




4. 荧光 (fluorescence)

当激发态分子从激发单重态 S_1 态的某个能级跃迁到 S_0 态并发射出一定波长的辐射，这称之为荧光。

荧光寿命很短，约 10^{-9} - 10^{-6} s，入射光停止，荧光也立即停止。

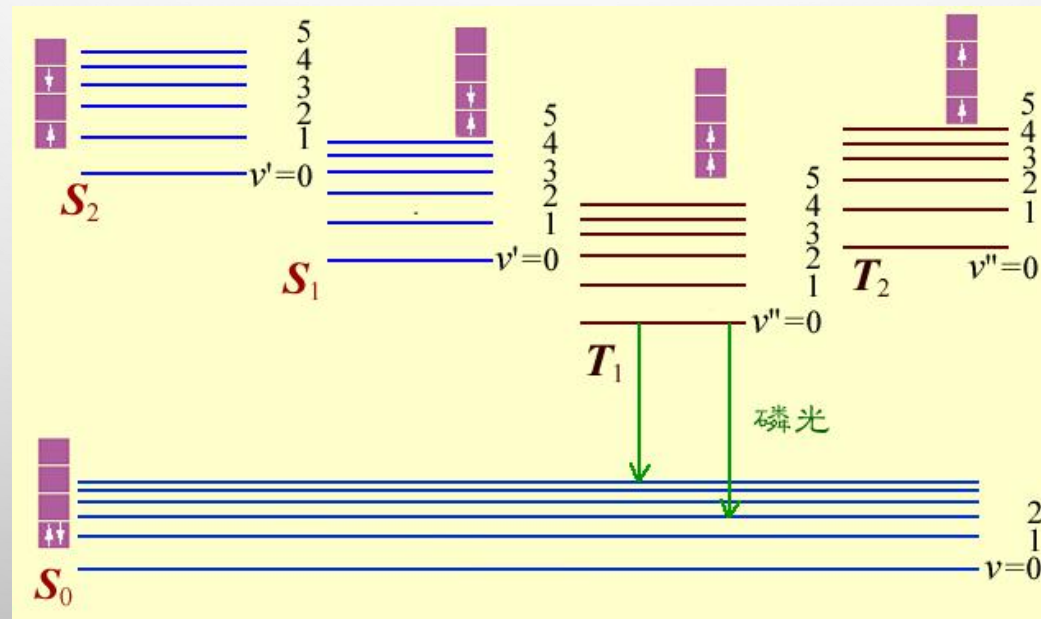




5. 磷光 (phosphorescence)

当激发态分子从三重态 T_1 跃迁到 S_0 态时所放出的辐射称为磷光，这种跃迁重度发生了改变。

磷光寿命稍长，约 10^{-4} - 10^{-2} 秒。由于从 S_0 到 T_1 态的激发是禁阻的，所以，处于 T_1 态的激发分子较少，磷光较弱。





荧光与磷光的异同点

(1) 相同点:

1. 都是电子从激发态跃迁到基态时放出的辐射，波长一般都不同于入射光的波长。
2. 温度均低于白灼光，一般在800 K以下，故称为**化学冷光**。



(2) 不同点:

1. 跃迁时重度不同 荧光: $S_1 \rightarrow S_0$ 重度未变;
 磷光: $T_1 \rightarrow S_0$ 重度改变。

2. 辐射强度不同

荧光: 强度较大, 因从 $S_0 \rightarrow S_1$ 是自旋允许的, 处于 S_1 , S_2 态电子多, 因而荧光亦强。

磷光: 很弱, 因为 $S_0 \rightarrow T_1$ 是自旋禁阻的, 处于 T_1 态电子少。

3. 寿命不同

荧光: $10^{-9} \sim 10^{-6}$ s, 寿命短。

磷光: $10^{-4} \sim 10^{-2}$ s, 寿命稍长。



光化学反应动力学



反应机理

1. $A_2 + h\nu \xrightarrow{I_a} A_2^*$ (激发活化) 初级过程
2. $A_2^* \xrightarrow{k_2} 2A$ (解离) 次级过程
3. $A_2^* + A_2 \xrightarrow{k_3} 2A_2$ (能量转移而失活) 次级过程

反应(1)中，光化学反应的初速率只与吸收光强度 I_a 有关，与反应物浓度无关

次级反应速率为 $\frac{d[A]}{dt} = 2k_2[A_2^*]$



$$r = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2 [A_2^*]$$

稳态近似

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = I_a - k_2 [A_2^*] - k_3 [A_2^*][A_2] = 0$$

$$[A_2^*] = \frac{I_a}{k_2 + k_3 [A_2]}$$

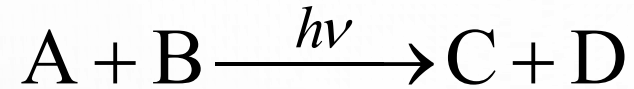
$$r = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 I_a}{k_2 + k_3 [A_2]}$$

$$\varphi = \frac{r}{I_a} = \frac{k_2}{k_2 + k_3 [A_2]}$$

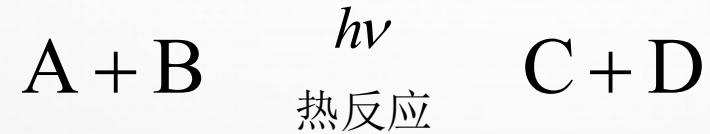


光化学平衡和热化学平衡

设反应物A、B在吸收光能的条件下进行反应：



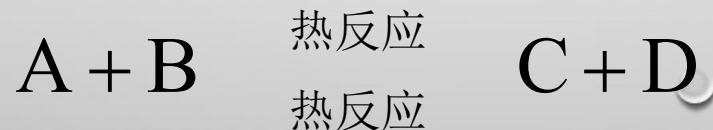
若产物对光不敏感，按热反应又回到原态



当正逆反应速率相等，达到稳态，称为光稳定态

存在光化学反应过程的化学平衡称为**光化学平衡**。

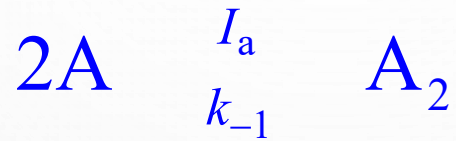
如果在没有光的存在下，上述反应也能达到平衡，这是热化学平衡





光化学平衡和热化学平衡

以蒽的双聚为例



$$r_f = I_a \qquad r_b = k_{-1} [A_2]$$

达平衡时 $r_f = r_b \qquad I_a = k_{-1} [A_2]$

$$[A_2] = I_a / k_{-1}$$

双蒽的平衡浓度与吸收光强度成正比，吸收光强度一定，双蒽的浓度为一常数，即光化学平衡常数，与反应物浓度无关。



光化学反应与热化学反应的区别

1. 热化学反应靠分子互相碰撞而获得活化能，而光化反应靠吸收外来光能的激发而克服能垒
2. 光化反应可以进行 $(\Delta_r G)_{T,p} \leq 0$ 的反应，也可以进行 $(\Delta_r G)_{T,p} > 0$ 的反应，如



3. 热反应的反应速率受温度的影响比较明显，光化学反应速率常数的温度系数较小，有时为负值



光化学反应与热化学反应的区别

4. 在对峙反应中，在正、逆方向中只要有一个是光化学反应，则当正逆反应的速率相等时就建立了“光化学平衡”态

同一对峙反应，若既可按热反应方式又可按光化学反应进行，则两者的平衡常数及平衡组成不同

5. 对于光化学反应，如下的关系不存在

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

6. 在光作用下的反应是激发态分子的反应，而热化学反应通常是基态分子的反应



感光反应、化学发光

有些物质对光不敏感，不能直接吸收某种波长的光而进行光化学反应。

如果加入另外一种物质，它能吸收这样的辐射，然后将光能传递给反应物，使反应物发生作用，而该物质本身在反应前后并未发生变化，这种物质就称为**光敏剂**，又称**感光剂**。

例如，氢气分解时必须用汞蒸气作感光剂，植物光合作用时要用叶绿素作感光剂。



感光反应、化学发光

将1 mol H₂(g) 解离成氢原子需要的解离能为

$$436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

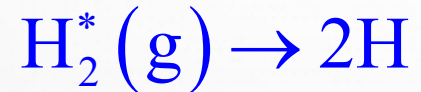
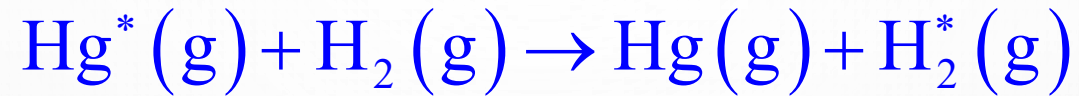
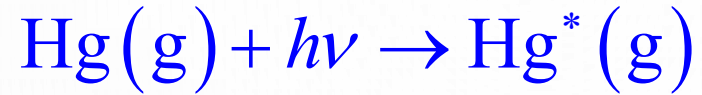
1 mol波长为253.7 nm 的紫外光子的能量为

$$\begin{aligned} u &= \frac{Lhc}{\lambda} \\ &= \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{253.7 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &= 472 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

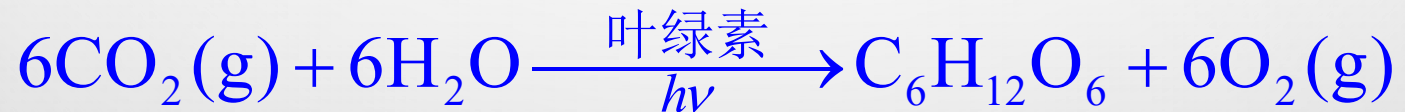
尽管紫外光子的能量已大于氢的解离能，但仍不能使氢解离。



感光反应、化学发光



这里汞蒸气起了感光剂的作用

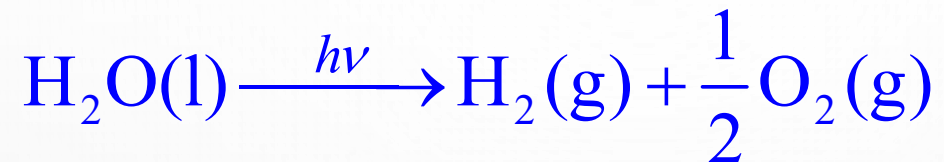


这里叶绿素起了感光剂的作用



光敏反应

研究水光解反应的光敏剂是目前研究的热点问题



由于水不能直接吸收阳光，水在阳光照射下不会分解。

只有加了合适的光敏剂，水才能在阳光照射下分解为氢气和氧气。

目前实验室规模的水光解的光敏剂已研制成功，如能进一步推广，就能充分利用太阳能，制备大量氢气，作为廉价、清洁的新能源。



化学发光 (ChemiLuminescence)

化学发光可以看作是光化学反应的逆过程

在化学反应过程中，产生了激发态的分子，当这些分子回到基态时放出的辐射，称为化学发光

这种辐射的温度较低，故又称**化学冷光**

不同反应放出的辐射的波长不同。有的在可见光区，也有的在红外光区，后者称为红外化学发光，研究这种辐射，可以了解初生态产物中的能量分配情况。



光化学反应举例

- 1、发光材料
- 2、长余辉发光材料
- 3、臭氧空洞形成机理
- 4、太阳能电池
- 5、光催化降解污染物



§ 12.9 催化反应动力学

催化剂与催化作用

均相酸碱催化

络合催化

酶催化反应

*自催化反应和化学振荡



基本概念:

§ 12.9 催化反应动力学

1. 催化剂与催化作用

可明显改变反应速率，而本身在反应前后保持数量和**化学性质不变**的物质称为催化剂。

可加速反应速率的，称为**正催化剂**

可降低反应速率的，称为**阻化剂**或**负催化剂**

工业上大部分用的是正催化剂。而塑料和橡胶中的**防老剂**，金属防腐用的**缓蚀剂**和汽油燃烧中的**防爆震剂**等都是**阻化剂**

催化剂是参与反应的，其物理性质有可能改变



2. **均相催化**：催化剂与反应系统处在同一个相的催化称为均相催化

如用硫酸作催化剂使乙醇和乙酸生成乙酸乙酯的反应是液相均相反应。

3. **多相催化**：催化剂与反应系统处在不同相的催化称为多相催化

如用固体超强酸作催化剂使乙醇和乙酸生成乙酸乙酯的反应是多相催化反应。

石油裂解、直链烷烃芳构化等反应也是多相催化反应。



固体催化剂的**活性中心**被反应物中的**杂质**占领而失去**活性**，这种杂质称为**毒物**。

毒物通常是具有孤对电子元素(如S, N, P等)的化合物, 如 H_2S , HCN , PH_3 等.

5. 中毒的种类

如用加热、或用气体或液体冲洗, 催化剂活性恢复, 这称为催化剂**暂时性中毒**.

如用上述方法都不起作用, 称为催化剂**永久性中毒**, 必须重新更换催化剂。

为防止催化剂中毒, 反应物必须**预先净化**



催化动力学**

设某基元反应为 $A + B \xrightarrow{k_0} AB$ 活化能为 E_0

加入催化剂 K 后的反应机理为



用平衡假设法推导速率方程

$$r = \frac{d[AB]}{dt} = k_3[AK][B] \quad [AK] = \frac{k_1}{k_2}[A][K]$$

得：

$$r = \frac{k_1 k_3}{k_2} [K][A][B] = k[A][B] \quad k = \frac{k_1 k_3}{k_2} [K]$$



催化动力学

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2} [K]$$

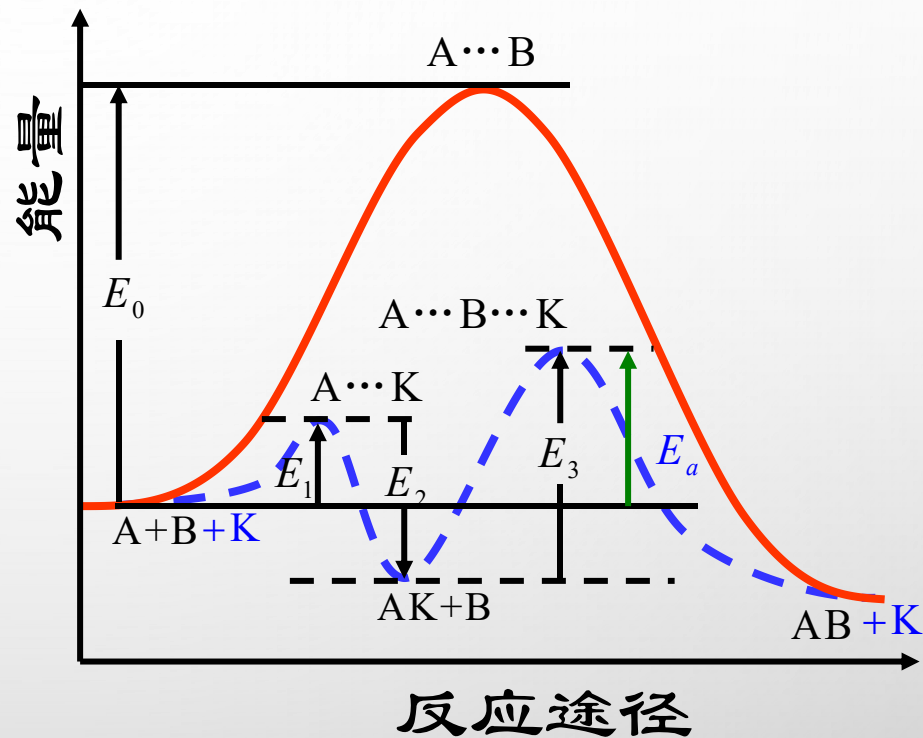
从表观速率常数 k
求得表观活化能为

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

从活化能与反应坐标
的关系图上, 可以看出

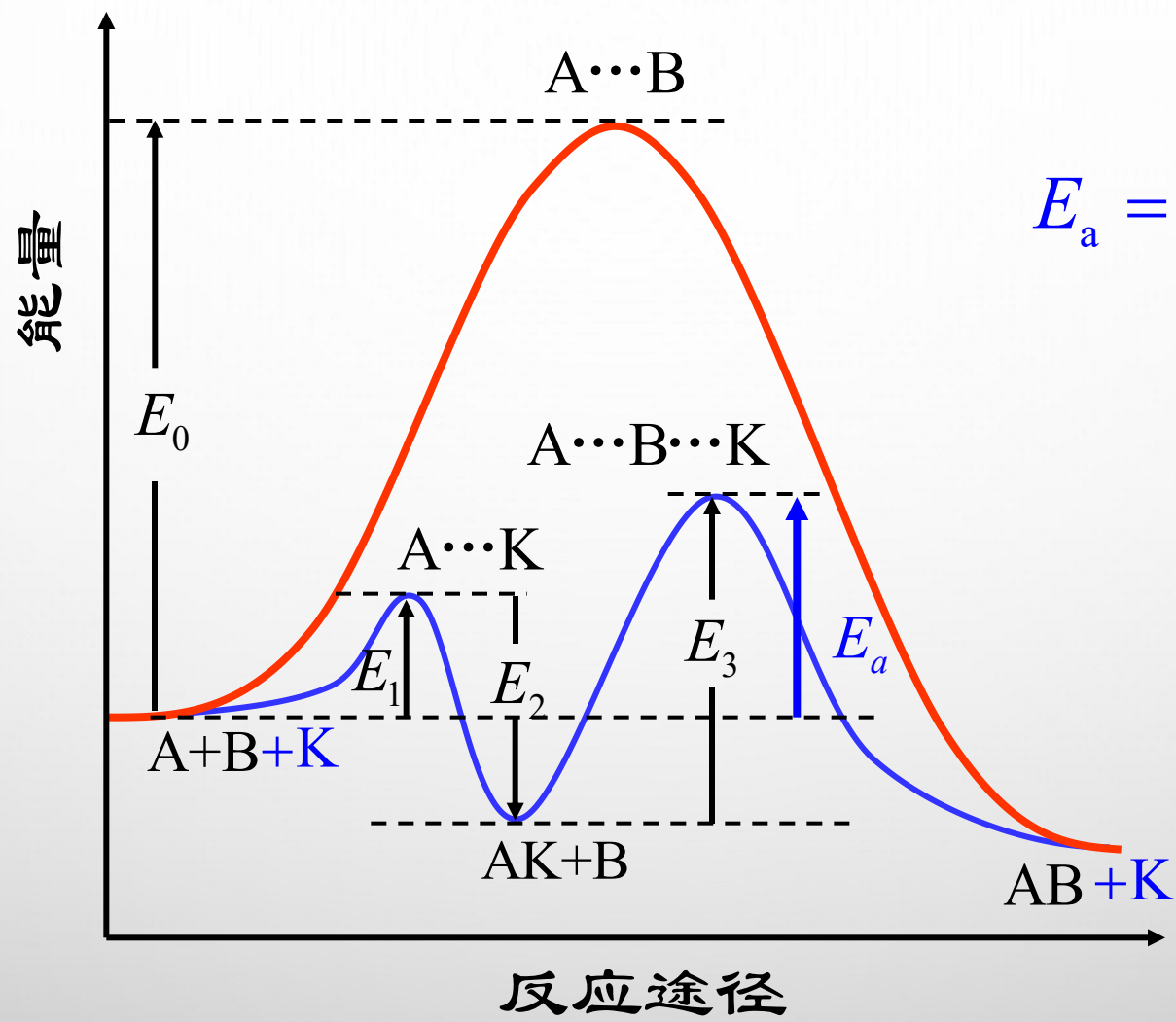
$$E_a < E_0$$

所以 $k > k_0$





催化剂与催化作用



$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$



催化动力学

也有某些催化反应，**活化能降低得不多**，而反应速率却改变很大。有时也发现同一反应在不同的催化剂上反应，其**活化能相差不大**，而反应速率相差很大，这种情况可由活化熵的改变来解释。

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

如果**活化熵**改变很大，相当于指前因子改变很大，也可以明显地改变速率常数值。



催化反应的特点（掌握）

1. 催化剂加速反应速率的本质是改变了反应的历程，降低了整个反应的表现活化能。

2. 催化剂在反应前后，化学性质没有改变，但物理性质可能会发生改变。

3. 催化剂不影响化学平衡，不能改变反应的方向和限度，催化剂同时加速正向和逆向反应的速率，使平衡提前到达。

即不能改变热力学函数 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值



催化反应的特点

4. 催化剂有特殊的**选择性**，同一催化剂在不同的反应条件下，有可能得到不同产品。

5. 有些反应其速率和催化剂的浓度成正比，这可能是催化剂参加了反应成为中间化合物。

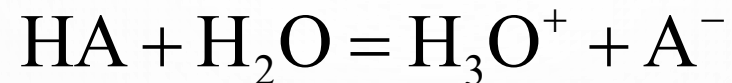
对于气-固相催化反应，增加催化剂的用量或增加催化剂的比表面，都将增加反应速率。

6. 加入少量的杂质常可以强烈地影响催化剂的作用，这些杂质既可成为**助催化剂**也可成为反应的**毒物**。



均相酸碱催化（热力学和动力学相联系的例子）

在酸催化时，酸失去质子的趋势可用它的解离常数 K 来衡量：



酸催化反应的速率常数 k_a 与酸的解离常数 K_a 成比例，实验表明二者的关系为

$$k_a = G_a K_a^\alpha$$

$$\lg k_a = \lg G_a + \alpha \lg K_a$$

式中 G_a , α 均为常数，它决定于反应的种类和反应条件

以 $\lg k_a$ $\lg K_a$ 作图可得一直线



均相酸碱催化（热力学和动力学相联系例子）

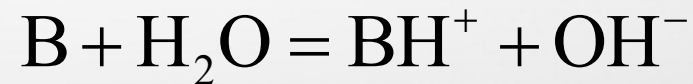
在碱催化反应时，碱催化反应的速率常数 k_b 与碱的解离常数 K_b 成比例，二者的关系为

$$k_b = G_b K_b^\beta$$

式中 G_b, β 均为常数，它决定于反应的种类和反应条件

α, β 均为正值，其值介于 0 1 之间

碱的解离平衡为



碱的解离常数为

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$k_a = G_a K_a^\alpha \quad k_b = G_b K_b^\beta \quad \text{称为布朗斯特德定律}$$



阿伦尼乌斯的酸碱电离理论

布朗斯特德 酸碱质子理论

路易斯酸碱理论



络合催化（了解）

在反应过程中，催化剂与反应基团直接形成中间络合物，使反应基团活化

过渡金属有很强的络合能力，对于络合催化的研究，往往可以通过均相催化反应来认识多相催化活性中心的本质和催化作用的机理。

反应分子可与配位数不饱和的络合物直接配合，然后配体随即转移插入相邻的键中，又使空位恢复，然后又可重新进行络合和插入反应。

络合催化过程中的这种“空位中心”和固体催化剂的“表面活性中心”具有相同的作用



酶催化反应

酶 (Enzyme) 绝大部分是由氨基酸按一定顺序聚合起来的蛋白质分子。

由酶作为催化剂的反应称为酶催化反应

生物体内的化学反应几乎都与酶催化有关, 酶催化反应在生命现象中占有重要地位。

神奇的酶催化反应: 人体体温 37°C 左右, 糖代谢成二氧化碳的反应进行的非常完全; 而同样的反应在体外需几百摄氏度才能完成。蛋白质的水解, 体外要加热到 100°C , 且需一天才能完成, 而在人体的消化道内, 37°C 几小时能完成。



酶催化反应

Michaelis-Menten, Briggs, Haldane, Henry等人研究了酶催化反应动力学，提出的反应历程如下



他们认为酶(E)与底物(S)先形成中间化合物ES，中间化合物再进一步分解为产物(P)，并释放出酶(E)，整个反应的速决步是第二步。

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$



$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{E}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] = 0$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1[\text{S}][\text{E}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[\text{S}][\text{E}]}{K_M}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

K_M 称为米氏常数

$$K_M = \frac{[\text{S}][\text{E}]}{[\text{ES}]}$$

K_M 相当于 $[\text{ES}]$ 的不稳定常数

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2[\text{S}][\text{E}]}{K_M}$$

令酶的原始浓度为 $[\text{E}]_0$ ，反应达稳态后，一部分变为中间化合物 $[\text{ES}]$ ，余下的浓度为 $[\text{E}]$



$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M} = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{K_M}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

以 r 为纵坐标，以 $[S]$ 为横坐标作图，从图上可以看出酶催化反应一般为零级，有时为一级。



$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

1. 当底物浓度很大时, $[S] \gg K_M$, $r = k_2[E]_0$, 反应只与酶的浓度有关, 而与底物浓度无关, 对[S]呈零级

2. 当 $[S] \ll K_M$ 时

$$r = k_2[E]_0[S]/K_M$$

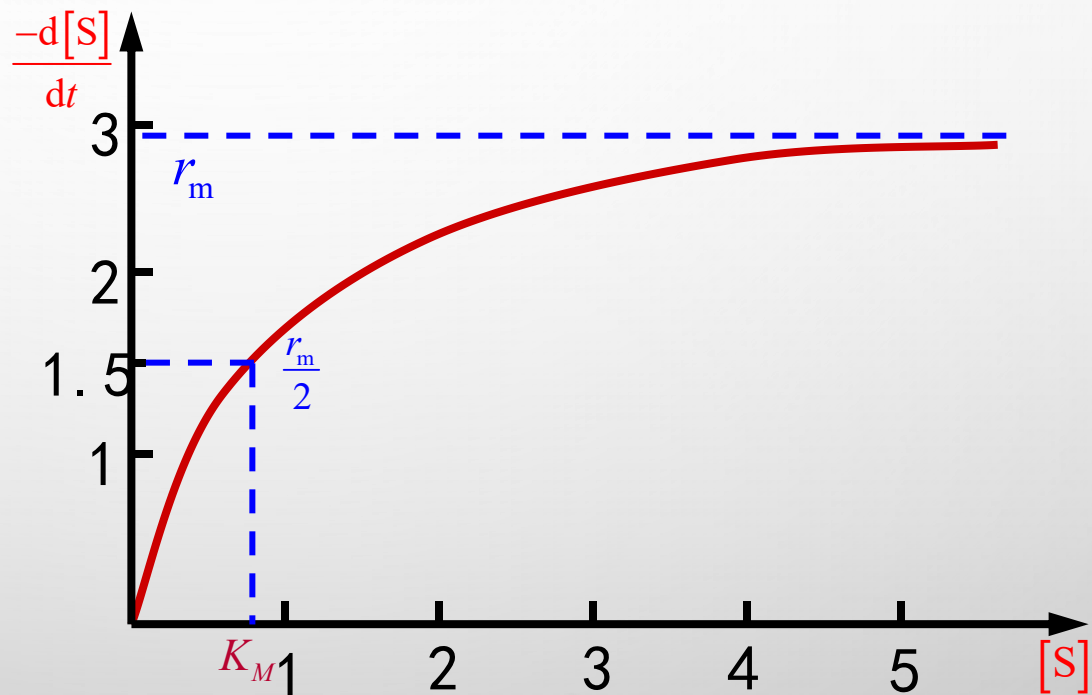
对[S]呈一级

3. 当 $[S] \rightarrow \infty$ 时,

$$r = r_m = k_2[E]_0$$

$$\text{当 } r = r_m / 2$$

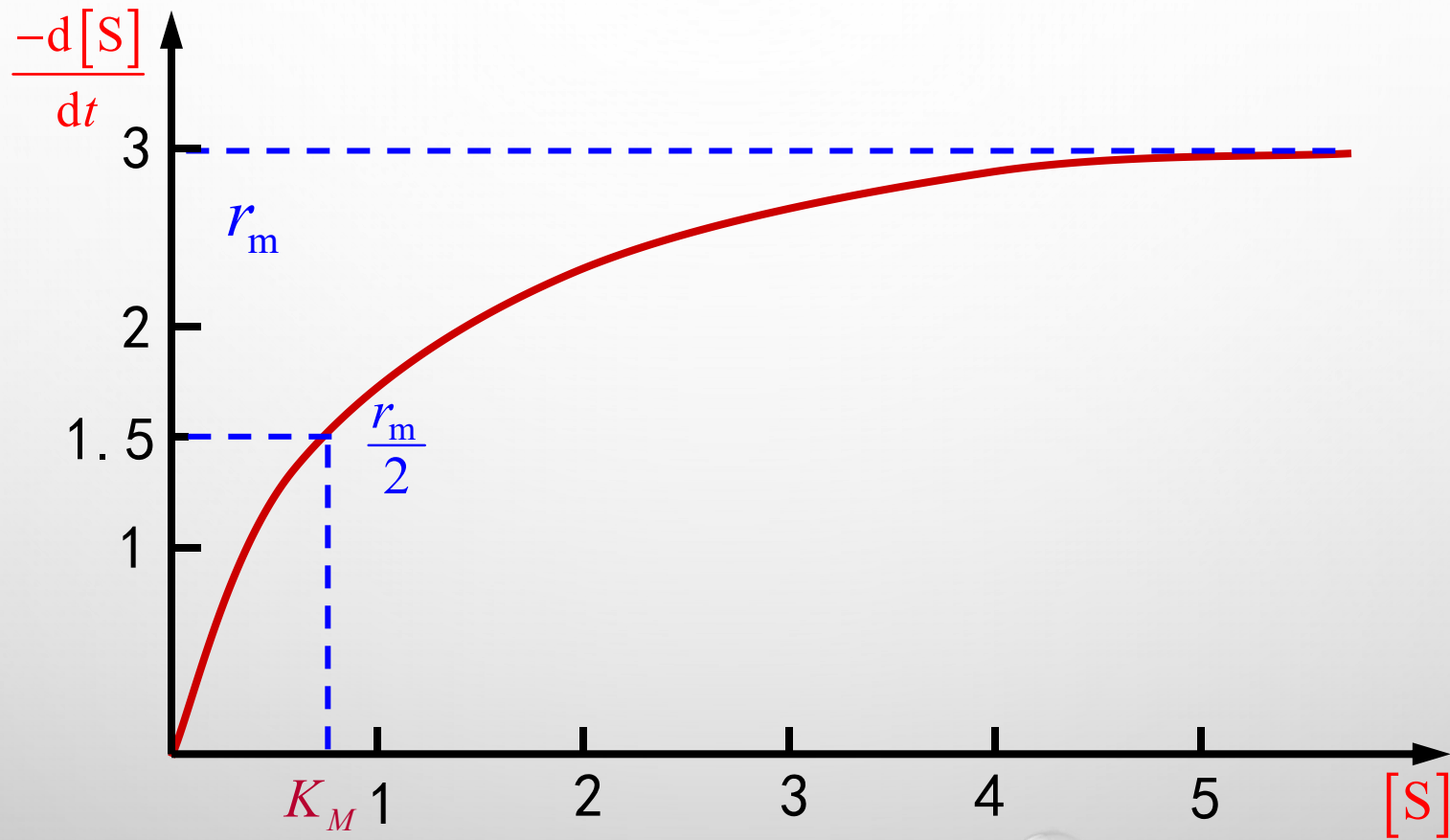
$$K_M = [S]$$





酶催化的反应速率曲线

米氏常数 K_M 含义：酶催化反应达最大速度（ V_m ）一半时的底物(S)的浓度。它是酶的一个特征性物理量，其大小与酶的性质有关。



典型的酶催化反应速率曲线



酶催化反应特点

- 1. 高选择性** 它的选择性超过了任何人造催化剂，例如脲酶它只能将尿素迅速转化成氨和二氧化碳，而对其他反应没有任何活性。
- 2. 高效率** 它比人造催化剂的效率高出 10^8 至 10^{12} 倍。
- 3. 反应条件温和** 一般在常温、常压下进行。
- 4. 兼有均相催化和多相催化的特点**
- 5. 反应历程复杂** 受pH、温度、离子强度影响较大。酶本身结构复杂，活性可以进行调节

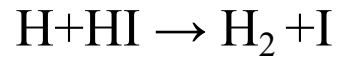


了解自催化反应和化学震荡



思考题

- 1.光化学初级反应的速率为什么通常等于吸收光速率而与反应物的浓度没有关系？
- 2.已知HI在光的作用下，分解为H₂和I₂的机理。反应的量子效率和量子产率相同吗？



- 3.现在已有科学家成功的用光水解制备氢气和氧气，为什么阳光照射在水面上看不到丝毫的氢气和氧气？
- 4.按照光化学定律，在整个光化学反应中，一个光子只能活化一个分子，因此，只能使一个分子发生反应。这种说法对吗？



5. 光化学反应与热反应有哪些相同之处和不同之处？

6. 已知某物质发生离解的离解能为 436KJ/mol ，若此物质用光照射可以发生解离，则要使 1mol 的物质发生解离，是否任何波长的光照射都能使物质发生解离？为什么？需要用多大波长的光照射？

7. 光化学平衡反应 $2A \xrightleftharpoons[\text{热}]{\text{光}} A_2$ 中，

光化学平衡常数与反应物浓度没有关系？为什么？

8. 光化学反应通常包括哪些过程？有何特点？



9. 催化剂为什么能改变反应速率?其本质是什么?为什么说有催化剂参与的反应不是基元反应?

10. 合成氨反应在一定的温度和压力下,平衡转化率为25%,现在加入一种高效催化剂后,反应速率增加了20倍,问平衡转化率提高了多少?

11. 催化反应有哪些基本特征?

12. 298K某反应选用催化剂后活化能降低了8.5 kJ/mol,反应速率会增加多少倍?



13. 什么是米氏常数?如何通过实验得到米氏常数?

14. 实验中发现酶催化反应在[S]很大时,反应对于底物浓度[S]为零级反应;当[S]很小时,反应对于底物浓度[S]为一级反应.你能否通过酶催化反应历程及速率方程式的推导,说明这一实验结论?

15. 酶催化反应特点?

16. 一定温度下,某反应 $A^{N+} + B^{M-} = C^{N+} + D$,当在体系中加入某电解质以增加离子强度时, K_1 和 K_{-1} 如何变化?



17. 溶剂对溶液中反应速率的影响通常有哪些规律?

18. 什么是爆炸反应?爆炸反应有哪些类型?爆炸反应由哪些过程组成?

19. 爆炸的产生有不同的机理,可能引起爆炸的原因有哪些?如何可以防止爆炸的发生?

20. 平衡假设法、稳态法、速率控制法在研究溶液反应、光化学反应以及催化反应动力学规律中的应用?



作业

- P308
- 23, 24, 25