

物理化学电子教案

(化学教育专业)



华南师范大学物理化学研究所

2019年3月

物理化学

第十二章

化学
动力学(二)

各类反应动力学简介

1. 溶液中的化学反应

2. 光化学反应

3. 催化反应

4. 链反应

在溶液中进行反应

☞ 笼效应

☞ 溶液反应中的活化控制和扩散控制

☞ 溶剂对反应速率的影响

☞ 原盐效应

在溶液中进行反应

溶液中的反应与气相反应相比,最大的不同是溶剂分子的存在.

溶液中的溶质分子,也如同气体分子一样,需经过碰撞接近才能发生反应.

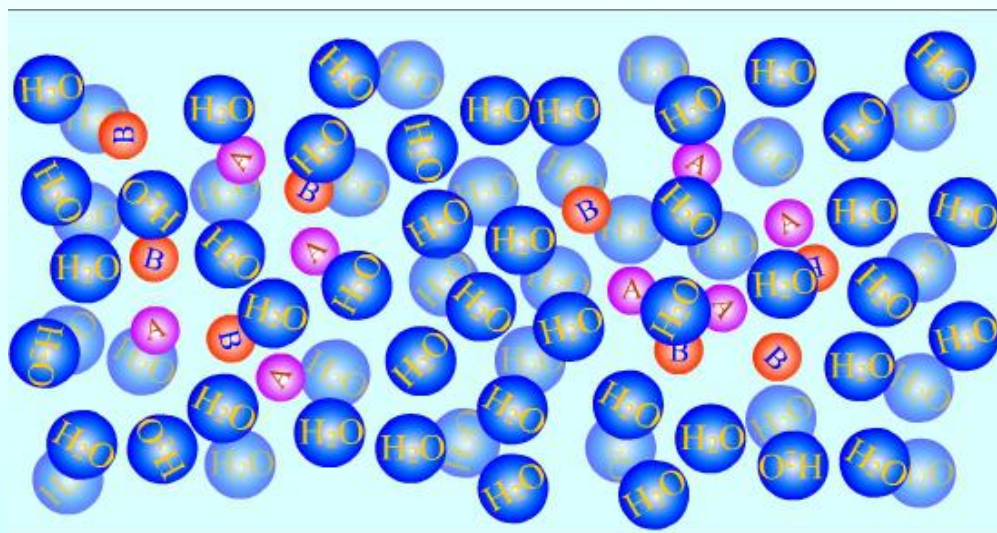
溶液反应中需考虑溶质与溶液的相互作用,包括溶剂的物理效应和化学效应.

溶液反应还需考虑溶质在溶剂中的扩散对反应所产生的影响

研究溶液中进行的反应-----溶液反应动力学

笼效应 (CAGE EFFECT)

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**。



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。

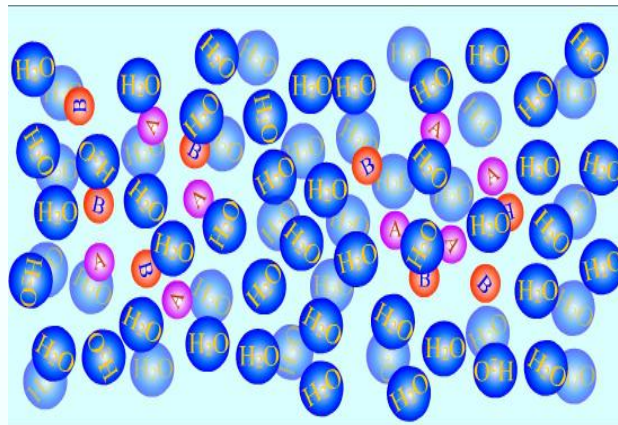
在一次遭遇中，反应物分子有可能发生反应，也有可能不发生反应。

溶剂笼虽然限制了反应物分子做远距离的移动，减少了与远距离分子的碰撞机会，但却增加了近距离分子的重复碰撞，总的碰撞频率未减低。

每次遭遇在笼中停留的时间约为 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ s，进行约100~1000次碰撞，频率与气相反应近似。

气体反应中分子的碰撞是连续进行的，而溶液中分子的碰撞是分批进行的

“一次遭遇”相当于一次碰撞，它包含多次碰撞，单位时间内总的碰撞数数量级不变。频率与气相反应似。



溶液反应速率与两种因素有关：

(1) **扩散作用**-反应物分子发生反应必须通过扩散进入同一笼中，活化能 $<20\text{KJ/mol}$

(2) **分子碰撞进行反应** -活化能 $40-400\text{KJ/mol}$

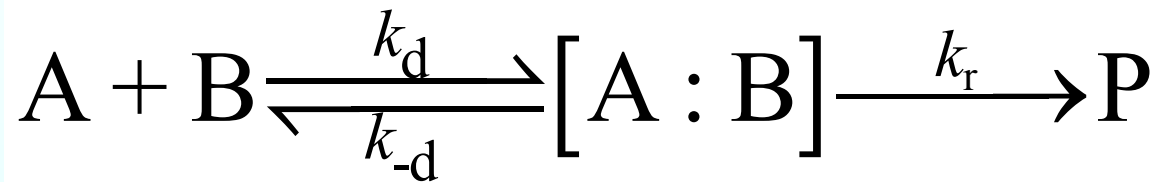
(3) 通常情况下扩散作用不影响反应速率.

(4) 碰撞反应活化能不大时，溶液反应为扩散控制反应

溶液反应中的活化控制和扩散控制

请从溶液反应活化控制和扩散控制速率常数公式的推导，了解稳态法、平衡假设法、速控法应用

对溶液中A和B所进行的反应可表示如下：



其中， k_d 为扩散过程的速率系数， k_{-d} 为偶遇对分离的速率系数， k_r 为偶遇对发生反应的速率系数。对溶液中反应速率方程采用稳态法处理，可认为反应达稳定态时，偶遇对的浓度不随时间而变化。

溶液反应中的活化控制和扩散控制

$$\frac{dc_{A:B}}{dt} = k_d c_A c_B - k_{-d} c_{A:B} - k_r c_{A:B} = 0$$

$$c_{A:B} = \frac{k_d c_A c_B}{k_{-d} + k_r}$$

反应速率为

$$r = \frac{dc_p}{dt} = k_r c_{A:B} = \frac{k_r k_d}{k_r + k_{-d}} c_A c_B = k c_A c_B$$

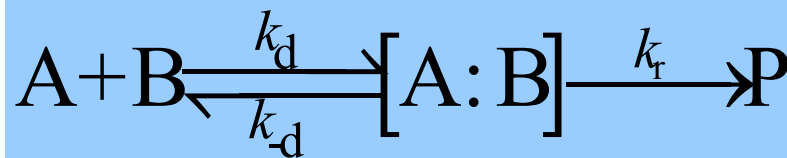
式中， k 为表观速率系数

$$k = \frac{k_r k_d}{k_r + k_{-d}}$$

溶液反应中的活化控制和扩散控制

- (1) 若偶遇对变为产物的元反应活化能较大，即 k_d 很小，

$$k_{-d} \gg k_r$$



则

$$k = k_r \frac{k_d}{k_{-d}} = k_r K_d$$

$$k = \frac{k_r k_d}{k_r + k_{-d}}$$

其中， K_d 为因扩散而形成偶遇对的平衡常数，偶遇对的平衡基本上不受化学反应的影响。总反应速率取决于偶遇对的化学反应速率，反应受动力学控制，也称**活化控制**。此时活化能一般大于 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

溶液反应中的活化控制和扩散控制

•(2) 当化学反应速率非常快，在A 分子周围产生B的浓度梯度，与A发生反应的B浓度与体相浓度有差别，就要考虑扩散动力学。在粘度较大的溶剂中，偶遇对[A: B]离解困难，或偶遇对转化为产物的活化能很小，易进行。此时， $k_r \gg k_{-d}$ $k=k_{-d}$

• 则：总反应的速率为

$$r = \frac{dc_p}{dt} = k_r c_{A:B} = \frac{k_r k_d}{k_r + k_{-d}} c_A c_B = k_d c_A c_B$$

$$r = k_d c_A c_B$$

$$k_d = \frac{8k_B T}{3A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

即总反应速率取决于反应物的扩散速率，受扩散控制。对大多数有机溶剂来说，扩散活化能约为 $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，低活化能是溶液反应中扩散控制的特点。

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**。

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：
$$A^{z_A} + B^{z_B} \rightleftharpoons [AB]_{\neq}^{z_A z_B} \longrightarrow P$$

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

式中 $k/k_0 = \gamma_A \gamma_B / \gamma_{\neq}$, $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$

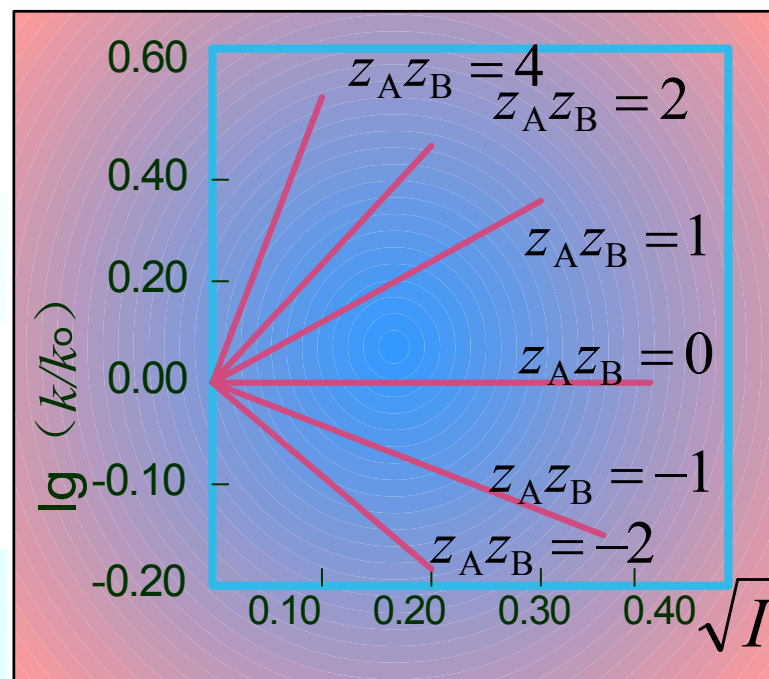
k_0 和 k 分别为无电解质和有电解质时的速率系数。

原盐效应

(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。



关于原盐效应的思考:

请判断下述反应速率常数随离子强度增加的变化规律?

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

- 1. $\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{CH}_2 (\text{SCN})\text{COOH} + \text{I}^-$
- 2. $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{CH}_2 (\text{S}_2\text{O}_3) \text{COO}^{2-} + \text{Br}^-$
- 3. $[\text{CO} (\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{CO} (\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Br}^-$

光化学反应

☞ 光化学基本定律

☞ 光化学反应动力学

☞ 化学发光

☞ 光敏反应

光化学反应

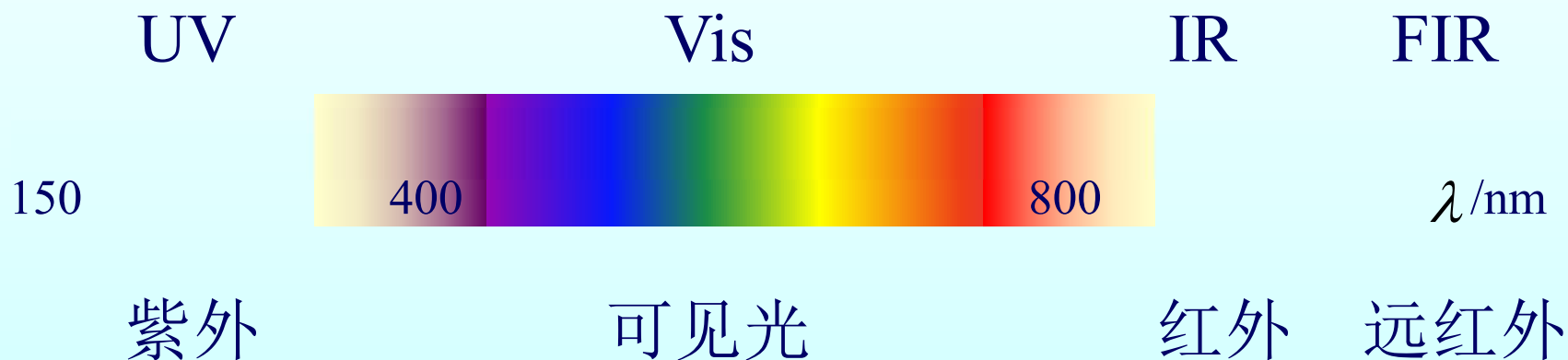
光化学反应——

只有在光的作用下才发生的反应称为光化学反应

光子能量与波长的关系

$$\varepsilon = h\nu \quad \lambda = c/\nu \quad \varepsilon = hc/\lambda \quad E = Lh\nu = Lhc/\lambda = \frac{1.196 \times 10^8}{\lambda/\text{nm}} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

光子能量与频率成正比, 与波长成反比



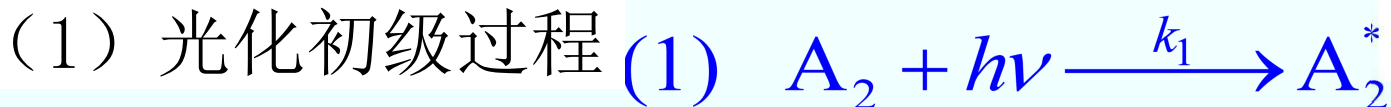
光化学反应

设某光化学反应的计量方程为



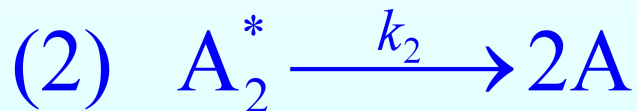
光化学反应分为初级过程和次级过程：

(1) 光化初级过程

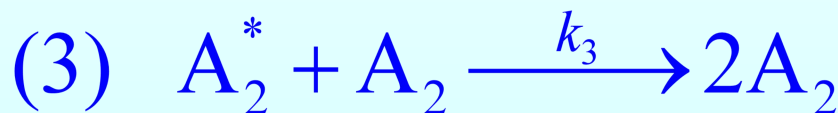


分子获得能量变成活化分子

(2) (3) 光化学反应的次级过程



活化分子解离



活化分子失活

光化学基本定律

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，一个被吸收光子只活化一个分子

该定律在1908-1912年由Einstein和Stark提出，故又称为Einstein-Stark定律。

1 mol 光子的能量为1“Einstein”

$$u = Lh\nu$$

光化学基本定律

3. Beer-Lambert 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

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

式中， ε 为摩尔消光系数

其值与入射光的波长、温度和溶剂性质有关

4. 量子效率与量子产率

量子效率(QUANTUM EFFICIENCY)

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

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。

量子产率 (QUANTUM YIELD)

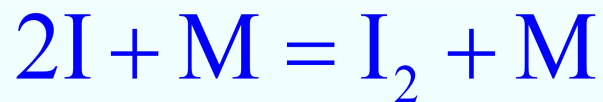
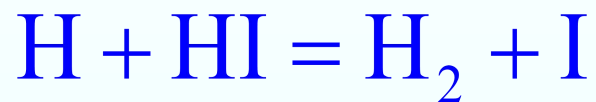
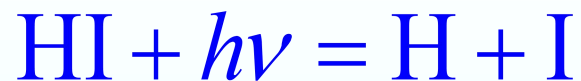
$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{生成产物分子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

量子效率 (quantum efficiency)

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

由于受化学反应式中计量系数的影响，量子效率与量子产率的值有可能不等。

量子效率与量子产率计算例子



由于受化学反应式中计量系数的影响，该反应吸收一个光子，消耗两个HI，量子效率为2

而得到一个碘（或氢）分子，量子产率却为1

量子产率(QUANTUM YIELD)

在光化反应动力学中，用下式定义量子产率更合适：

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{r}{I_a}$$

式中 r 为反应速率，用实验测量， I_a 为吸收光速率，用露光计测量。量子产率可由实验确定。

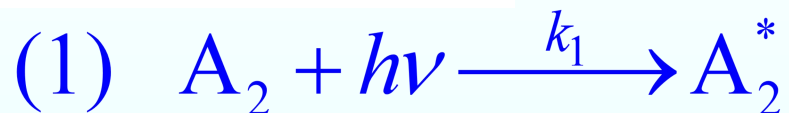
光化学反应动力学

—光化学反应的速率方程

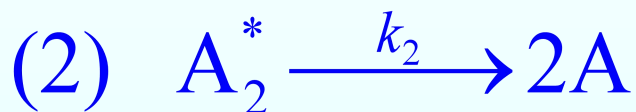
设某光化学反应的计量方程为



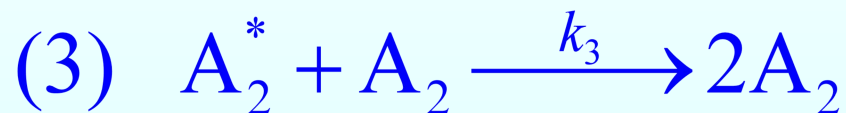
拟定其反应机理为：



光化初级过程



活化分子解离



活化分子失活

根据反应机理推导光化学反应速率方程式

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

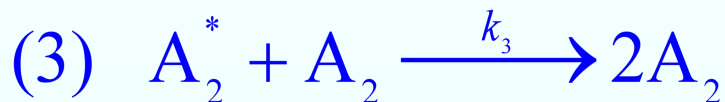
光化学反应动力学

用稳态近似把中间产物的浓度用反应物浓度表示

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



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



反应(1)中反应物过量, 反应速率等于吸收光速率

根据稳态近似, 得:

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

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

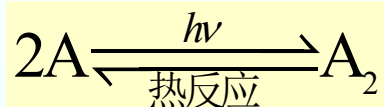
$$\phi = \frac{r}{I_a} = \frac{k_2}{k_2 + k_3[A_2]}$$

光化学反应动力学

—光化学平衡

存在光化学反应过程的化学平衡称为**光化学平衡**。

光化学平衡的特点是物质的平衡浓度与光照强度有关，若反应为



则 $r_{\text{正}} = I_a = aI_0$ $r_{\text{逆}} = k_{-1}c_{A_2}$

(I_0 为入射光的强度， a 为吸收光占入射光的分数)

平衡时

$$I_a = k_{-1}c_{A_2}$$

$$c_{A_2} = I_a / k_{-1}$$

即平衡浓度与吸收光的强度成正比，与反应物的浓度无关。这是光化学平衡的特点。

光化学反应的特点

1. 光化学初级反应的速率与反应物浓度无关, 等于吸收光速率
2. 在等温、等压条件下, 能进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应。
3. 光化反应的平衡常数通常与吸收光强度有关, 热化学中的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 不能用来计算光化学反应的平衡常数。
4. 光化学反应的活化能来源与光子的能量, 热化学反应的活化能来源与分子的碰撞
5. 温度对光化学反应速率的影响不大, 反应温度系数很小, 有时升高温度, 反应速率反而下降。

感光反应

感光反应与光敏剂

有些物质不能直接吸收某种波长的光而发生光化学反应,但在系统中加入少量某物质,让它吸收光能,然后将能量传给反应物,促使光化反应发生,而该物质在反应前后并未发生改变,这种反应称为**感光反应**,所加入物质称为**感光剂(光敏剂)**。

例:在氢气光解离反应中,汞蒸气即为**光敏剂**。

光敏反应

将1 mol H₂(g) 解离成氢原子需要的解离能为

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

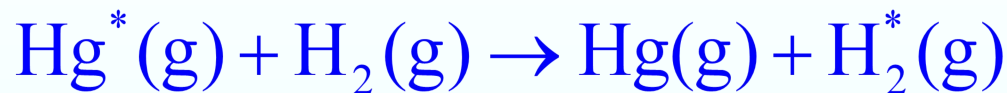
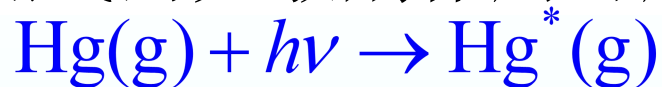
1 mol 波长为253.7 nm 的紫外光子的能量为

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

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。如果加入少量汞蒸气, H₂(g) 立即解离成氢原子

光敏反应

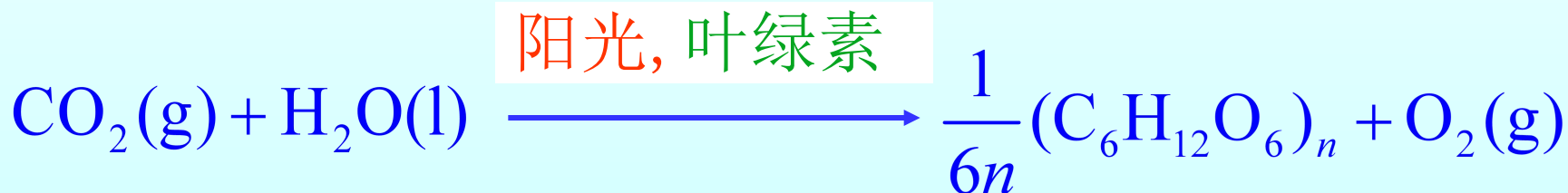
汞蒸气的光敏剂作用可用如下机理表示



另一个光敏反应的例子是植物的光合作用

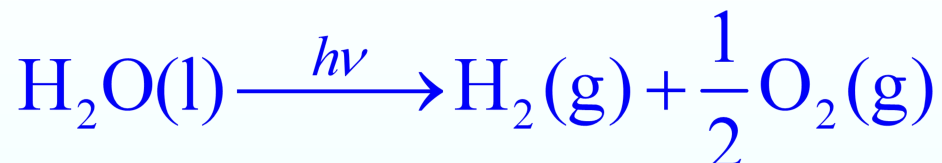
$\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 不能直接吸收阳光

必须有作为光敏剂的叶绿素存在，才能合成有机物并放出氧气



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反应的反面过程。

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。


其它光化学过程例子

大气层中的光化学反应

臭氧是由氧气在获得适当能量时产生的，如闪电、电火花等。在距离地球表面25km-40km的平流层，有一层厚度平均为0.3cm的臭氧层，它挡住了99%的来自太阳的短紫外线辐射(短波长紫外线(200-320nm)对人类有害)，是人类赖以生存的保护伞。

1985年科学家发现存在臭氧层空洞.研究表明,臭氧层中臭氧减少1%,短波紫外线辐射将增加2%.因此,带来皮肤癌发病率提高;农作物减产;水产资源减损等可怕的后果.

臭氧层遭到破坏是由于卤代烃类的光化学反应引起的.还有平流层中燃料燃烧对臭氧层的破坏.

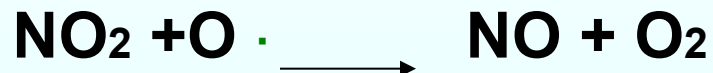
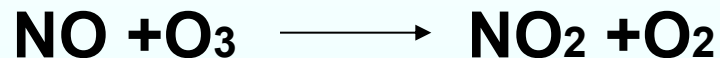
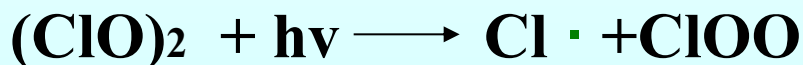
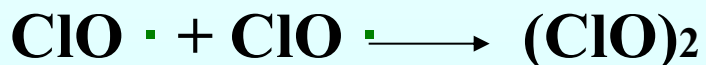
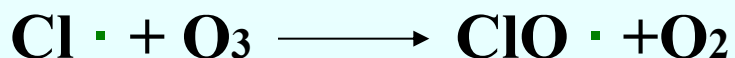
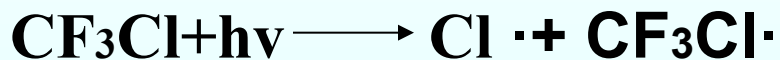


为什么?
如何引发此效应?

破坏臭氧层的光化学反应



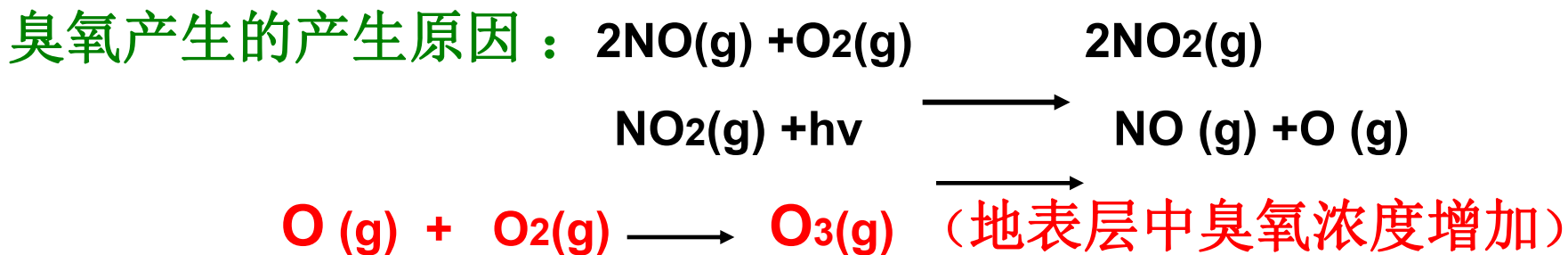
十亿年来,大气层的臭氧处于这种臭氧产生与分解的动态平衡中.



NO催化臭氧的分解反应

如何减少臭氧层中臭氧的破坏?

地表层中产生臭氧的光化学反应



光化学烟雾的基本特征：

O_3 （强氧化剂） + 烃类 \longrightarrow 刺激眼睛的醛、酮等物质

烃类中一些小的氧化物形成气溶胶液滴而降低能见度

NO_2 会形成具有刺激性硝酸过氧化乙酰类物（PAN），具有刺激性

•危害： O_3 、PAN、醛类物质，对动植物、建筑物、化工制品产生危害，如刺激眼睛、气管、肺等器官、引发眼红流泪、头疼、气喘咳嗽、农作物减产、橡胶制品老化、染料退色……

催化反应

☞ 催化反应的基本概念

☞ 催化作用的基本特征

☞ 催化反应类型

☞ 气—固相催化反应

催化反应中的基本概念

催化反应与催化剂——

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。

有催化剂参与的反应为催化反应。

目前化工生产和石油炼制中, 90%以上的反应要用到催化剂。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

催化反应中的基本概念

均相催化——

催化剂与反应系统处在同一个相的称为均相催化。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。

多相催化——

催化剂与反应系统处在不同相的称为多相催化。

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。

酶催化——由酶作为催化剂的反应称为酶催化反应

催化反应中的基本概念

催化剂毒物——

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。

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

催化反应的基本原理

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

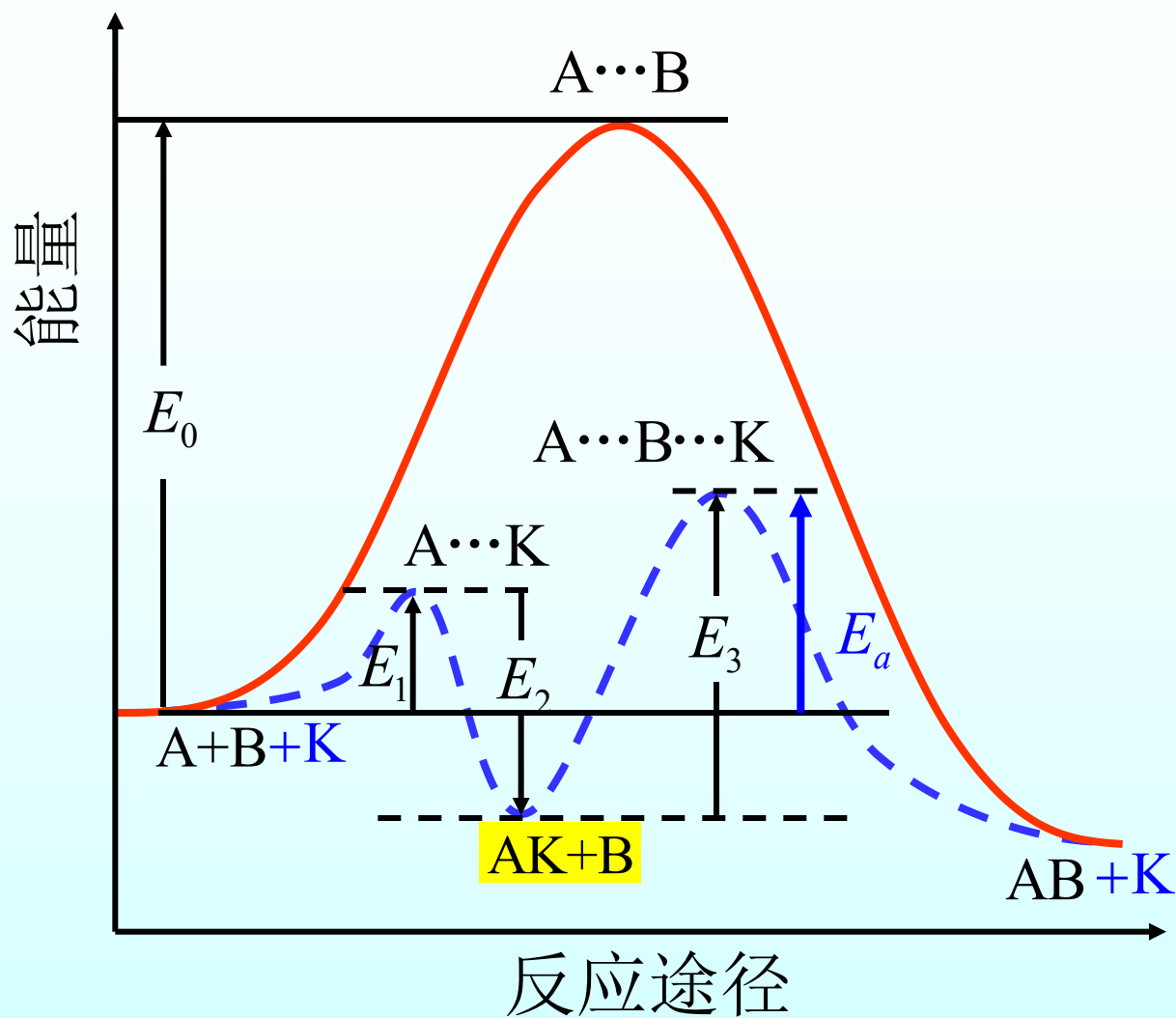


用平衡假设法推导速率方程

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

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

催化反应中的基本原理



催化反应中的基本原理

$$r = k[A][B] \quad k = \frac{k_1 k_3}{k_2} [K] \quad k \text{ 是表观速率系数}$$

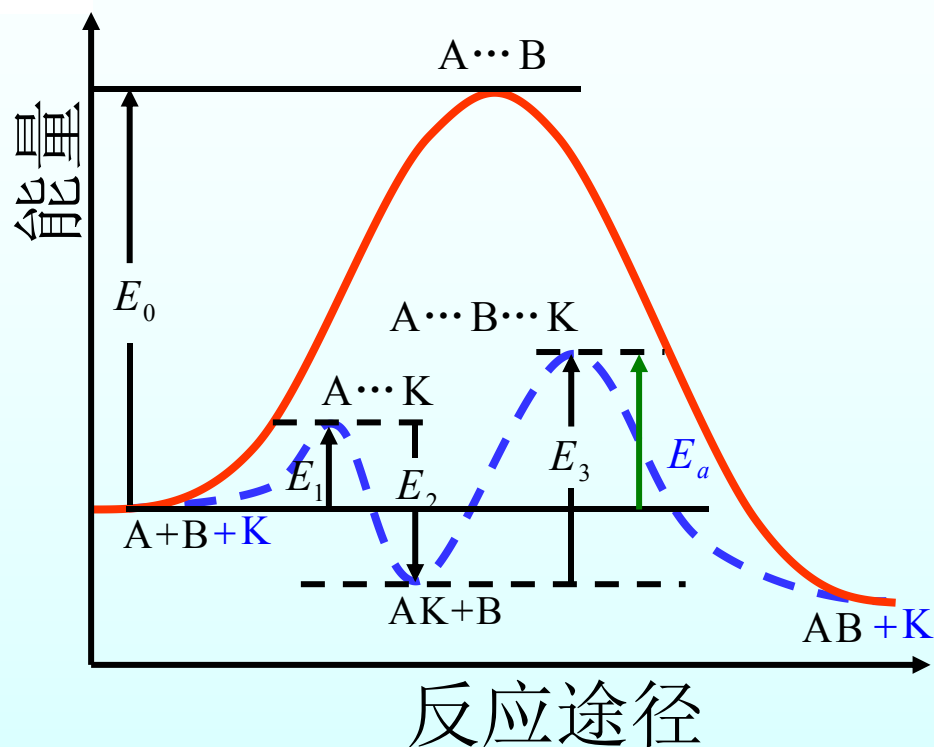
从表观速率系数 k 求得表观活化能为

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

从活化能与反应坐标的关系图上, 可以看出

$$E_a < E_0$$

所以 $k > k_0$



催化反应中的基本特征 (P286)

1. 催化剂不能改变反应的方向和限度

即不能改变热力学函数 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的变化值
 K^\ominus 值不变

2. 催化剂同时加速正向和逆向反应的速率, 使平衡提前到达 k_f / k_b 值不变

3. 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。

4. 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。

催化反应类型-气相催化

以HBr催化叔丁醇气相脱水反应为例



在非催化的情况下，700 K左右脱水速率很小。当加入少量HBr，叔丁醇在500 K就能迅速分解，HBr催化叔丁醇脱水反应速率方程可表示为：

$$r = k_c [\text{t - BuOH}][\text{HBr}]$$

而非催化反应速率方程为： $r = k [\text{t - BuOH}]$

实验测得催化反应：

$$A_{\text{app}} = 9.2 \times 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$E_{\text{app}} = 126.4 \text{ kJ mol}^{-1}, k_c(500\text{K}) = 0.577 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

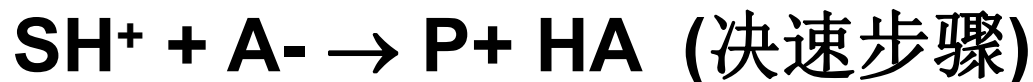
非催化反应： $A_{\text{app}} = 4.8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1},$

$$E_{\text{app}} = 271.9 \text{ kJ mol}^{-1}, k(700\text{K}) = 2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

催化反应类型—液相酸碱催化

酸碱催化反应都至少在一个步骤中包含质子的转移。 H^+ （或 H_3O^+ ）和 OH^- 的催化称之为特殊酸、特殊碱催化，广义酸(HA)与共轭碱 A^- 的催化作用有相似的动力学规律。

(1) 特殊酸催化:



HCl对酯的水解和蔗糖转化的作用就是这类反应的例子。

催化反应类型——液相酸碱催化

- (2) 特殊碱催化：反应 $S = P$
- 历程 $S + B(\text{碱催化剂}) \rightarrow S^- + HB^+$
- $S^- + HB^+ \rightarrow P + B$
- 这类反应的典型例子就是有机化学中的缩合反应，如醛醇缩合等。丙酮的溴化反应既可以酸催化又可以碱催化，其反应历程都是通过质子转移，并形成烯醇式中间体。
- 催化反应类型——络合催化作用 (P289)

催化反应类型——酶催化反应

酶催化反应一

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 的温度几小时能完成。

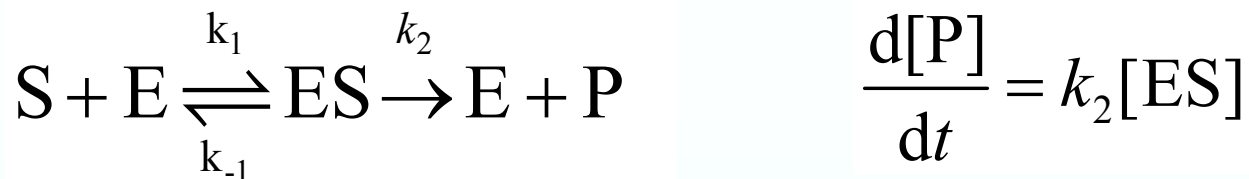
酶催化反应历程

Michaelis-Menten, Briggs, Haldane, Henry 等人研究了酶催化反应动力学，对只有一种底物的酶催化反应，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)，整个反应的速控步是第二步。

用稳态近似法处理



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

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad K_M \text{ 称为米氏常数}$$

$$K_M = \frac{[S][E]}{[ES]} \quad K_M \text{ 相当于 } [ES] \text{ 的不稳定常数}$$

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

酶催化反应的级数

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

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

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

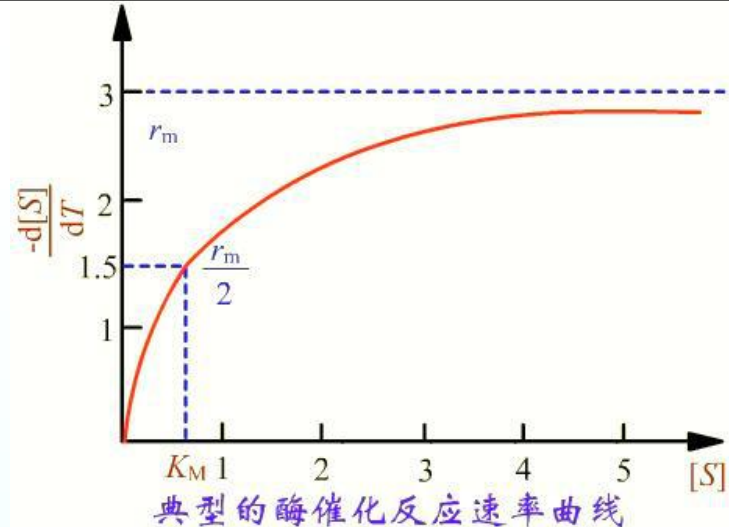
$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

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

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。

酶催化的反应速率曲线

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$



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, $r = r_m = k_2[E]_0$ 。

米氏常数 K_M

为了纪念Michaelis-Menten对酶催化反应的贡献，
将 $K_M=(k_{-1}+k_2)/k_1$ 称为米氏常数，

将 $K_M=[E][S]/[ES]$ 称为米氏公式。

当反应速率达到最大值 r_m 的一半时， $K_M=[S]$ 。

下面的数学处理可以求出 K_M 和 r_m

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]} \\ r_m &= k_2[E_0] \end{aligned} \right\} \frac{r}{r_m} = \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad \text{重排得:} \quad \frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

以 $\frac{1}{r} \sim \frac{1}{[S]}$ 作图，从斜率和截距求出 K_M 和 r_m

酶催化反应特点

酶催化反应与生命现象有密切关系，它的主要特点有：

1. 高选择性

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

比人造催化剂的效率高出 10^9 至 10^{15} 倍。例如一个过氧化氢分解酶分子，在1秒钟内可以分解十万个过氧化氢分子。

3. 反应条件温和

一般在常温、常压下进行。

4. 反应历程复杂

受pH、温度、离子强度影响较大。

《各类反应动力学介绍》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？
 - 反应机理： $\text{HI} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{I}$
 - $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$
 - $\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{I}_2 + \text{M}$
- 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？

《各类反应动力学》思考题：

5. 光化学反应与热反应有那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那些过程？有那些特点？

《各类反应动力学介绍》思考题

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. 催化反应有那些基本特征?
12. 298K某反应选用催化剂后活化能降低了8.5KJ/mol,反应速率会增加多少倍?

《各类反应动力学介绍》思考题

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. 酶催化反应有那些特点?

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?

《各类反应动力学介绍》思考题

- 17. 溶剂对溶液中反应速率的影响通常有那些规律?
- 18. 什么是爆炸反应?爆炸反应有那些类型?爆炸反应有那些过程组成?
- 19. 爆炸的产生有不同的机理,可能引起爆炸的原因有那些?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有那些应用?

作业：

