化学动力学精要记忆手册

Du Jiajie

化学动力学精要记忆手册 碰撞理论 碰撞频率 (两种不同分子) 碰撞频率(两种相同分子) 速率常数 反应阈能和实验活化能关系 过渡态理论 势能 反应速率 活化能、指前因子与热力学函数关系 单分子反应理论 溶液中的反应 笼效应 原盐效应 光化学反应 光化学定律 量子产率 特点 催化反应动力学 一般催化反应 均相酸碱催化

酶催化(Michaelis-Menten方程)

碰撞截面: πd_{AB}^2

两种分子的平均速率分别为

$$u_{ackslash extbf{A}} = \sqrt{rac{8RT}{\pi M_{ackslash extbf{A}}}} \quad u_{ackslash extbf{B}} = \sqrt{rac{8RT}{\pi M_{ackslash extbf{B}}}}$$

$$u = \sqrt{u_{ackslash extbf{A}}^2 + u_{ackslash extbf{B}}^2} = \sqrt{rac{8RT}{\pi}igg(rac{1}{M_{ackslash extbf{A}}} + rac{1}{M_{ackslash extbf{B}}}igg)} = \sqrt{rac{8RT}{\pi\mu}}$$

碰撞频率(两种不同分子)

两种不同分子的碰撞频率

$$Z_{\mathrm{AB}} = \pi d_{\mathrm{AB}}^2 n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \sqrt{rac{8RT}{\pi \mu}} = \pi d_{\mathrm{AB}}^2 c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}} L^2 \sqrt{rac{8RT}{\pi \mu}}$$

碰撞频率(两种相同分子)

对于两种相同分子,由于碰撞频率重复计算了一次,要<mark>除以2</mark>,且折合质量 $\mu=M_{\rm A}/2$,于是**两种相同分子的碰撞频率**

$$Z_{
m AB} = rac{1}{2}\pi d_{
m AA}^2 n_{
m A}^2 \sqrt{rac{8RT}{\pi \mu}} = 2\pi d_{
m AA}^2 n_{
m A}^2 \sqrt{rac{RT}{\pi M_{
m A}}} = 2\pi d_{
m AA}^2 c_{
m A}^2 L^2 \sqrt{rac{RT}{\pi M_{
m A}}}$$

速率常数

反应 $A + B \longrightarrow P$,有

$$-rac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=Z_{\mathrm{AB}}\quad \mathrm{d}n_{\mathrm{A}}=L\cdot \mathrm{d}c_{\mathrm{A}}-rac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=rac{Z_{\mathrm{AB}}}{L}=\pi d_{\mathrm{AB}}^{2}c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}L\sqrt{rac{8RT}{\pi\mu}}$$

考虑反应阈能 E_c ,达到阈能的分子百分数 $q=e^{-E_c/RT}$,于是

$$-rac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = rac{Z_{\mathrm{AB}}}{L}\cdot q = \pi d_{\mathrm{AB}}^2 c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}} L \sqrt{rac{8RT}{\pi\mu}}\cdot \mathrm{e}^{-rac{E_{\mathrm{c}}}{RT}}$$

$$k=\pi d_{ ext{AB}}^2 L \sqrt{rac{8RT}{\pi \mu}} \cdot ext{e}^{-rac{E_{ ext{c}}}{RT}}$$

对照Arrhenius公式,指前因子为

$$A=\pi d_{
m AB}^2 L \sqrt{rac{8RT}{\pi \mu}}$$

反应阈能和实验活化能关系

由碰撞理论得到的速率常数满足

$$k=\pi d_{ ext{AB}}^2 L \sqrt{rac{8RT}{\pi \mu}} \cdot ext{e}^{-rac{E_{ ext{c}}}{RT}}$$

于是

$$rac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d} T} = rac{1}{RT^2}(E_\mathrm{c} + rac{1}{2}RT)$$

根据Arrhenius经验式测得的平衡常数满足

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_{\mathrm{a}}}{RT^2}$$

反应阈能和实验活化能关系

$$E_{
m a}=E_{
m c}+rac{1}{2}RT$$

概率因子

$$P = rac{k(
otin
otin)}{k(
otin
otin)}$$

#过渡态理论

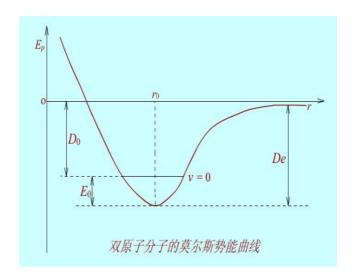
势能

势能是原子之间核间距的函数 $E_{\rm p}=E_{\rm p}(r)$

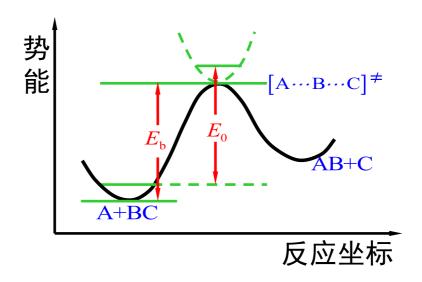
双原子分子的Morse势能函数

$$E_{
m p}(r) = D_{
m e} \left[{
m e}^{-2a(r-r_0)} - 2{
m e}^{-a(r-r_0)}
ight]$$

其中 $D_{\rm e}$ 为阱深, r_0 为平衡核间距。



图中v=0处为振动能级基态, E_0 为零点能, D_0 为解离基态分子为孤立原子需要的能量。 考虑三原子反应 $A+B-C\longrightarrow [A\cdot\cdot B\cdot\cdot C]^{\neq}\longrightarrow A-B+C$,其势能面剖面图为



图中, E_b 是最低势能差(势垒), E_0 为最低零点能之差。

反应速率

三原子反应过程: $A + B - C \stackrel{K_c^{\neq}}{\longleftrightarrow} [A \cdots B \cdots C]^{\neq} \longrightarrow A - B + C$

$$K_c^{
eq} = rac{[ext{A} \cdots ext{B} \cdots ext{C}]^{
eq}}{[ext{A}][ext{BC}]}$$

4个振动自由度中,有一个会引起中间体的分解,于是

$$r = -rac{\mathrm{d}[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}\cdots\mathrm{C}]^{
eq}}{\mathrm{d}t} =
u[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}\cdots\mathrm{C}]^{
eq} =
u K_c^{
eq}[\mathrm{A}][\mathrm{BC}]$$

反应速率常数

$$k=
u K_c^{
eq}$$

又将不对称伸缩振动从配分函数分离出来

$$K_c^{
eq} = rac{f^{
eq}}{f_{
m A}f_{
m B}} {
m e}^{-rac{E_0}{RT}}
onumber \ f^{
eq} = f^{
eq\prime} rac{1}{1-{
m e}^{-rac{h
u}{k_{
m B}T}}} pprox f^{
eq\prime} rac{k_{
m B}T}{h
u}
onumber
onu$$

于是反应速率常数

$$k=rac{k_{
m B}T}{h}rac{f^{
eq\prime}}{f_{
m A}f_{
m B}}{
m e}^{-rac{E_0}{RT}}$$

一般基元反应,有

$$k=rac{k_{\mathrm{B}}T}{h}rac{f^{
eq\prime}}{\prod_{\mathrm{B}}f_{\mathrm{B}}}\mathrm{e}^{-rac{E_{0}}{RT}}$$

令

$$K_c^{
eq}=rac{f^{
eq\prime}}{f_{
m A}f_{
m B}}{
m e}^{-rac{E_0}{RT}}$$

于是 反应速率常数(!)

$$k=rac{k_{
m B}T}{h}K_c^{
eq}$$

由热力学

$$\Delta_{
m r} G_{
m m}^{\ominus}(c^{\ominus}) = -RT \ln K_c^{\ominus} = -RT \ln \left[K_c^{
eq}(c^{\ominus})^{n-1}
ight]$$

于是得到

$$egin{aligned} k &= rac{k_{
m B}T}{h}(c^{\ominus})^{1-n} \exp\left[-rac{\Delta_{
m r}^{
eq}G_{
m m}^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}
ight] \ &= rac{k_{
m B}T}{h}(c^{\ominus})^{1-n} \exp\left[rac{\Delta_{
m r}^{
eq}S_{
m m}^{\ominus}(c^{\ominus})}{R}
ight] \exp\left[-rac{\Delta_{
m r}^{
eq}H_{
m m}^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}
ight] \end{aligned}$$

若用压力表示(常用!),那么

$$k = rac{k_{
m B}T}{h}igg(rac{p^{\ominus}}{RT}igg)^{1-n} \expigg[-rac{\Delta_{
m r}^{
eq}G_{
m m}^{\ominus}(p^{\ominus})}{RT}igg] \ = rac{k_{
m B}T}{h}igg(rac{p^{\ominus}}{RT}igg)^{1-n} \expigg[rac{\Delta_{
m r}^{
eq}S_{
m m}^{\ominus}(p^{\ominus})}{R}igg] \expigg[-rac{\Delta_{
m r}^{
eq}H_{
m m}^{\ominus}(p^{\ominus})}{RT}igg]$$

活化能、指前因子与热力学函数关系

对于在凝聚相中发生的反应

$$E_a = \Delta_{
m r}^{
eq} H_{
m m} + RT$$

对于n分子气相反应

$$E_{
m a} = \Delta_{
m r}^{
eq} H_{
m m}^{\ominus} + nRT \ k = rac{k_{
m B}T}{h} {
m e}^n (c^{\ominus})^{1-n} \exp \left[rac{\Delta_{
m r}^{
eq} S_{
m m}}{R}
ight] \exp \left(-rac{E_{
m a}}{RT}
ight)$$

指前因子

$$A = rac{k_{
m B}T}{h} {
m e}^n (c^{\ominus})^{1-n} \exp \left[rac{\Delta_{
m r}^{
eq} S_{
m m}}{R}
ight]$$

#单分子反应理论

反应:

1.
$$A + A \stackrel{k_1}{\longleftrightarrow} A^* + A$$

$$\mathbf{2.} \ \mathbf{A}^* \stackrel{k_2}{\longrightarrow} \mathbf{P}$$

由稳态近似

$$egin{align} rac{ ext{d}[ext{A}^*]}{ ext{d}t} &= k_1[ext{A}]^2 - k_{-1}[ext{A}][ext{A}^*] - k_2[ext{A}^*] = 0 \ &\Longrightarrow [ext{A}^*] &= rac{k_1[ext{A}]^2}{k_{-1}[ext{A}] + k_2} \end{aligned}$$

反应速率

$$r=k_2[ext{A}^*]=rac{k_1k_2[ext{A}]^2}{k_{-1}[ext{A}]+k_2}$$

当 $k_{-1}[A] \gg k_2$,那么为一级反应

$$rpprox rac{k_1k_2[{
m A}]}{k_{-1}}$$

当 $k_{-1}[A] \ll k_2$,那么为二级反应

$$rpprox k_1 {
m [A]}^2$$

#溶液中的反应

笼效应

遭遇: 反应分子在溶剂分子形成的笼中多次反复碰撞直至挤出。

- 1. 溶剂介电常数越大, 离子间引力越弱, 不利于离子之间化合。
- 2. 生成物极性比反应物大,则在极性溶剂中反应速率大;生成物极性比反应物小,则在极性溶剂中反应速率小。
- 3. 反应物和生成物在溶液中生成溶剂化物。溶剂化物与任何反应分子生成不稳定化合物能降低活化能。溶剂分子和反应物生成稳定溶剂化物将提高活化能。活化络合物溶剂化物能量降低将降低活化能。(可结合势能曲线图思考)
- 4. 原盐效应(离子强度)。

原盐效应

反应: $A^{z_A} + B^{z_B} \stackrel{\longleftarrow}{\longleftarrow} [(A \cdots B)^{z_A + z_B}]^{\neq} \stackrel{k}{\rightarrow} P$

$$\lgrac{k}{k_0}=2A\sqrt{I}\cdot z_1z_2$$

- 1. 若反应物电荷 $z_1z_2 > 0$, 溶液离子强度越大反应速率越快。
- 2. 若反应物电荷 $z_1z_2=0$,即其中一个物质是非电解质,反应速率与溶液离子强度无关。
- 3. 若反应物电荷 $z_1z_2 < 0$, 溶液离子强度越大反应速率越慢。

#光化学反应

光化学定律

光化学第一定律:分子吸收光才能发生光化学反应。

光化学第二定律:初级反应,一个分子吸收一个光子而活化。

通常引发光化学反应的有效的光有可见光、紫外光及红外激光。

量子产率

利用反应速率和生成的分子数定义量子产率

$$\phi = rac{r}{I_{
m a}}$$

特点

- 1. 热反应分子靠频繁相互碰撞获得克服势垒的活化能;光化学反应中分子吸收外来光能克服能垒。
- 2. 热反应自发进行的反应必定 $\Delta G < 0$,光反应可以是 $\Delta G > 0$ 。
- 3. 热反应反应速率受温度影响比较明显, 光反应速率常数的温度系数较小。
- **4.** 对于光化学反应,不存在 $\Delta_{\rm r}G_{\rm m} = -RT \ln K^{\ominus}$ 的关系。

#催化反应动力学

一般催化反应

机理:

$$egin{aligned} \mathbf{A} + \mathbf{K} & \stackrel{k_1}{\longleftrightarrow} \mathbf{A} \mathbf{K} \ \\ \mathbf{A} \mathbf{K} + \mathbf{B} & \stackrel{k_3}{\longleftrightarrow} \mathbf{A} \mathbf{B} + \mathbf{K} \end{aligned}$$

平衡态近似, 得到反应速率

$$egin{aligned} k_1[{
m A}][{
m K}] &= k_2[{
m A}{
m K}] + k_3[{
m A}{
m K}][{
m B}] \ & [{
m A}{
m K}] &= rac{k_1[{
m A}][{
m K}]}{k_2 + k_3[{
m B}]} \ & r &= k_3[{
m A}{
m K}] &= rac{k_1k_3[{
m A}][{
m K}]}{k_2 + k_3[{
m B}]} \end{aligned}$$

均相酸碱催化

酸催化的平衡常数ka与其解离常数Ka成比例

$$k_{
m a} = G_{
m a} K_{
m a}^lpha$$

对于碱催化, 也有

$$k_{
m b}=G_{
m b}K_{
m b}^{eta}$$

酶催化(Michaelis-Menten方程)

反应:
$$S + E \stackrel{k_1}{\underset{k_{-1}}{\longleftrightarrow}} ES \stackrel{k_2}{\longrightarrow} P + E$$

由稳态近似

$$rac{ ext{d[ES]}}{ ext{d}t} = k_1[ext{S}][ext{E}] - (k_{-1} + k_2)[ext{ES}] = 0 \ [ext{ES}] = rac{k_1[ext{S}][ext{E}]}{k_{-1} + k_2} = rac{[ext{S}][ext{E}]}{k_{ ext{M}}}$$

定义Michaelis常数,实质为ES的不稳定常数

$$k_{ ext{M}} = rac{k_{-1}+k_2}{k_1} = rac{ ext{[E][S]}}{ ext{[ES]}}$$

设酶原始浓度 $[E_0]$,那么

$$egin{aligned} [\mathrm{E}_0] = & [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] \ [\mathrm{ES}] = & rac{[\mathrm{E}_0][\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M} + [\mathrm{S}]} \ r = k_2 [\mathrm{ES}] = k_2 rac{[\mathrm{E}_0][\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M} + [\mathrm{S}]} \end{aligned}$$

当[S]很小,为一级反应

$$r=k_2rac{[\mathrm{E}_0][\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M}+[\mathrm{S}]}pproxrac{k_2}{k_\mathrm{M}}[\mathrm{E}_0][\mathrm{S}]$$

当[S]很大, 为零级反应

$$egin{aligned} r = k_2 rac{[ext{E}_0][ext{S}]}{K_ ext{M} + [ext{S}]} &pprox k_2[ext{E}_0] \ r_ ext{m} = k_2[ext{E}_0] \end{aligned}$$

于是

$$rac{r}{r_{
m m}} = rac{
m [S]}{
m [S] + K_{
m M}}$$

可知Michaelis常数是反应速率为最大速率的一半时的底物浓度。