

Chapter 7 化学反应动力学

想象一下:你小心翼翼地把面团塞进烤箱,等待它膨胀成蓬松的面包——但如果你打开烤箱的瞬间,面团就“唰”地变成了焦炭,或者干脆像被施了冰冻咒一样毫无变化,厨房大概会变成灾难现场吧?好在现实中,大多数化学反应都像一位慢性子的老管家,不慌不忙地按照自己的节奏工作.而化学动力学的使命,就是破解这位管家藏在围裙口袋里的“日程表”,搞清楚它为何有时慢吞吞,有时又像被踩了尾巴的猫一样蹿得飞快(比如嘭一声炸开的爆米花).

如果说热力学是化学界的“预言家”,只告诉你“面包最终会不会烤熟”,那么动力学就是那个举着秒表,贴着烤箱玻璃偷看的厨师.它不仅关心反应的终点,更执着于追踪过程中每一个微妙的时间刻度:为什么加一撮酵母能让面团在半小时内膨胀,而不是半年?为什么夏天牛奶变质的速度总让冰箱成为人类最伟大的发明之一?这些看似平常的现象背后,都藏着分子世界速度与激情的故事.

准备好了吗?带上你的好奇心(和计算器),我们要推开一扇新世界的大门了——在这里,时间不再是钟表的滴答声,而是分子们踢踏舞步的节奏,是能量起伏的山丘地图,更是人类掌控物质变换的终极秘籍.祝你好运!

7A 化学反应的速率与速率方程

通常,化学反应的进行总是需要一定时间.有些反应总是进行得很快(例如炸药的爆炸),而有些反应的速度却相当让人着急(比如无催化剂下 N_2 与 H_2 反应生成 NH_3).于是,我们希望用一种普适的量描述化学反应的速率,并且想办法求出速率与各个反应物的浓度的关联.

7A.1 化学反应的速率

我们先从速率如何定义入手学习描述反应速率的方法.

Derivation.

朴素地来看,如果单位时间内产生的产物(或消耗的反应物)越多,那么反应的速率应当越快.不过,由于物质的量 n 是广度量,因此系统的规模会有所影响.因此,我们采用一定时间内某组分浓度的变化衡量反应速率.

于是组分 i 的反应速率 v_i 就满足

$$v_i = \frac{d[i]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

由于反应中各物质的计量数可能并不相同,因此用上面的方法得出的速率也各有差别.回忆我们在热力学中消除这一影响的方法(见5A.1.1),我们可以用反应进度 ξ 代替 n_i .这样就有

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

于是我们可以得到一个统一的速率 $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.结合计量数 ν_i ,就可以得出任意组分的反应速率 v_i .

Definition 7A.1.1 化学反应的速率

(体积不变的均相系统中的)化学反应的速率 v 定义为反应进度 ξ 对时间 t 的变化率与系统体积 V 的比值,即

$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

对于非均相系统,常常采用界面浓度 $\sigma_i = \frac{n_i}{A}$ 代替上述推导中的浓度以得出速率.

从上面的推导中很容易得出速率与各物质产生/消耗的速率的关系.

Theorem 7A.1.2 反应速率与各物质生成/消耗速率的关系

反应物 i 的消耗速率(注意这是一个正值)满足

$$-\frac{d[i]}{dt} = -\nu_i v$$

产物 j 的生成速率满足

$$\frac{d[j]}{dt} = \nu_j v$$

7A.2 速率方程与速率常数

速率方程与速率常数

在大部分时候,反应速率都与反应物的浓度密切相关.研究表明,反应速率常常与反应物的浓度的幂次方成正比.例如对于反应 $A + B \longrightarrow C$,反应的速率可能与A和B的浓度分别成正比,即

$$v = k[A][B]$$

这样的将反应速率用各物质的浓度与比例系数联系起来的方程即为反应的速率方程.

Definition 7A.2.1 速率方程与速率常数

化学反应的速率方程是用参与反应的各物质的浓度表示反应速率的方程,即

$$v = f([A], [B], \dots)$$

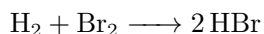
其中 f 为某种函数关系.对于均相气相反应,也常常用分压代替浓度.

如果反应速率与各反应物的浓度的幂次方成正比,即

$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

那么比例系数 k 就称为反应的速率常数.更一般的,出现在速率方程中的各种与浓度无关的常数都可以称作速率常数.

反应的速率方程是由实验测定的,通常与反应方程式没有明显的联系.例如,实验测定反应



的速率方程为

$$v = \frac{k_a [H_2][Br_2]^{\frac{3}{2}}}{[Br_2] + k_b [HBr]}$$

式中 k_a 和 k_b 为两个不同的速率常数.显然,这一速率方程并不能直接的由反应方程式推出.我们将在之后推导这一反应的速率方程.

速率常数 k 的单位总是转换浓度的乘积为反应速率的单位.例如对于反应 $A + B \longrightarrow C$,假定反应的速率方程为 $r = k[A][B]$,并且用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为浓度单位,那么 k 的单位应当为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.这是因为

$$\underbrace{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}_k \times \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{[A]} \times \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{[B]} = \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}_v$$

对于其他反应,亦可以根据类似的量纲分析的方法确定速率常数 k 的单位.

速率方程有很多实际的应用.我们在7B会提到,确定了反应的速率方程和初始时各物质的浓度,就可以知道任意时刻任意物质的浓度.在7C中也会提到,速率方程也可以作为判断反应机理是否合理的重要证据.

反应级数

我们在前面已经提到很多反应的速率方程都具有 $v = k[A]^a[B]^b \cdots$ 的形式.事实上,研究这些式子中浓度的幂次 a, b, \cdots 是十分重要的.我们对其给出**反应级数**的定义.

Definition 7A.2.2 反应级数

如果反应速率对某物质(可以是反应物,也可以是产物)的浓度的幂次成正比,这一幂次就称为反应对该物质的**级数**.

如果反应速率对所有物质浓度的幂次都成正比(即具有 $v = k[A]^a[B]^b \cdots$ 的形式),那么各物质的级数之和称为该反应的**总级数**.

例如,如果某一反应的速率方程为 $v = k[A][B]^2$,那么反应对A的级数为1,对B的级数为2,总反应级数为3.又如果某一反应的速率方程为 $v = k[A]^{\frac{3}{2}}[B]$,那么反应对A的级数为 $\frac{3}{2}$,对B的级数为1,总反应级数为 $\frac{5}{2}$.

对于某些复杂的例子,例如我们上面提到的 H_2 与 Br_2 的反应,这一反应对 H_2 的级数为1,但对于 Br_2 和 HBr 的级数却不明确.

速率方程的确定

由于速率方程很可能与多种物质的浓度都有关系,因此我们最好采取控制变量的方式反别研究可能影响速率的物质.速率方程的确定可以用**隔离法**进行.对于某种反应物,如果其它反应物大大过量,在反应时其浓度就可以视作常数,从而得知速率与某反应物浓度的关系.依次隔离(即使得其余物质大大过量)各个反应物与产物,就可以获知速率方程的大致形式.

我们仍然以反应 $A + B \longrightarrow C$ 为例.如果B大大过量,那么反应的全过程中它的浓度变化都可以忽略,进而近似地视作常数.如果反应的真实速率方程为 $v = k[A]^2[B]$,那么做此近似后就有

$$v = k_{A,\text{eff}}[A]^2 \quad k_{A,\text{eff}} = k[B]_0$$

其中 $[B]_0$ 为B的起始浓度.这样,反应的速率方程就由三级变为二级.我们给这样的反应做出相应的定义.

Definition 7A.2.3 准级数反应与有效速率常数

如果反应中某反应物的浓度特别大时,或者在反应过程中几乎不发生变化时(如催化剂),该

反应物的浓度就可以作为常数处理,该反应物浓度与原速率常数混合为新的有效速率常数 k_{eff} ,反应的总级数就会改变,这种情形称为准级数反应。

例如上面的反应在B大过量时就成为准二级反应.同样地,如果A大过量,那么反应就变为准一级反应,其速率方程为

$$v = k_{\text{B,eff}}[\text{B}] \quad k_{\text{B,eff}} = k[\text{A}]_0^2$$

准级反应的速率方程相对于原来的速率方程更为简单,因此更容易分析和鉴定.

现在,在排除其它物质的影响后,我们需要确定反应对某种物质的级数.我们假定隔离A后反应的速率方程变为

$$v = k_{\text{A,eff}}[\text{A}]^a$$

一种简便的方法是研究反应起始的速率与起始浓度的关系(前者可以通过测定产物生成的速率得到,后者可以通过投料量得到).于是就有

$$v_0 = k_{\text{A,eff}}[\text{A}]_0^a$$

研究指数关系的好办法是取对数,于是对上式取对数就有

$$\ln v_0 = \ln k_{\text{A,eff}} + a \ln [\text{A}]_0$$

这恰好是 $y = ax + b$ 的形式.因此,如果知道不同的 $[\text{A}]_0$ 和对应的 v_0 ,就可以采取线性回归的方式求出 a 与 $\ln k_{\text{A,eff}}$.这种方法也被称为对数图解法.

尽管上述方法对于一般的速率方程十分有效,但仍有一些缺陷.例如,如果反应物也出现在速率方程中,就很难通过初始速率确定它对反应的影响,因为随着反应的进行,它的浓度也会使得反应的速率发生改变(仍然可以参考 H_2 与 Br_2 反应的速率方程,其中 $[\text{HBr}]$ 出现在分母).对于这种情况,我们需要进行更多情况下速率的测定,从而得出速率方程¹.

我们在7B中也会提到另一种拟定反应级数的方式.

¹一般而言,你只需要掌握简单的对数图解法即可(即对于那些多项式形式的速率方程),而对这种复杂的反应则并不要求你从繁杂的数据中得出速率方程的形式.

7B 积分速率方程

如我们前面所述,速率方程事实上是一个关于物质浓度的微分方程,因而可以通过数学方法求解各物质浓度与时间的关系,称为积分速率方程.在大多数情形下,这些微分方程都有精确的解析解².我们将在本节讨论常见速率方程及其解,并由此介绍其应用.

7B.1 简单整数级反应的积分速率方程

零级反应

我们从最简单的零级反应入手.零级反应的积分速率方程的推导如下.

Derivation.

考虑零级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

这是一个再简单不过的微分方程,我们移项可得

$$d[A] = -k dt$$

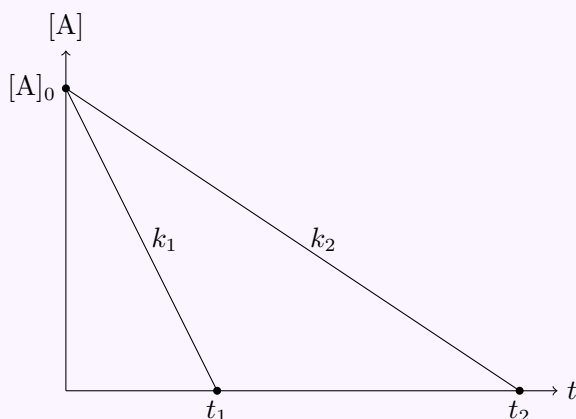
考虑起始时间为0, A的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$[A] - [A]_0 = -kt$$

即

$$[A] = [A]_0 - kt$$

这表明 $[A]$ 与时间 t 成一次函数关系. 我们在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



在 A 反应完全后, 反应便不再进行, 保持 $[A] = 0$.

²即有明确函数表达式的解.

Theorem 7B.1.1 零级反应的积分速率方程

对于零级反应 $A \longrightarrow P$, 其积分速率方程为

$$[A] = [A]_0 - kt$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为 A 的起始浓度.

一级反应

一级反应的积分速率方程的推导如下.

Derivation.

考虑一级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

同样移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

考虑起始时间为 0, A 的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t k dt$$

注意到 $\int \frac{1}{x} dx = \ln x$, 于是上式即

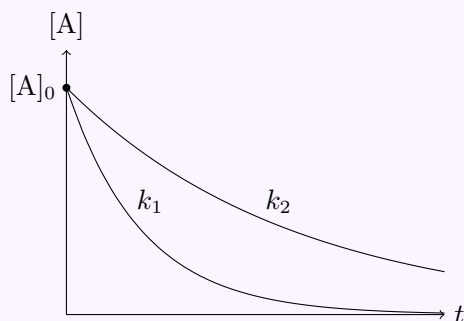
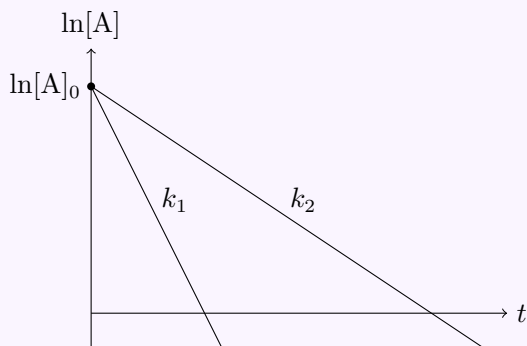
$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

即

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

如果将 $\ln[A]$ 对 t 作图, 将得到一条斜率为 $-k$, 截距为 $\ln[A]_0$ 的直线.

从上面的表达式可以看出, $[A]$ 的浓度随时间呈现负指数衰减. 我们也在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



可以看到,A被消耗的速率随着时间而减缓.

Theorem 7B.1.2 一级反应的积分速率方程

对于一级反应 $A \longrightarrow P$,其积分速率方程为

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为A的起始浓度.

一级反应的速率的一个重要的指示是半衰期.

Definition 7B.1.3 半衰期

对于某个反应,某反应物浓度降低至原来的一半所用的时间为反应的半衰期,记作 $t_{1/2}$ 或 $t_{\frac{1}{2}}$.

一级反应的半衰期是特殊的.

Derivation.

在7B.1.2的推导中有

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

令 $\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{2}$,就可以得到

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

即 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.这表明一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关,仅与速率常数有关.

Theorem 7B.1.4 一级反应的半衰期

一级反应的半衰期 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$,是仅与速率常数有关的值.因此,在相同的条件下,反应物浓度每降低一半所用的时间是定值.

我们将在后面看到,除了一级反应外,其余反应的半衰期都是与起始浓度有关的值.因此,有固定的半衰期这一点可以作为判断反应是否是一级的依据.

二级反应

相对而言,二级反应就比较复杂了.我们先讨论由一种反应物生成产物的二级反应.

Derivation.

考虑二级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

同样移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

考虑起始时间为0, A的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = - \int_0^t k dt$$

注意到 $\int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x}$, 于是上式即

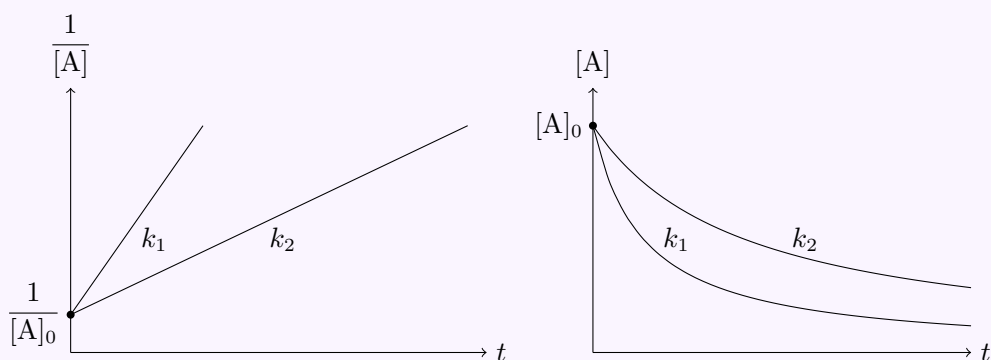
$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -kt$$

即

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

如果将 $\frac{1}{[A]}$ 对 t 作图, 将得到一条斜率为 k , 截距为 $\frac{1}{[A]_0}$ 的直线.

从上面的表达式可以看出, $[A]$ 的浓度随时间呈现倒数衰减. 我们也在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



可以看到, A 被消耗的速率也随着时间而减缓, 并且减缓的速度相对一级反应更大.

如果令 $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$, 可得

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

可见二级反应的半衰期与反应物浓度成反比例关系.

Theorem 7B.1.5 二级反应的积分速率方程I

对于二级反应 $A \longrightarrow P$, 其积分速率方程为

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{或} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为 A 的起始浓度. 其半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]}$$

现在让我们考虑更复杂的情形, 即有两种反应物的二级反应.

Derivation.

考虑二级反应 $A + B \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = k[A][B]$$

为了统一变量, 不妨令 $\frac{\xi}{V} = x$, 这样根据计量数就有

$$[A] = [A]_0 - x \quad [B] = [B]_0 - x$$

于是速率方程即

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

上式移项即可得

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

当 $[A]_0 = [B]_0$ 时, 情形与一种反应物类似, 这里不再赘述. 当 $[A]_0 \neq [B]_0$ 时, 为了便于求积分, 我们对左边的式子稍作拆分即可得

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right) dx = k dt$$

$t = 0$ 时 $x = 0$, 将上式两端求定积分即可得

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = kt$$

我们将 $[A] = [A]_0 - x$ 和 $[B] = [B]_0 - x$ 代入上式并整理, 就可得

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt$$

因此, $\ln \frac{[B]}{[A]}$ 对时间 t 作图应当得到一条直线.

Theorem 7B.1.6 二级反应的积分速率方程I

对于二级反应 $A + B \longrightarrow P$, 当 $[A]_0 \neq [B]_0$ 时, 其积分速率方程为

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = kt$$

其中 $x = \frac{\xi}{V}$. 上式亦可以写作

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt \quad \text{或} \quad \ln \frac{[B]}{[A]} = ([B]_0 - [A]_0) kt + \ln \frac{[B]_0}{[A]_0}$$

7B.2 积分速率方程表

一些简单的整数级反应的积分速率方程, 我们已经在7B.1中介绍得比较清楚了. 对于更为复杂的反应, 不过是求解更复杂的微分方程, 这需要你掌握相当高的数学功底和技巧. 因此, 我们在这里仅给出一些反应积分速率方程, 其推导过程(不要求掌握)附在本节之后以供参考.

Theorem 7B.2.1 积分速率方程表

1. 零级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k \quad [A] = [A]_0 - kt$$

2. 一级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k[A] \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

3. 二级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k[A]^2 \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

4. 二级反应 $A + B \longrightarrow P$

$$v = k[A][B] \quad \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt$$

5. n 级反应 $A \longrightarrow P (n \geq 2)$

$$v = k[A]^n \quad \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$$

6. 三级反应 $A + 2B \longrightarrow P$

$$v = k[A][B]^2 \quad \frac{2[P]}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2[P])} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2[P])}{([A]_0 - [P])[B]_0}$$

一般而言, 掌握前四个就已经足够. 我们现在给出5.和6.的证明.

Problem P.7B.1

求 n 级反应 $A \longrightarrow P$ 的积分速率方程.

Proof.

我们有

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = -kt$$

由于 $\int \frac{dx}{x^n} = -\frac{1}{(n-1)x^{n-1}}$, 于是对上式两端求定积分可得

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$$

Problem P.7B.1

求三级反应 $A + 2B \longrightarrow P$ 的积分速率方程.

Proof.

设 $x = \frac{\xi}{V}$, 于是

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A][B]^2$$

将 $[A] = [A]_0 - x$, $[B] = [B]_0 - 2x$ 代入可得

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - 2x)^2} = kdt$$

若 $[B]_0 = 2[A]_0$, 那么这与单反应物的三级反应一致. 否则, 不妨设

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - 2x)^2} = \frac{a}{[A]_0 - x} + \frac{b}{[B]_0 - 2x} + \frac{c}{([B]_0 - 2x)^2}$$

比较系数可得

$$a = \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \quad b = -\frac{2}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \quad c = \frac{2}{2[A]_0 - [B]_0}$$

于是对原式两边积分可得

$$a \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} + \frac{b}{2} \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - 2x} + \frac{c}{2} \left(\frac{1}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0 - 2x} \right) = kt$$

将 a, b, c 代入上式即可得

$$\frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \left(\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - 2x} \right) + \frac{1}{2[A]_0 - [B]_0} \left(\frac{1}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0 - 2x} \right) = kt$$

考虑到 $x = [P]$,于是代入并整理可得

$$\frac{2[P]}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2[P])[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2[P])}{([A]_0 - [P])[B]_0}$$

看到这里,你应当发现所有与此类似的整数级反应实际上不过是有理因式的积分罢了.这样的积分都可以通过待定系数法得出解析解.我们不希望你与这样枯燥乏味的数学做过多纠缠,而应当把精力放在与化学关系更大的地方,所以这一节的内容仅作为参考.

7C 反应机理与速率方程的推导

化学反应在大多数情况下并不是一蹴而就的.例如葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 在你的身体里被氧化的过程: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.显然,让一个 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 分子与六个 O_2 分子一步到位地生成六个 CO_2 分子与六个 H_2O 分子是不大现实的,这需要所有 O_2 同时以合适的角度接近并发生反应,这一概率是非常低的.事实上我们知道,这一反应,乃至绝大多数反应都是通过数个步骤进行的,这些步骤构成了我们所讲的反应机理,并且也密切影响着反应的速率.

7C.1 基元反应

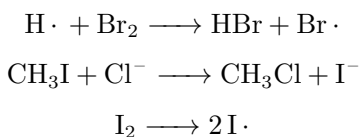
基元反应

在前言中,我们说大部分反应都是通过数个步骤进行的.这些简单而基本的步骤就是我们所说的基元反应.

Definition 7C.1.1 基元反应

基元反应(或称基本反应),顾名思义,即最简单的化学反应步骤,是一个或多个化学物种直接作用,一步(即通过单一过渡态)转化为反应产物的过程.

下面是几个常见的基元反应:



可以看到,参与基元反应的物质并不一定是稳定的化合物,也可能是自由基等不稳定物种.并且,参与反应的分子数各不相同.

Theorem 7C.1.2 基元反应的分子数

基元反应的分子数是指参与基元反应的分子数.

在单分子反应中,单个分子振动分解或发生重排.

在双分子反应中,参与反应的两个分子以合适的方式碰撞,发生能量交换,键的生成和断裂等过程.

一般而言,三分子反应已经很少见,而分子数大于等于四的基元反应几乎不存在.

基元反应,正由于其简单的特征,速率方程也十分简洁.

Theorem 7C.1.3 基元反应的速率方程

单分子基元反应对反应物为一级,其速率(以 $A \longrightarrow P$ 为例)为 $v = k[A]$.

双分子基元反应对每个反应物都为一级(如果反应物相同就为二级),其速率(以 $A + B \longrightarrow P$ 为例)为 $v = k[A][B]$,或(以 $2A \longrightarrow P$ 为例)为 $v = k[A]^2$.

我们可以对上面的结论做定性的解释.在一定温度下,具有适合的能量的分子在总体中占的比例是一定的.因此,参与基元反应的物质的浓度越高,具有适合的能量的分子的浓度就越高,反应速率也就越快,并且对每个参与反应的分子的浓度都应当成正比例关系.

微观可逆性原理和精细平衡原理

直觉地来看,如果将描述物质运动的方程中的时间 t 和速度 v 替换成其负值,并不影响运动方程的成立.因此,运动的过程是可以通过恰好相反的方向进行的,而它们遵守相同的物理规律.这就是力学中的时间反演对称性³.

Hint.

这一“直觉”事实上在经典力学和量子力学中都可以被证明,但由于涉及到一些复杂的物理知识,故在此并不给出.

需要注意的是,由于我们在这里讨论的仅仅是单个或少数几个物体(即分子),因此尚不具有统计意义.这要与热力学第二定律做区分.

你可以简单地认为,力学肯定的是微观过程的可逆性,而统计物理学(以及热力学)肯定的是宏观过程的不可逆性,两者讨论的范畴并不相同,因此也没有矛盾之处.

以上我们从力学的角度讨论了时间反演对称性.它告诉我们,化学过程中反应的微粒服从力学方程(如基元反应中反应物微粒单次碰撞行为),则在正,逆反应过程中所经历的途径是相同的,逆过程要经历正过程的所有状态,就像一部电影从后往前倒过来放映,片中的一切动作是正常放映时动作的完全逆转;同时,在沿着反应坐标移动形成并最后解体的活化络合物的组成和结构在两个方向上是相同的,只不过动量的符号相反.由此,我们可以提出时间反演对称在化学动力学中的表述.

Theorem 7C.1.4 微观可逆性原理

如果一个正反应是基元反应,那么它的逆反应也是基元反应,且正逆反应具有相同的活化络合物(即中间体).

³说得粗糙一些,这和时间倒流在某种程度上是一致的.如果你看过Christopher Nolan执导的电影《信条》,可能对这样的现象会有更为直观的认识.

微观可逆性原理对假设反应历程有明显的制约:它要求设想的反应机理中任一基元反应的逆反应不应是不可能的反应.如四乙基铅的气相分解反应: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \longrightarrow \text{Pb} + 4 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$,逆反应是不可能发生的五分子反应,所以该反应不可能是基元反应.

到目前为止,我们似乎仍未考虑反应达到平衡的情形.此时,总体正反应和逆反应的速率相等,各物质的浓度不再随时间变化.那么具体到每个基元反应上又是何种情况呢?为此,人们提出了精细平衡原理.

Theorem 7C.1.5 精细平衡原理

平衡时,宏观体系中每一个基元反应的速率一定等于其逆反应的速率.这一定理也可以表述为:平衡时,每个对峙反应的速率都相同.

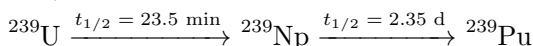
在化学动力学的范畴中,这也是一条可以被证明的定理.因此,这从根本上否定了平衡时存在单向不可逆循环的存在.每个基元反应必然存在其逆反应,且平衡时正逆反应的速率相等.我们将在之后看到精细平衡原理对反应机理的限制.

最后,需要说明的是尽管基元反应都存在逆反应,但很多基元反应的逆反应的速率非常缓慢,以至于可以忽略不计,因此我们近似地认为这些反应是不可逆的.这与我们在5B.3.5中说到的,即在动力学中,可逆是绝对的,不可逆是相对的.

7C.2 连续反应动力学

两步连续反应的积分速率方程

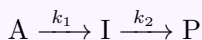
基元反应最简单的组合方式就是连续地发生,通过几个连续的步骤完成反应.例如 ^{239}U 衰变为 ^{239}Pu ,就是通过下面的连续 β 衰变进行的:



现在,我们尝试用数学方法推导最简单的连续反应——两步连续反应的积分速率方程.

Derivation.

考虑连续反应



对于A而言,它的消耗是一个一级反应,满足

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

而I满足

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2[\text{I}]$$

代入[A]的表达式即有

$$\frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

这是一个一阶线性常微分方程.我们已经讲过它的解法,即常数变易法.该方程对应的齐次方程

$$\frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = 0$$

的通解为

$$[I] = C e^{-k_2 t}$$

令 $[I] = C(t)e^{-k_2 t}$,代入原方程即有

$$C'(t)e^{-k_2 t} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

于是

$$C'(t) = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

如果 $k_1 \neq k_2$,那么积分可得

$$C(t) = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + I$$

其中 I 为待定的积分常数.代回 $[I]$ 的表达式就有

$$[I] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + I e^{-k_2 t}$$

由于起始是并没有中间产物 I 的产生,因此 $t = 0$ 时 $[I] = 0$.代入上式即可得积分常数,整理可得

$$[I] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

从而反应的速率(这里以生成 P 的速率计)为

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

由于 $[A] + [I] + [P] = [A]_0$ 总是成立,于是

$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

这就是两步连续反应的速率方程.

Theorem 7C.2.1 两步连续反应的积分速率方程

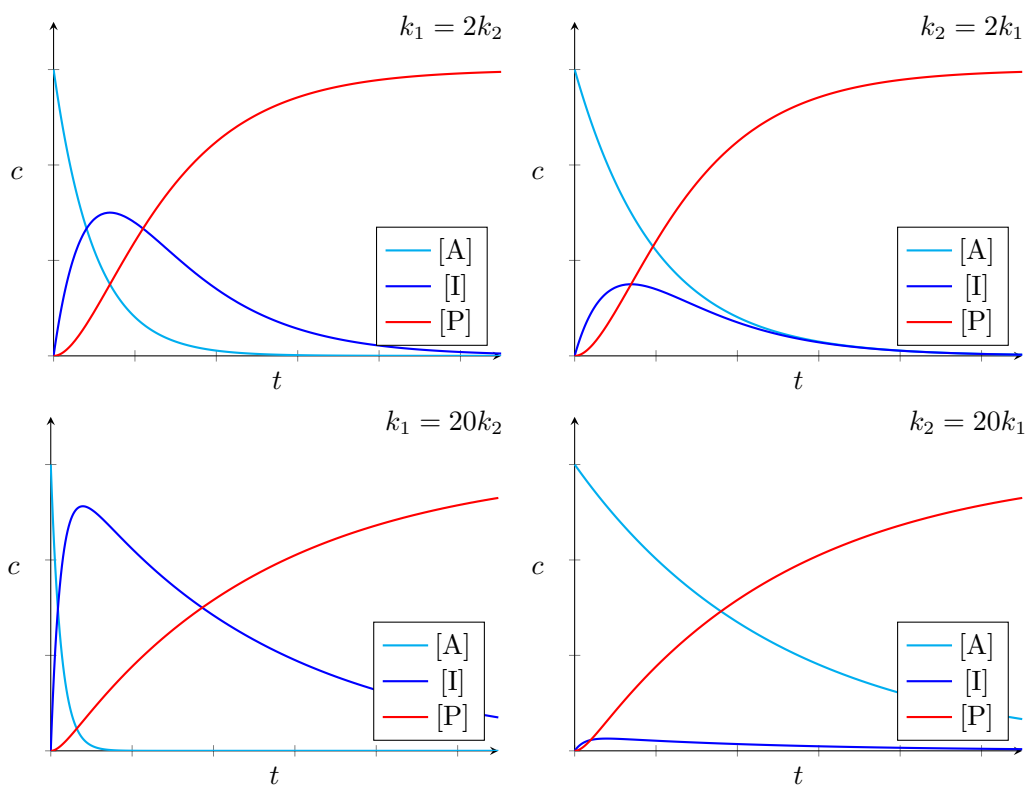
连续反应 $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$ 的积分速率方程为

$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

至于更多步的连续反应,虽然在理论上不过是多次应用常数变易法解微分方程,但其计算的复杂程度却是迅速增长的⁴.因此大多数情况下,我们也不要求连续反应的精确的积分速率方程,而是采取合理的近似以简化计算.

稳态近似

当反应机理变得更加复杂(例如存在逆反应或多步连续反应时),微分方程可能就没有显式的解,精确求解这样的体系也会使得计算难度大幅增加.因此我们需要想办法做一些合理的近似以简化计算.为此,我们先观察以下情况下两步连续反应的各物质浓度随时间变化的图像.



当 $k_1 > k_2$ 时,可以发现反应A迅速消耗,同时生成了一定量的中间体I,再转化为产物P.而当 $k_2 \gg k_1$ 时,可以看到在相当长的一段时间里, $[I]$ 的浓度变化不大(并且相当的低),我们可以从前面的结果对这一猜测进行证明.

Derivation.

首先,直观地说,如果 $k_2 \gg k_1$,这说明第二步反应的速率相对于第一步反应更快.因此,在反应进行不久后,我们可以认为一定时间内A转化为I后立即转化为P.在这段时间内, $[I]$ 随时间

⁴但这似乎并不妨碍某些丧心病狂的出题人考察多步连续反应的积分速率方程.

变化不大,即 $\frac{d[I]}{dt} \sim 0$, 于是

$$k_2[I] = k_1[A]$$

于是

$$[I] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

这表明[I]与[A]成正比例关系,比例系数为 $\frac{k_1}{k_2}$.

现在从定量的角度说明这一结果.我们有

$$\frac{[I]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - e^{(k_1 - k_2)t})$$

如果 $k_2 \gg k_1$, 那么 $k_1 - k_2 \ll 0$. 于是 $1 - e^{(k_1 - k_2)t} \sim 1$. 又

$$\frac{k_1}{k_2 - k_1} \sim \frac{k_1}{k_2}$$

从而

$$\frac{[I]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2}$$

尽管在作此近似后,[I]随[A]变化而变化,但由于比例系数 $\frac{k_1}{k_2}$ 很小,因此我们的假设 $\frac{d[I]}{dt} \sim 0$ 仍然是成立的.由此,我们可以得到

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = k_1[A]$$

这一式子与A直接生成P的积分速率方程相同.在**7C.2.1**令 $k_2 \gg k_1$, 亦可以得到相同的结果.

这就是在动力学中非常重要的**稳态近似**.

Theorem 7C.2.2 稳态近似

连续反应中的不稳定中间体的净生成速率可以近似视作0.在经历反应的**诱导期**(即中间体I在反应初始时的生成)后,在反应的主要阶段,其浓度变化都很小.

需要说明的是,这里的“浓度变化很小”并不指的是[I]不变,而是 $\frac{d[I]}{dt}$ 视作0.尽管这两个说法看起来有点矛盾,不过我们始终应当将目光放在产物和反应物等主要物质上,因此主要是通过稳态近似得出联系几种物质的等量关系,而非关注中间体本身的浓度.

前面推导中的I就是不稳定中间体,它被消耗的速率常数 k_2 远大于生成的速率常数 k_1 , 因而相对的难以生成而容易消耗.我们将在**7E**中讲述速率常数与活化能的关系,进而说明满足这样条件的中间体I的能量相对而言比较高.

我们所说的不稳定中间体,一般而言可以根据你的化学知识储备判断,比如各种自由基和不

稳定的分子等等.

应用稳态近似,我们可以将体系中所有不稳定中间体所对应的微分方程变为一个确定的等量关系,从而大大简化计算.我们将在本节之后的例子和本章的习题中反复应用这一重要定律.

速率控制步骤

尽管本小节放在7E介绍似乎更为合适,但我们仍然可以从连续反应的积分速率方程中得出一些有用的结论.前面我们已经知道,当 $k_2 \gg k_1$ 时,利用稳态近似可得

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

即A消耗的速率与P生成的速率相等.这表明反应的速率大体上由第一步的速率决定.

Hint.

认识到在稳态近似后 $A \rightarrow I$ 和 $I \rightarrow P$ 的速率相同是十分重要的:与A相比,I的浓度是如此之低,以至于尽管 $k_2 \gg k_1$,这两步反应的速率仍然几乎相同.

因此,通常所说的“第一步慢,第二步快,所以第一步是决速步”是有问题的.实际上是两个反应速率相同,而速率常数有差别.

而当 $k_1 \gg k_2$ 时,在相当短的一段时间内,A就被消耗完全,而体系中仍然剩余大量的I.此时,就可以视作I向P转化的反应.因此,此时反应的速率大体上由第二步的速率决定.

Definition 7C.2.3 速率控制步骤

连续反应中最慢的步骤称为反应的速率控制步骤(又称为决速步).通常而言,反应的速率由决速步的速率决定.

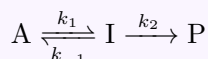
这便是我们避免繁杂的微分方程而得出的第二个经验结论.这里的最慢并非实际速率,而是被速率常数所决定的.

平衡态假设

现在,让我们考虑一个稍加复杂些的体系,即反应物A与中间体I之间存在不可忽略的平衡.

Derivation.

考虑连续反应



我们假定系统仍然满足稳态近似的条件,即 $k_1 \gg k_2$.这样就有

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[I] = 0$$

于是

$$[\text{I}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\text{A}]$$

如果逆反应的速率常数远小于第二步反应,这就是前面提到的稳态近似.而如果这一关系恰好相反,即 $k_{-1} \gg k_2$,就有

$$[\text{I}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{A}]$$

我们知道第一步平衡时 $k_{-1}[\text{I}] = k_1[\text{A}]$,即 $K_1 = \frac{[\text{I}]}{[\text{A}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$,这恰好是第一步反应处于平衡时需要满足的关系式.

这和我们做的近似是一致的,即达成平衡的速率相对于I被消耗的速率总是很快,以至于在反应进行的大部分时间里我们都可以认为A与I处于平衡中.这样,反应的速率方程即为

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{I}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{A}] = K_1 k_2[\text{A}]$$

Theorem 7C.2.4 平衡态假设

在速率控制步骤前的对峙反应可以近似地认为处于平衡态.

大部分时候,用到平衡态假设的步骤都会特意标注反应是**快速平衡**,或者只有平衡常数 K 而没有正逆反应的速率常数.在不能明确判断平衡的正逆反应的速率时,需要谨慎使用平衡态假设.

平衡态假设事实上是稳态近似的进一步推论.如果中间体的转化和前一步平衡的速率常数差别不大,那么我们仍有 $[\text{I}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\text{A}]$ 这一关系,其中的每一项都不能忽略.

7D 反应机理示例

在这一节中,我们将综合运用你的数学与化学知识来推导各种反应的速率方程,并加深你对7C中学习的理论知识的印象与实用的技巧.

Hint.

需要说明的是,一般我们给出的复杂反应的反应机理中的各步骤都是基元反应.因此你可以大胆地将基元反应的性质与速率方程应用于它们.

7D.1 链反应动力学

链反应的基本概念

在化学动力学中有一类特殊的反应,只需用热,光或辐射等方法使反应引发,体系就能通过活性组分(通常是自由基或原子)相继发生一系列的连续反应,像链条一样自动地发展下去.

Definition 7D.1.1 链反应

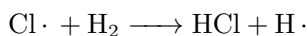
链反应(又称**连锁反应**),是指反应的产物或副产物又可作为其他反应的原料,从而使反应反复发生.在化学中,链反应通常在光,热,辐射或引发剂作用下,反应中交替产生活性中间体(如自由原子或自由基),从而使反应一直进行下去.

按照活性物质数量的变化,链反应主要有三个过程.

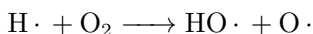
Definition 7D.1.2 链反应的过程

在链反应中,产生活性中间体的过程称为**链引发**,活性中间体与反应物分子反复作用生成产物的过程称为**链增长**或**链传递**,活性中间体最后湮灭的过程称为**链终止**.

一般的链增长过程中,一个活性中间体产生一个新的活性中间体.例如 $\text{Cl}\cdot$ 与 H_2 的反应:



不过,在部分链增长过程中,一个活性中间体也可能产生数个活性中间体.例如 $\text{H}\cdot$ 与 O_2 的反应:



据此,我们可以按照链增长的性质对链反应进行分类.

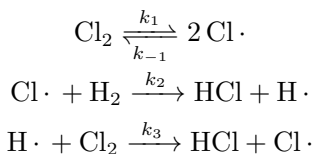
Definition 7D.1.3 直链反应与支链反应

一个活性中间体只能产生一个新的活性中间体的反应称为**直链反应**,可以产生两个或多个新的活性中间体的反应称为**支链反应**.

我们将在接下来对这些链反应的速率方程进行详细地讨论。

简单直链反应——H₂与卤素单质的自由基反应

对中间体与总反应速率的研究表明,H₂与X₂(其中X = Cl, Br)在光照或加热下的化合反应的机理是不同的.我们先从最简单的H₂与Cl₂的反应开始.H₂与Cl₂通过自由基反应生成HCl的反应机理如下.



由于产物HCl十分稳定,因此忽略后两个反应的逆反应.现在我们来推导该体系的反应速率方程.

Derivation.

体系中的不稳定中间体为H·与Cl·,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[\text{H} \cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cl} \cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl} \cdot]^2 - k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl} \cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{Cl} \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2] \quad (4)$$

由(1)可得

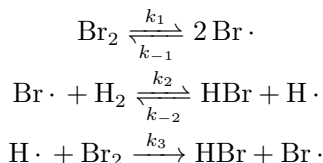
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 2k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] \quad (5)$$

将(4)代入(5)可得

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

因此反应对H₂为一级,对Cl₂为二分之一级.

而H₂与Br₂的反应就略微复杂一些.两者通过自由基反应生成HBr的反应机理如下.



由于HBr相对不那么稳定,并且H·的能量很高,因此相比HCl需要额外考虑HBr与H·的反应.

Derivation.

体系中的不稳定中间体为 $\text{H}\cdot$ 与 $\text{Br}\cdot$,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2 - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{Br}_2] \quad (4)$$

将(4)代入(1)可得

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \quad (5)$$

将(4)(5)代入 $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ 可得

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}\cdot] = \frac{2k_2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad (6)$$

令 $k_a = 2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$, $k_b = \frac{k_{-2}}{k_2}$,就有

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]} \quad (7)$$

这就是我们在7A.2中给出的速率方程.

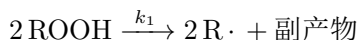
而 H_2 与 F_2 或 I_2 的反应则比较复杂,我们在这里就不叙述了.如果你感兴趣,可以自行查阅相关资料.

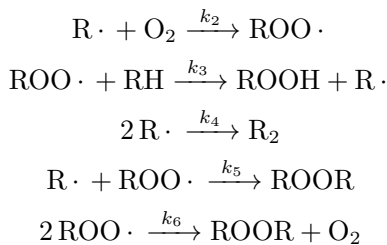
复杂直链反应——自由基氧化

脂类物质的氧化是油脂保存过程中广泛存在的问题.如果反应物记作 RH ,那么总反应方程式如下.



产生的过氧化物 ROOH 可以进一步催化体系中其余 RH 被 O_2 氧化.反应的机理如下.





实验表明有近似关系 $4k_4k_6 = k_5^2$. 现在我们来考察这一自催化体系的速率方程(以 O_2 的消耗速率计). 如果同时考虑三种链终止的方式, 那么这对我们来说有些复杂, 因此我们先从简单的情形入手.

Case I. O_2 浓度较低.

Derivation.

这时, 体系中主要存在的自由基为 $\text{R}\cdot$, 链终止步骤主要为 $2\text{R}\cdot \longrightarrow \text{R}_2$. 对体系中的两种自由基 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 做稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (2)$$

(1) - (2) 可得

$$2k_1[\text{ROOH}]^2 - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{R}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOH}] \quad (4)$$

于是

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOH}][\text{O}_2] \quad (5)$$

此时, 反应对 ROOH 和 O_2 均为一级. 可以看到, 反应的速率随着产物 ROOH 的增加而增加, 因此随着反应进行, 速率会逐渐加快.

Case II. O_2 浓度较高.

Derivation.

这时, 体系中主要存在的自由基为 $\text{ROO}\cdot$, 链终止步骤主要为 $2\text{ROO}\cdot \longrightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$. 对体系中的两种自由基 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 做稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$2k_1[\text{ROOH}]^2 - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{ROO}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{ROOH}] \quad (4)$$

由(2)亦可得

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] + k_6[\text{ROO}\cdot]^2 \quad (5)$$

由于自由基 $\text{ROO}\cdot$ 的浓度很低,链终止的速率远小于链增长的速率,因此可以近似地忽略后一项.于是有

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{ROOH}][\text{RH}] \quad (6)$$

此时,反应对 ROOH 和 RH 均为一级.可以看到,反应的速率同样随着产物 ROOH 的增加而增加,因此随着反应进行,速率会逐渐加快.

在前面两种情况的推导过程中,我们都由稳态近似得出了一个重要的结论.

Theorem 7D.1.4 直链反应的性质

一般而言,如果对反应采取稳态近似处理,那么直链反应中链引发和链终止的速率相等.

这是因为我们总是假设体系内所有自由基的浓度随时间变化都不大,因而自由基的总浓度可以近似看作不变.对于直链反应而言,链转移不改变自由基数目,只有链引发和链终止可以改变,因而这两个反应的速率近似相同.

Case III. 一般情形.

Derivation.

我们仍然对 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = k_4[\text{R}\cdot]^2 + k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] + k_6[\text{ROO}\cdot]^2 \quad (3)$$

这也与7D.1.4的结论符合.

体系内的变量仍然太多,因此我们需要进一步做一些合理的近似.考虑到链引发和链终止的

速率应当远小于链转移的速率,于是对于(1)或(2)有

$$k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] \quad (4)$$

即

$$[\text{ROO}\cdot] = \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}[\text{R}\cdot] \quad (5)$$

将(5)代入(3)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left(k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}k_5 + \left(\frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (6)$$

我们迫切地希望大括号内也是完全平方式,这样就可以将两边开方以极大地化简.考虑该式的形式,将 $k_5 = 2\sqrt{k_4k_6}$ 代入(6)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left(k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}2\sqrt{k_4k_6} + \left(\frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (7)$$

这恰好可以改写为完全平方式,即

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left(\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6} \right)^2 [\text{R}\cdot]^2 \quad (8)$$

开方后整理可得

$$[\text{R}\cdot] = \frac{\sqrt{k_1}[\text{ROOH}]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (9)$$

于是消耗 O_2 的速率

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = \frac{\sqrt{k_1}k_2[\text{ROOH}][\text{RH}][\text{O}_2]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (10)$$

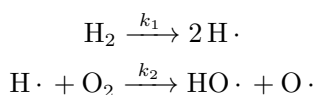
令 $k = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$, $\lambda = \frac{k_2}{k_3}\sqrt{\frac{k_4}{k_6}}$,就有

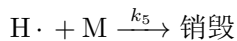
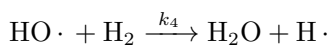
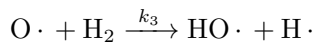
$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{ROOH}] \frac{[\text{O}_2][\text{RH}]}{[\text{O}_2] + \lambda[\text{RH}]} \quad (11)$$

这也与实验测得的速率方程相符合.

支链反应—— H_2 与 O_2 的自由基反应

我们知道,一定浓度的 H_2 与 O_2 混合后点燃,有时可以稳定地燃烧,有时则会发生剧烈的爆炸.两者的反应通过支链反应进行,其机理可以表述如下.





销毁主要是自由基与撞击器壁M所致.反应中, $\text{O}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 可以作为不稳定中间体,而 $\text{H}\cdot$ 的浓度则随着反应条件不同而有着不同的变化趋势.据此,我们来推导不同条件时反应的速率方程.

Derivation.

对 $\text{O}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{O}\cdot]}{dt} = k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2] - k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2] = 0 \quad (2)$$

于是分别可得

$$[\text{O}\cdot] = \frac{k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]} \quad (3)$$

$$[\text{HO}\cdot] = \frac{k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2]}{k_4[\text{H}_2]} = \frac{2k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2]}{k_4[\text{H}_2]} \quad (4)$$

于是可以写出 $\text{H}\cdot$ 的生成速率,即

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} &= 2k_1[\text{H}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O}\cdot][\text{H}_2] + k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2] - k_5[\text{H}\cdot] - k_6[\text{H}\cdot][\text{O}_2] \\ &= 2k_1[\text{H}_2] + 2k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] - k_5[\text{H}\cdot] - k_6[\text{H}\cdot][\text{O}_2] \\ &= 2k_1[\text{H}_2] + (2k_2[\text{O}_2] - k_5 - k_6[\text{O}_2])[\text{H}\cdot] \end{aligned} \quad (5)$$

可以看到, $[\text{H}\cdot]$ 前的项各有正负.不难理解,正项代表 $\text{H}\cdot$ 增多的支链增长反应,负项代表 $\text{H}\cdot$ 减少的链终止反应.

令 $v_i = 2k_1[\text{H}_2]$ 为链引发速率, $k_b = 2k_2[\text{O}_2]$ 为支链化速率常数, $k_t = k_5 + k_6[\text{O}_2]$ 为链终止速率常数,则有

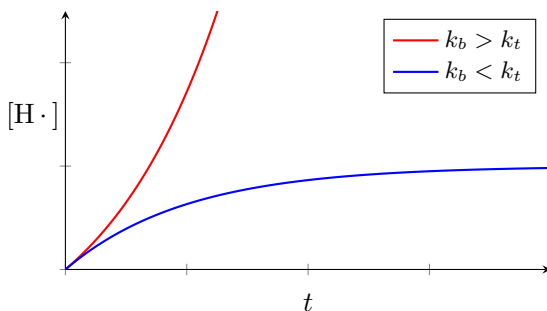
$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = v_i + (k_b - k_t)[\text{H}\cdot] \quad (6)$$

在反应的初始阶段, H_2 与 O_2 的浓度变化都不大,可以将 v_i , k_b 和 k_t 都视作常数.对(6)移项积分可得

$$[\text{H}\cdot] = \frac{v_i}{k_b - k_t} (e^{(k_b - k_t)t} - 1) \quad (7)$$

这就是反应初期 $[\text{H}\cdot]$ 与时间 t 的关系.

显然,上面的(7)式会由于 $k_b - k_t$ 的大小显现出不同的关系.我们将图像绘制如下.



可以看到,当 $k_b > k_t$ 时, $H\cdot$ 的浓度随时间指数增长,反应将在很短的时间发生,最终表现为爆炸.当 $k_b < k_t$ 时, $H\cdot$ 的浓度随着时间增长趋于平稳,反应的速率为一常数,最终表现为稳定燃烧.

7D.2 聚合反应动力学

聚合反应是把低分子量的单体转化成高分子量的聚合物的过程,聚合物具有低分子量单体所不具备的可塑性等重要性能,可广泛地用作塑料,纤维,橡胶,涂料,黏合剂等用途.聚合物是由一种以上的结构单元(单体)构成的,由单体经重复反应合成的高分子化合物.

聚合反应最特殊的一点在于,我们一般不以产物浓度衡量反应进行的状况,转而对聚合度这一概念.

Definition 7D.2.1 聚合度

聚合度即每个聚合物分子中留存的单体的平均数目,记作 DP .

根据机理的不同,我们可以将聚合反应分为如下两类.

Definition 7D.2.2 逐步聚合与链聚合

逐步聚合是指带有两个或多个官能团的单体相互反应,逐步生成二聚体,三聚体,寡聚物以最终形成高分子聚合物的聚合反应.缩聚反应一般通过逐步聚合进行.

链聚合是指中间体与单体反应,每次增长一个长度的聚合反应.加聚反应一般通过链聚合进行,这其中最典型的是自由基链聚合.

我们先来考虑逐步聚合的速率方程.为了简便考虑,假定只有一种单体参与逐步聚合.不妨假定是羟基羧酸 $HO-R-COOH$ 发生缩聚反应.我们现在来推导这一聚合反应的速率方程.

Derivation.

直接考虑聚合过程显然有些麻烦,因为任意长度的两条链都有可能发生反应形成一条新的链.但有一点是可以确定的,即每一次反应都会使得 $-OH$ 和 $COOH$ 减少一个.因此,我们可以考

虑用 $-\text{COOH}$ 官能团(记作A)的浓度衡量反应的进度.

一般的酯化反应对于醇和羧酸均为一级,即

$$v = k[\text{R}_1\text{OH}][\text{R}_2\text{COOH}]$$

对于 $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ 而言,每个分子(以及聚合形成的链)都有一个 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$,因此有

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

这是一个典型的二级反应,由**7B.1.5**可知它的积分速率方程

$$[\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{1 + k[\text{A}]_0 t}$$

由于每个聚合物分子都仅在端基含有一个 $-\text{COOH}$,因此聚合物的平均链长与 $-\text{COOH}$ 的数目的乘积应当是定值.反应开始时体系中均为单体,聚合度为1.于是就有

$$DP \cdot [\text{A}] = [\text{A}]_0$$

于是

$$DP = \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = 1 + k[\text{A}]_0 t$$

可见聚合度随着时间线性增长.

我们也可以使用尚未参与反应的A的比例 p 衡量聚合反应进行的程度.这样就有

$$p = \frac{[\text{A}]_0 - [\text{A}]}{[\text{A}]_0} = \frac{k[\text{A}]_0 t}{1 + k[\text{A}]_0 t}$$

以及

$$DP = \frac{1}{1 - p}$$

这样,我们就知道在这样的简单逐步聚合中,聚合度随时间线性增长这一事实.如果你对更加复杂的体系(例如有多种反应物)感兴趣,也可以用相似的步骤推导它们的速率方程.

我们在前面还给出了聚合度 DP 与反应程度 p 的关系,即 $D = \frac{1}{1 - p}$.Carothers于1935年提出了在各种体系中 DP 与 p 的关系.

Theorem 7D.2.3 Carothers方程

逐步聚合中,两种等物质的量的单体形成完全线性的聚合物(或者一种单体自身聚合)时,聚合度 DP 与反应程度 p 满足

$$DP = \frac{1}{1 - p}$$

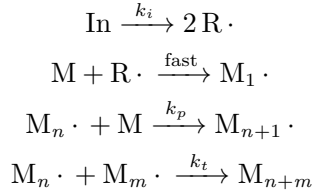
如果一种单体相对过量,则有

$$DP = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

其中 r 是较少量单体和较多单体的基团比或物质的量之比.

你可以自行推导上述结论.

现在,我们来考虑另一种聚合机理——链聚合.它的过程与我们在7D.1中提到的直链反应十分相似,我们假定引发剂为 In ,聚合单体为 M ,则反应机理可以表述如下.



引发剂形成的自由基 $\text{R}\cdot$ 由于其高活性,容易在与 M 反应之前就发生分解.因此,我们设参与第二个反应的 $\text{R}\cdot$ 的比例为 f .同时,为了简化体系,我们在链终止中只考虑偶联终止.现在我们来推导体系的速率方程.

Derivation.

我们记 $\text{M}\cdot$ 为体系中任意长度的聚合物中间体(这是推导过程中最重要的一步,由于不同长度的中间体在动力学上并无显著不同,因此我们可以将它们视同一种物质).

引发过程的决速步为引发剂 In 的裂解;链增长步骤不改变 $\text{M}\cdot$ 的总浓度.因此,对 $\text{M}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{M}\cdot]}{dt} = 2fk_i[\text{In}] - 2k_t[\text{M}\cdot]^2$$

从而

$$[\text{M}\cdot] = \sqrt{\frac{fk_i[\text{In}]}{k_t}}$$

M 主要在链增长过程中被消耗,于是其消耗速率

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}\cdot][\text{M}] = k_p\sqrt{\frac{fk_i}{k_t}}[\text{M}][\text{In}]^{\frac{1}{2}}$$

现在考虑聚合物的链长.我们先不考虑终止方式,仅考虑引发与增长过程.显然,在链增长时被消耗的 M 的数目与用于引发的 $\text{R}\cdot$ 的数目之比就是每个链在终止之前的平均长度.我们把它记为动力学链长 λ ,即有

$$\lambda = \frac{n(\text{消耗的M})}{n(\text{用于引发的R}\cdot)} = \frac{v(\text{链增长})}{v(\text{链引发})} = \frac{v(\text{链增长})}{v(\text{链终止})} = \frac{k_p[\text{M}\cdot][\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot]^2} = \frac{k_p[\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot]}$$

代入 $[\text{M}\cdot]$ 的表达式即有

$$\lambda = \frac{k_p}{2\sqrt{fk_i k_t}}[\text{M}][\text{In}]^{-\frac{1}{2}}$$

由于这里的终止方式是偶联终止,因此产物事实上由两条链构成.于是聚合度

$$DP = 2\lambda = \frac{k_p}{\sqrt{fk_i k_t}}[M][In]^{-\frac{1}{2}}$$

这就是链聚合的聚合度的表达式.对于不同的引发剂和终止方式,上式略有不同,但整体上的推导方式是相似的.

从上式也可以看出,单体M的浓度越高,引发剂In的浓度越低,聚合度越大.

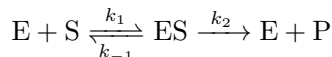
7D.3 酶促反应动力学

迄今为止,我们还没有系统地讨论有催化剂参与时反应的动力学特征.尽管在前面,我们已经讨论了一类自催化反应,但大多数时候催化剂都是额外加入的,在总反应中不会被消耗的物质.

我们在本节要讨论的催化剂,酶,就是一种高效专一的生物均相催化剂.关于酶的基本概念与特性,你可以查阅生物化学书.我们在这里主要关注酶催化的反应,即酶促反应的动力学特性.

简单酶促反应与米氏方程

最简单的酶催化反应的机理可由以下基元反应描述.



其中E即参与催化的酶,S为底物(即反应物),ES为酶-底物复合中间体,P为产物.我们现在来推导该反应的速率方程.

Derivation.

对中间体ES做稳态近似可得

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

于是有

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

根据催化剂的物料守恒可得

$$[E] + [ES] = [E]_0$$

于是

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2}} \quad [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

于是反应的速率即为

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

为了简化上式,我们不妨定义 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$,这样就有

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

同理,最后可以得出

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

如果底物S大大过量,那么就有 $\frac{K_M}{[S]} \sim 0$,于是

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}} \approx k_2[E]_0$$

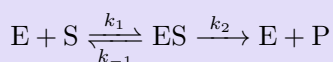
这就是酶的总浓度一定时反应的最大速率,记作 v_{\max} .如此,速率方程亦可以写作

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

这就是Leonor Michaelis和Maud Menten提出的米氏方程.

Theorem 7D.3.1 米氏方程

对于符合

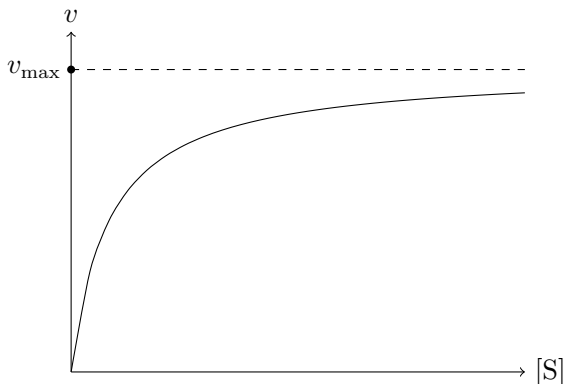


机理的酶促反应,其速率方程为

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

其中米氏常数 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, $v_{\max} = k_2[E]_0$,是该反应在酶的总浓度 $[E]_0$ 一定时能达到的最大速率.

以下是 v 对 $[S]$ 作图的结果.可以看出,当 $[S] \ll K_M$ 时近似地有 $v = \frac{v_{\max}}{K_M}[S]$,反应对S为准一级.当 $[S] \gg K_M$ 时,反应速率趋近于 v_{\max} ,反应对 $[S]$ 为准零级.



反应速率常数 k_1, k_{-1}, k_2 是较难直接获取的,但米氏方程为我们提供了线性回归测定它们的方式.将米氏方程变形可得

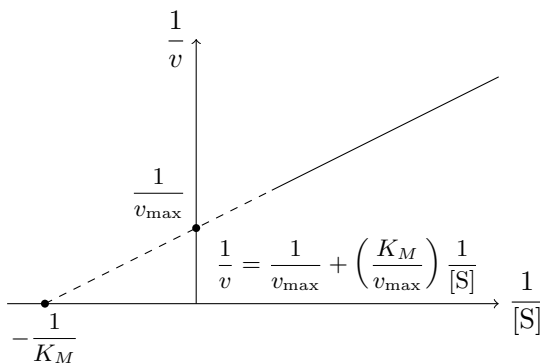
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]}$$

可以看到, $\frac{1}{v}$ 与 $\frac{1}{[S]}$ 成一次函数关系.测定S在不同起始浓度 $[S]_0$ 及其对应的速率 v_0 ,就可以通过线性回归的方式求出斜率 $\frac{K_M}{v_{\max}}$ 和截距⁵ $\frac{1}{v_{\max}}$.这种方式就是**Lineweaver-Burk作图法**⁶.

Theorem 7D.3.2 Lineweaver-Burk作图法

在符合米氏方程的酶促反应中,反应速率的倒数 $\frac{1}{v}$ 和底物浓度 $\frac{1}{[S]}$ 成一次函数关系,根据实验数据作图就可以求得米氏常数 K_M .因此,这一方法也被称作**双倒数法**.

下面是由Lineweaver-Burk作图法给出**7D.3.1**的图像.



通过 x 轴截距和 y 轴截距就能计算出 v_{\max} 和 K_M .不过,这一方法仍不能给出 k_1 和 k_{-1} 的具体值.我们需要更复杂的手段进行测量,这里就不再赘述.

Lineweaver-Burk作图法仍然存在一些缺陷.只有当 $[S]$ 相当小时,我们才能获取远离 y 轴的数据点.对于一般浓度的S,对应的数据大多靠近 y 轴,较为密集,在线性回归时容易引起误差.因此,可

⁵如无特别说明,截距一般指 y 轴截距.

⁶分别译作“莱恩威弗-伯克作图法”,“哈尼斯-伍尔夫作图法”和“伊迪-霍夫斯蒂作图法”.

以对作图的直线表达式两端同乘[S],即有

$$\frac{[S]}{v} = \frac{[S]}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}}$$

通过 $\frac{[S]}{v}$ 对[S]作图,得到斜率为 $\frac{1}{v_{\max}}$,截距为 $\frac{K_M}{v_{\max}}$ 的直线.这就是**Hanes-Woolf**作图法⁶.

当然,你还可以对**7D.3.1**变形得到

$$\frac{v}{[S]} = \frac{v_{\max}}{K_M} - \frac{v}{K_M}$$

通过 $\frac{v}{[S]}$ 对v作图,得到斜率为 $-\frac{1}{K_M}$,截距为 $\frac{v_{\max}}{K_M}$ 的直线.这就是**Eadie-Hofstee**作图法⁶.

竞争性抑制剂和非竞争性抑制剂

酶对反应体系是敏感的.一些物质可以与酶发生反应,进而降低其活性或使其完全失效.这就是**抑制剂**.

Definition 7D.3.3 抑制剂

酶抑制剂是一类特异性作用于或影响酶的活性中心或必需基团,导致酶活性下降或丧失,进而降低酶促反应速率的物质.

按照抑制剂作用的机理不同,酶抑制剂可以简单地被分为如下两类.

Definition 7D.3.4 抑制剂的分类

竞争性抑制剂在结构上通常与底物相似.它和底物不能同时与酶结合,通常是由于它和底物对酶的同一活性位点都具有亲和力,故底物和抑制剂竞争结合该位点,从而使得反应减缓.

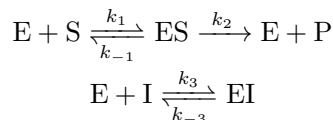
非竞争性抑制剂通常与酶的非活性部位结合,改变酶的结构,从而降低酶的活性,但不影响酶与底物结合.

反竞争性抑制剂仅与酶-底物复合物结合,导致其不能正常发生分解而生成产物.

复合抑制剂可以与酶或酶-底物复合物结合,使得反应的速率减缓.

以上四种抑制剂的结合都是可逆的.**不可逆抑制剂**通过与酶形成共价键,彻底改变其性质,从而使得反应减缓,并且这一作用是不可逆的.

我们现在来推导竞争性抑制剂存在下反应的速率方程.这一反应的机理可以表述如下.



Derivation.

对ES稳态近似,可知仍然满足米氏方程给出的关系

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

另一方面,对EI稳态近似可得

$$\frac{d[\text{EI}]}{dt} = k_3[\text{E}][\text{I}] - k_{-3}[\text{EI}] = 0$$

令 $K_I = \frac{k_{-3}}{k_3}$ 为抑制反应的平衡常数的倒数,则有

$$[\text{EI}] = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_I}$$

由E的物料守恒有

$$\left(1 + \frac{[\text{S}]}{K_M} + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) [\text{E}] = [\text{E}]_0$$

于是反应的速率即为

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2[\text{E}][\text{S}]}{K_M} = \frac{k_2[\text{S}]}{K_M} \cdot \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{[\text{S}]}{K_M} + \frac{[\text{I}]}{K_I}} = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{[\text{S}] + \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) K_M}$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

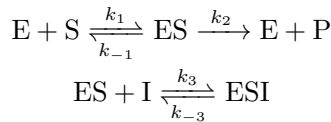
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) \frac{1}{[\text{S}]}$$

令 $\alpha = 1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}$, 则上式可以写作

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[\text{S}]}$$

可见竞争性抑制剂不改变直线的截距,只改变直线的斜率.如果令 $\alpha K_M = K_{M,\text{obs}}$ 为表观米氏常数,就可以知道竞争性抑制剂只改变 $K_{M,\text{obs}}$, 不改变 v_{\max} .

反竞争性抑制剂的机理与竞争性抑制剂有些相似,可以表述如下.



我们现在来推导该反应的速率方程.

Derivation.

综合前面的推导,我们可以容易地得出

$$[E] = \frac{K_M}{[S]} [ES] \quad [ESI] = \frac{[I]}{K_I} [ES]$$

其中同样地有 $K_I = \frac{k_{-3}}{k_3}$. 于是反应的速率为

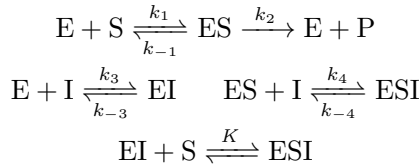
$$v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_I} + \frac{K_M}{[S]}}$$

令 $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I}$. 我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

可见反竞争性抑制剂只改变直线的截距,不改变直线的斜率.它同步地影响 $K_{M,\text{obs}}$ 与 v_{\max} .

非竞争性抑制剂的作用原理则稍复杂一些,它的机理可以表述如下.



由于体系中的E,ES,EI和ESI处于快速平衡中,因此最后一个反应的平衡常数 K 可以由前面的速率常数求出,不是一个独立的量.我们现在来推导该反应的速率方程.

Derivation.

仍然有

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

同样地,令 $K_1 = \frac{k_{-3}}{k_3}$, $K_2 = \frac{k_{-4}}{k_4}$ 分别为两个抑制反应的平衡常数的倒数,根据平衡态假设有

$$[EI] = \frac{[E][I]}{K_1} \quad [ESI] = \frac{[ES][I]}{K_2}$$

根据催化剂的物料守恒可得

$$\left[\left(1 + \frac{[I]}{K_1} \right) \frac{K_M}{[S]} + 1 + \frac{[I]}{K_2} \right] [ES] = [E]_0$$

于是反应的速率为

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_2} + \left(1 + \frac{[I]}{K_1} \right) \frac{K_M}{[S]}}$$

一般情况下,抑制剂I由于结合的位点与活性位点无关,因此I与E和ES的结合能力应当相同,即 $K_1 = K_2$.令 $K_1 = K_1 = K_2$,再令 $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_1}$,就有

$$v = \frac{k_2[E]_0}{\alpha \left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)}$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

如果令 $v'_{\max} = \frac{v_{\max}}{\alpha}$,就有

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v'_{\max}} + \frac{K_M}{v'_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

可见非竞争性抑制剂不改变直线的 x 轴截距,即不改变 K_M ,而只改变 v_{\max} .

我们将这些抑制剂的作用总结如下.

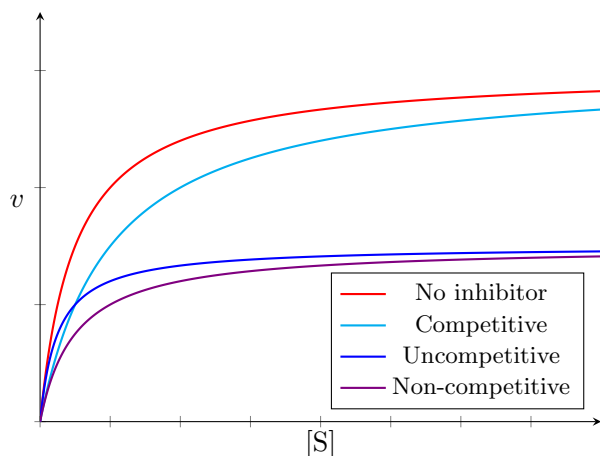
Theorem 7D.3.5 抑制剂的作用

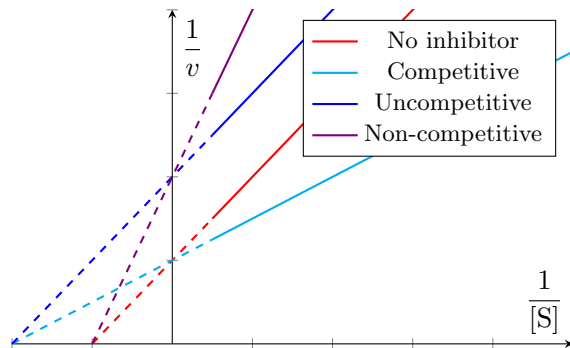
竞争性抑制剂使得 $K_{M,\text{obs}}$ 减小,但不改变 v_{\max} .

反竞争性抑制剂使得 $K_{M,\text{obs}}$ 和 v_{\max} 都减小,但不改变 $\frac{K_{M,\text{obs}}}{v_{\max}}$.

非竞争性抑制剂使得 v_{\max} 减小,但不改变 $K_{M,\text{obs}}$.

我们在下面给出加入这几种抑制剂后的图像和对应的Lineweaver-Burk图以供你参考.

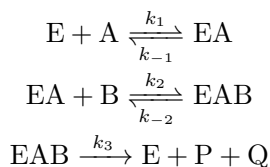




多底物酶促反应——单置换反应与双置换反应

实际情况中超过60%的酶促反应都涉及两个及以上的底物.对双底物酶促反应的研究表明有以下几种机理.

如果两种底物A和B需要按照顺序与E结合,然后生成产物,那么这样的机理被称为**单置换反应**.我们可以将机理表述如下.



现在我们来推导单置换反应的速率方程.

Derivation.

仿照米氏方程的推导方式,对EA和EAB稳态近似可得

$$\frac{d[\text{EA}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{A}] - k_{-1}[\text{EA}] - k_2[\text{EA}][\text{B}] + k_{-2}[\text{EAB}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{EAB}]}{dt} = k_2[\text{EA}][\text{B}] - k_{-2}[\text{EAB}] - k_3[\text{EAB}] = 0 \quad (2)$$

不妨令 $K_{M,B} = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}$ 为该反应对B的米氏常数.由(2)可得

$$[\text{EAB}] = \frac{k_2[\text{B}]}{k_{-2} + k_3} [\text{EA}] = \frac{[\text{B}]}{K_{M,B}} [\text{EA}] \quad (3)$$

由(1)和(3)可得

$$\begin{aligned} [\text{E}] &= \frac{(k_{-1} + k_2[\text{B}]) [\text{EA}] - k_{-2}[\text{EAB}]}{k_1[\text{A}]} \\ &= \frac{k_{-1} + k_2[\text{B}] - \frac{k_{-2}[\text{B}]}{K_{M,B}}}{k_1[\text{A}]} [\text{EA}] \\ &= \frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [\text{B}]}{k_1[\text{A}]} [\text{EA}] \end{aligned} \quad (4)$$

这里由中间量[E]统一变量可以降低计算的难度。

这样,由(3)和(4),以及E的物料守恒[E] + [EA] + [EAB] = [E]₀可得

$$[EA] = \frac{[E]}{[E] + [EA] + [EAB]} [E]_0 = \frac{1}{\frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [B]}{k_1 [A]} + 1 + \frac{[B]}{K_{M,B}}} [E]_0 \quad (5)$$

于是反应的速率即为

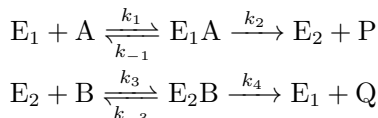
$$\begin{aligned} v &= \frac{d[P]}{dt} = k_3 [EAB] = \frac{k_2 k_3 [B]}{k_{-2} + k_3} [EA] \\ &= \frac{1}{\frac{K_{M,B}}{k_3 [B]}} \cdot \frac{[E]_0}{\frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [B]}{k_1 [A]} + 1 + \frac{[B]}{K_{M,B}}} \\ &= \frac{[E]_0}{\left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right) + \frac{K_{M,B}}{k_3} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right) \frac{1}{[B]}} \end{aligned} \quad (6)$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对(6)整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{[E]_0} \left[\left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right) + \frac{K_{M,B}}{k_3} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right) \frac{1}{[B]} \right] \quad (7)$$

以 $\frac{1}{v}$ 对 $\frac{1}{[B]}$ 作图,将得到斜率为 $\frac{K_{M,B}}{k_3 [E]_0} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right)$,截距为 $\frac{1}{[E]_0} \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right)$ 的直线.因此,改变[A],直线的斜率和截距将发生变化.这是单置换反应的特征.

如果底物A与酶E₁反应后生成修饰形式的酶E₂,然后与另一种底物B反应生成原先的酶,如此循环往复,那么这样的机理被称为**双置换反应**.我们可以将机理表述如下.



现在我们来推导双置换反应的速率方程.

Derivation.

这一反应由两个相关的米氏反应构成.我们先对E₁A和E₂B稳态近似可得

$$\frac{d[E_1 A]}{dt} = k_1 [E_1] [A] - (k_{-1} + k_2) [E_1 A] = 0 \quad [E_1 A] = \frac{[E_1] [A]}{K_{M,A}} \quad (1)$$

$$\frac{d[E_2 B]}{dt} = k_3 [E_2] [B] - (k_{-3} + k_4) [E_2 B] = 0 \quad [E_2 B] = \frac{[E_2] [B]}{K_{M,B}} \quad (2)$$

其中K_{M,A}和K_{M,B}分别为两步的米氏常数.

体系处于稳态时,E₁和E₂的浓度也应当变化不大(否则就不满足E₁A和E₂B的稳态近似).于是

有

$$\frac{d[E_1]}{dt} = k_4[E_2B] + k_{-1}[E_1A] - k_1[E_1][A] \quad (3)$$

(1) + (3)可得

$$k_4[E_2B] = k_2[E_1A] \quad (4)$$

结合(1)(2)和(4)和物料守恒 $[E_1] + [E_1A] + [E_2] + [E_2B] = [E]_0$ 可得

$$[E_1A] = \frac{[E]_0}{\frac{K_{M,A}}{[A]} + 1 + \frac{k_2}{k_4} \left(\frac{K_{M,B}}{[B]} + 1 \right)} \quad (5)$$

于是反应的速率即为

$$v = k_2[E_1A] = \frac{[E]_0}{\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} + \frac{K_{M,B}}{k_4[B]}} \quad (6)$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对(6)整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{[E]_0} \left[\frac{K_{M,B}}{k_4} \frac{1}{[B]} + \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} \right) \right] \quad (7)$$

以 $\frac{1}{v}$ 对 $\frac{1}{[B]}$ 作图,将得到斜率为 $\frac{K_{M,B}}{k_4[E]_0}$,截距为 $\frac{1}{[E]_0} \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} \right)$ 的一条直线.因此,改变[A],直线的斜率不变而截距变化.这是双置换反应的特征.

7E 温度对反应速率的影响

实验表明,大多数化学反应的速率总是随着温度升高而增加.我们将从理论上对此给出解释,并说明速率常数与温度满足的关系.在本节的最后,我们也将介绍一种测定速率常数的重要办法.

7E.1 Arrhenius方程

Arrhenius研究了许多气相反应的速率,由此揭示了反应的速率常数与温度的关系.

Theorem 7E.1.1 Arrhenius方程

反应速率常数 k 与温度 T 满足

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

其中 A 为指前因子, E_a 为表观活化能.

尽管Arrhenius得出的 A 和 E_a 是完全经验性的,但他还是对此做出了一些合理的解释.他认为,并不是反应分子的每次接触都能发生反应,只有那些能量足够高的分子之间的角度合适的碰撞才能发生反应.这些分子被称为活化分子,而非活化分子变为活化分子所需要的平均能量即为(表观)活化能.由上面的定性解释,以及我们在1B中提到的能量分布公式,我们可以简单地推导Arrhenius方程.

Derivation.

假定能量不低于 E_{\min} 的分子才能发生反应.根据1B.3.3,这样的分子占总体的比例为

$$p = \exp\left(-\frac{E_{\min}}{k_B T}\right)$$

令 $E_a = N_A E_{\min}$.如果活化能 $E_a = 0$,那么每一次碰撞都会发生反应.不妨记此时 $k = A$,这样指前因子 A 就代表每次碰撞都发生反应时对应的速率常数.当 $E_a > 0$ 时,能发生反应的分子数的比例变为 p ,那么就有

$$k = Ap = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

这个推导过程相当粗糙,因而(几乎)只起到定性的作用.

对Arrhenius方程取对数后可得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

如果 A 与 T 无关,就可以通过 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图的方式确定 A 与 E_a .我们将上式对 T 微分可得

$$\left(\frac{d \ln k}{dT}\right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

这可以作为活化能的正式定义.

Definition 7E.1.2 表观活化能

表观活化能 E_a 可以定义为

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT}\right)$$

对于 E_a 不随 T 变化的情形,这就与前面给出的直线等价.而 E_a 随 T 变化则可能暗示着反应机理的改变.

对于复杂反应而言,总的表观活化能可以根据反应的速率方程和各基元反应的表观活化能得出.例如我们在前面提到的 H_2 与 Cl_2 的反应,其速率方程为

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [H_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

因此表观速率常数 $k_{\text{obs}} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$.于是

$$E_{a,\text{obs}} = A_2 \sqrt{\frac{A_1}{A_{-1}}} \left(E_{a,2} + \frac{1}{2} E_{a,1} - \frac{1}{2} E_{a,-1} \right)$$

需要注意的是,两个自由基反应形成分子的活化能几乎为0,因为自由基本来就是活泼的,只要相遇几乎都能发生反应,因此 $E_{a,-1} \approx 0$.这样,上式也可以改写为

$$E_{a,\text{obs}} = A_2 \sqrt{\frac{A_1}{A_{-1}}} \left(E_{a,2} + \frac{1}{2} E_{a,1} \right)$$

Theorem 7E.1.3 自由基偶联反应的表观活化能

两个自由基偶联的反应的表观活化能 E_a 近似为0.

7E.2 过渡态理论

虽然Arrhenius方程的确能够描述温度对反应的影响,可它毕竟是定性的,并没有很好地在微观层面解释反应的机制,也没有合适的理论证明其成立性.为了填补这一空白,Eyring等人提出了过渡态理论,揭示了反应发生的具体过程.

势能面,反应坐标与过渡态

我们设想发生反应的是A与B两个分子.它们的原子分别为 A_1, \dots, A_j 和 B_1, \dots, B_k .显然,这两个分子构成的系统的能量会随着A与B的相对发生变化.我们不妨用函数表示体系的能量,即

$$E = f(A_1, \dots, A_j, B_1, \dots, B_k)$$

这一函数接受所有 $j + k$ 个原子的位置为自变量,并给出总能量⁷ E .在实际应用中,通常也会使用各个原子之间的距离 d ,键角 θ 等参数描述原子的相对位置,并作为 E 的自变量.我们把系统处于某一状态下的位置信息统一为一个元素 S ,这样就有 $E = f(S)$.所有可能的 S 组成了一个集合 X , X 内的任意元素都代表了各个原子的一种位置状态.

Definition 7E.2.1 势能面

势能面即表示某一微观体系的势能和相关参数(通常为原子坐标)之间的函数关系,是势能函数 $E = f(S)$ 的图像.

如果 S 是一维的,这意味着我们可以在二维平面上画出 $E - S$ 图(正如一般的一元函数一样,这是一条曲线).类似地,如果 S 是二维的,就可以在三维空间中画出 $E - S$ 的图像,这则是一片曲面.当 S 的维度更高时,直观上并没有 $E - S$ 图的很好的几何对应,但其数学意义仍然是清晰的.

如果A与B发生了反应生成产物P,那么上面的集合 X 中也应当有元素 S_P ,以对应所有原子组成P的状态. S_P 可以从P的结构直接得到.我们再考虑A和B距离足够远的状态 S_{A+B} 作为反应的起始状态.

现在,我们只需要考虑系统如何由状态 S_{A+B} 变为 S_P 即可.你可以认为A和B都分解为独立的原子之后再组合成P,不过那样的方式太过粗暴,并且显然会消耗不少的能量.A和B会明智地选择一种能量最低的方式变成 P ⁸,即反应发生的真实途径.我们把这一途径称为**反应坐标**.

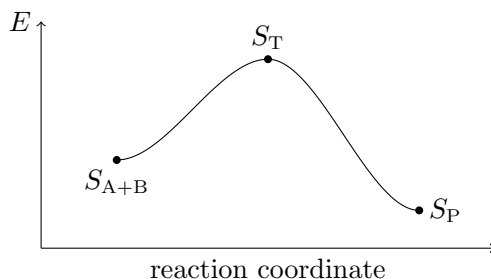
Definition 7E.2.2 反应坐标

反应坐标(reaction coordinate)是由反应物变为产物的过程中系统状态的集合,也对应势能面上连接反应物和产物的最低能量路径.

反应坐标准确地描述了反应进行的过程.例如,对于 $A + B \longrightarrow P$ 这一反应,系统能量与反应坐标可能具有下面的关系.

⁷这里指势能.

⁸如果我们从能量分布的角度考虑此事,就会发现能量更高的途径对应的概率更低,因此过于高能的中间状态事实上出现的概率非常小,因此不纳入考虑中.而系统发生变化的途径最有可能的途径正是能量最低的路径.



这正是我们限制 S 在反应坐标内后得到的势能面的截面.并且,这条曲线的最高点对应的状态 S_T 具有如下的性质.

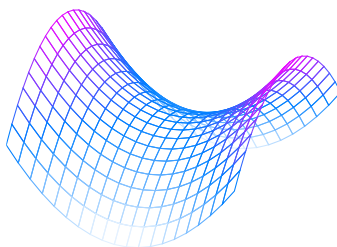
Definition 7E.2.3 过渡态

过渡态是反应坐标中能量的最高点对应的系统状态.

Theorem 7E.2.4 过渡态的数学意义

过渡态是整个势能面的鞍点.在这一点,只有沿着反应坐标的方向变化,势能才会降低,除此之外的任意方向都会使得势能升高.

下图中的中心点就是鞍点的示意.如果我们要从前面这一侧翻越到后面这一侧,那么能量最低的选择就是通过鞍点.



想象一下,你打算翻过一座山.这座山恰好有一个山坳,因此你就决定从那里过去,而不会傻乎乎地先爬到山顶再下山.这个山坳就是上图中的鞍点.

Hint.

作为补充,在数学上,我们通过计算Hessian矩阵判断鞍点,在鞍点处的Hessian矩阵仅有一个负本征值,对应反应坐标方向.这也是计算化学中寻找过渡态的重要依据.

过渡态的物理意义在于它描述了反应物到产物的中间状态,即旧键将断未断,新键将成未成的状态.这一状态也被称作**活化络合物**.这需要与中间体区分.

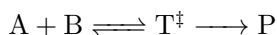
过渡态理论与Eyring方程

我们已经找到了一种十分优秀的描述反应过程的方式,而我们并不打算止步于此.在做出过渡态理论的基本假设后,我们可以给出活化能的更明确的定义,并据此得出过渡态理论中的一个重要公式.

Theorem 7E.2.5 过渡态理论的基本假设

1. 反应物变为产物的过程总是经过势能面上的鞍点,即过渡态.
2. 反应物和过渡态(活化络合物)总是处于准平衡态.
3. 过渡态向产物的转化是不可逆的.
4. 2.和3.的反应也满足质量作用定律.

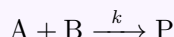
我们也可以将后两点假设表示为下面的过程.



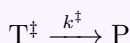
现在我们来推导描述反应速率常数的方程.

Derivation.

考虑实际反应



以及过渡态 T^\ddagger 向产物P的转化反应



根据基本的动力学假设,我们可以得到

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = k^\ddagger[T^\ddagger] \quad (1)$$

于是第一步平衡的平衡常数

$$K = \frac{[T^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k}{k^\ddagger} \quad (2)$$

活化络合物转化为产物的速率常数与活化络合物中的振动有关,这一振动使得活化络合物更类似于产物,从而使得活化络合物沿着反应坐标向产物方向倾斜.我们把振动频率记为 ν .

然而,不是所有振动都可以使得过渡态向产物的方向转化.分子中的其他原子可能并不能够适当地排列以使过渡态转化为产物,或者分子的旋转状态妨碍了过渡态向产物的转变.只有一部分的振动可以使得我们希望的转化发生,因此我们定义传递系数 κ 表示这样的振动的所占的比例.于是就有

$$k^\ddagger = \kappa \nu \quad (3)$$

现在我们来考虑 K .虽然过渡态并不满足统计力学(它的留存时间太短),但我们可以采取统计力学方法证明它与一个真正的平衡常数 K^\ddagger 成比例关系,即

$$K = \left(\frac{k_B T}{h\nu} \right) K^\ddagger \quad (4)$$

由(2)(4)和(5)可得

$$k = K k^\ddagger = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) K^\ddagger \quad (5)$$

而由 K^\ddagger 可以定义活化Gibbs自由能,活化焓和活化熵,即

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (7)$$

这样,我们就得到了Eyring方程.

Theorem 7E.2.6 Eyring方程

基元反应的速率常数 k 满足

$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

其中 κ 为传递系数, ΔG^\ddagger 为活化Gibbs自由能.

我们可以改写Eyring方程得到

$$k = \left[\kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \right] \exp \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right)$$

如果假定 ΔH^\ddagger 不随温度变化,那么对于基元反应,这就是Arrhenius方程的形式,其中

$$A = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad E_a = \Delta H^\ddagger$$

因此,可以认为指前因子 A 主要由活化熵 ΔS^\ddagger 决定,而活化能 E_a 主要由活化焓 ΔH^\ddagger 决定.

过渡态理论比起传统的碰撞理论是对反应过程描述的一大进步.它通过活化络合物模型,成功将分子动力学与宏观反应速率结合,并且为计算化学提供了计算反应速率的理论基础.

Hint.

如果你感到上面的内容模糊不清,并且想详细了解过渡态理论的相关内容,那么笔者建议你阅读《现代物理有机化学》一书的第七章.顺带一提,这本书的所有内容都非常值得你仔细学习.

7E.3 弛豫法测定速率常数

我们在本章的前几节介绍了几种测定速率的简单方法.自然,有更加精密和先进的手段测定反应速率,不过我们并不打算介绍那些复杂的仪器与方法,而是介绍一种重要的,与速率方程密切相关的测定对峙反应速率常数的方法——弛豫法.

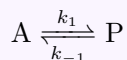
Definition 7E.3.1 弛豫

弛豫是指的是在某一个渐变过程中从某一个状态逐渐地恢复到平衡态的过程.

对于一个处于平衡的化学反应而言,如果改变温度(这通常通过放电,激光等方式进行),那么平衡将发生移动.测定各种物质的浓度随时间的变化,就能获知反应的速率常数.我们从最简单的反应 $A \rightleftharpoons P$ 开始.

Derivation.

系统初始处于平衡态.我们假定改变条件后有



并且最终平衡时A和P的浓度分别为 $[A]_{eq}$ 和 $[P]_{eq}$.这样就有

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1}[P]_{eq}$$

令 $x = [A] - [A]_{eq} = [P]_{eq} - [P]$ 表示反应偏离平衡的程度,就有

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= k_{-1}[P] - k_1[A] \\ &= k_{-1}([P]_{eq} - x) - k_1([A]_{eq} + x) \\ &= -(k_{-1} + k_1)x + k_{-1}[P]_{eq} - k_1[A]_{eq} \\ &= -(k_1 + k_{-1})x \end{aligned}$$

又因为 $\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt}$, 于是有

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})x$$

这是一个一阶微分方程,其解为

$$x = x_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

其中 x_0 即为初始状态的 x (亦即条件改变前后平衡状态时 $[A]$ 或 $[P]$ 之差).我们令弛豫时间 $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$, 就有

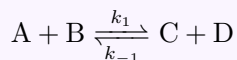
$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

测定 x 依时间的变化关系,得出弛豫时间 τ , 再结合平衡常数 $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 就可以得出 k_1 与 k_{-1} . 这为我们测定对峙反应的正逆反应速率常数提供了一个相当不错的办法.

对于更复杂的体系,处理方法是类似的.我们以 $A + B \rightleftharpoons C + D$ 为例.

Derivation.

系统初始处于平衡态.我们假定改变条件后有



同样地,平衡时有

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

仍令 $x = [A] - [A]_{\text{eq}}$ 为反应偏离平衡的程度,于是有

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[C][D] - k_1[A][B] \\ &= k_{-1}([C]_{\text{eq}} - x)([D]_{\text{eq}} - x) - k_1([A]_{\text{eq}} + x)([B]_{\text{eq}} + x) \\ &= k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} - k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} \\ &\quad - [k_{-1}([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}}) + k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}})]x \\ &\quad + (k_{-1} - k_1)x^2\end{aligned}$$

由于我们的条件改变总是很微小的(否则也无法保证条件的改变在一瞬间内完成),因此 x 对各物质的平衡浓度也是很小的.于是,我们忽略上式的二次项即可得

$$\frac{dx}{dt} = -[k_{-1}([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}}) + k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}})]x$$

这也是一个一阶微分方程.对应的弛豫时间为

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_{-1}([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}})}$$

Theorem 7E.3.2 弛豫法测定速率常数

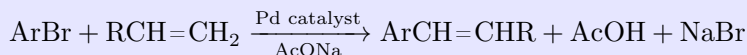
当反应处于平衡时,给系统一个微小的扰动(例如升高温度),测定体系中物质的浓度偏离新的平衡状态的差值 x 随时间 t 的变化,就可以根据前面的推导过程求出正逆反应的速率常数.

Ex7 习题

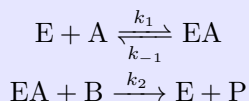
我们将在本章的习题中给出更多的例题以供你巩固动力学知识.

Problem P.7.1

Heck偶联反应为代表的过渡金属催化的偶联反应.这一反应的通式如下.



这一反应的机理可以简化如下.



其中E为Pd催化剂,A为溴代物,B为原料烯烃,P为产物烯烃.

1-1 推导总反应速率 r (以生成产物P的速率记)的表达式.

1-2 记 $[\text{ex}] = [\text{B}]_0 - [\text{A}]_0$ 为两种底物的起始浓度之差, $[\text{E}]_0$ 为催化剂的总浓度.试证明反应速率 r 可以写成如下形式

$$r = a \frac{[\text{ex}][\text{A}] + [\text{A}]^2}{1 + b[\text{A}]} [\text{E}]_0$$

并求出系数 a, b 的表达式.

Solution.

1-1 这事实上不过是米氏方程的变形.我们对EA稳态近似可得

$$\frac{d[\text{EA}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{A}] - k_{-1}[\text{EA}] - k_2[\text{EA}][\text{B}] = 0$$

于是

$$[\text{EA}] = \frac{k_1[\text{E}][\text{A}]}{k_{-1} + k_2[\text{B}]}$$

由物料守恒 $[\text{E}] + [\text{EA}] = [\text{E}]_0$ 可得

$$[\text{EA}] \left(1 + \frac{k_{-1} + k_2[\text{B}]}{k_1[\text{A}]} \right) = [\text{E}]_0$$

于是

$$r = k_2[\text{EA}][\text{B}] = \frac{k_1 k_2 [\text{E}]_0 [\text{A}][\text{B}]}{k_{-1} + k_1[\text{A}] + k_2[\text{B}]}$$

1-2 根据计量数有 $[\text{ex}] = [\text{B}]_0 - [\text{A}]_0 = [\text{B}] - [\text{A}]$.代入第一问的结果可得

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{E}]_0 [\text{A}] ([\text{A}] + [\text{ex}])}{k_{-1} + k_1[\text{A}] + k_2 ([\text{A}] + [\text{ex}])} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]} \cdot \frac{[\text{ex}][\text{A}] + [\text{A}]^2}{1 + \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]} [\text{A}]} [\text{E}]_0$$

于是有

$$a = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]} \quad b = \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]}$$

这样,由于 $[\text{ex}]$ 和 $[\text{E}]_0$ 都是已知的量,我们就可以通过测定 $[\text{A}]$ 得出反应速率 r .

Problem P.7.2

烯烃的硼氢化是有机合成中的常用反应.简单烯烃与 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 或 $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 的反应通常在较低的温度下即可快速完成.9-BBN(9-硼杂双环[3.3.1]壬烷)是一种对烯烃的硼氢化反应具有更好区域选择性的试剂.在非路易斯碱性溶剂中9-BBN主要以二聚体 $(9\text{-BBN})_2$ 的形式存在.

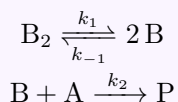
二聚体 $(9\text{-BBN})_2$ 对烯烃的硼氢化通常均经历二聚体生成单体的对峙反应和单体与烯烃加成的单向反应,但其反应速率受到烯烃空间位阻影响,差异显著.例如,在 25°C 条件下,以 CCl_4 为溶剂, $(9\text{-BBN})_2$ 与过量的四取代或单取代烯烃进行的硼氢化反应对于烯烃和 $(9\text{-BBN})_2$ 的反应级数如下表所示.

烯烃	对烯烃的反应级数	对 $(9\text{-BBN})_2$ 的反应级数
2,3-二甲基丁-2-烯	1	$\frac{1}{2}$
1-己烯	0	1

试据此通过合理的近似或假设推导两种烯烃硼氢化的反应速率方程.

Solution.

我们将烯烃记作A,产物记作P,9-BBN记作B.题目中所述的反应机理可以表述如下.



体系中的不稳定中间体为B.我们对B稳态近似可得

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = 2k_1[\text{B}_2] - 2k_{-1}[\text{B}]^2 - k_2[\text{A}][\text{B}] = 0$$

题目中已经明确地说明总反应级数的不同源于烯烃位阻的不同,即影响第二步反应的速率.

如果烯烃A的位阻较大,那么A与B的反应的活化能较大,第二步反应较难,即 k_2 较小.进一步地,如果 $k_2 \ll k_{-1}$,就有 $k_2[\text{A}] \ll k_{-1}[\text{B}]$,进一步化简上述稳态近似就有

$$2k_1[\text{B}_2] = 2k_{-1}[\text{B}]^2$$

于是

$$[\text{B}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\text{B}_2]}$$

于是反应的速率

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [B_2]^{\frac{1}{2}} [A]$$

对烯烃A为一级,对(9-BBN)₂为二分之一级,这就对应A为2,3-二甲基丁-2-烯的情形.

如果烯烃A的位阻较小,那么A与B的反应的活化能较小,第二步反应容易进行,即k₂较大.进一步地,如果k₂ ≫ k₋₁,就有k₂[A] ≫ k₋₁[B],上述稳态近似就有

$$2k_1[B_2] = k_2[A][B]$$

于是反应的速率

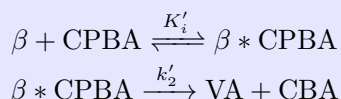
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = 2k_1[B_2]$$

对烯烃A为零级,对(9-BBN)₂为一级,这就对应A为1-己烯的情形.

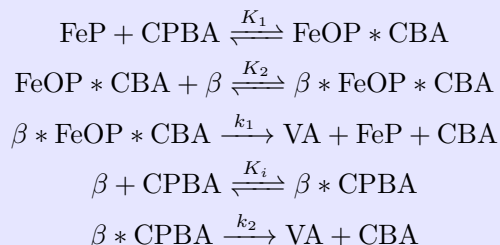
Problem P.7.3

铁卟啉(FeP)是细胞色素(P-450)的活性中心,具有将各种氧供体的氧原子活化并转移至底物的能力.研究人员为模拟活体内的加氧酶催化β-胡萝卜素(β)分解为维生素A(VA)的反应,以FeP为催化剂,间氯过氧化苯甲酸(CPBA)为氧化剂,研究了β-胡萝卜素的分解反应动力学.研究中FeP和CPBA的浓度可视为不变.无论是否存在催化剂FeP,该分解反应对β-胡萝卜素均为一级反应.

实验A.在无FeP的情况下,β-胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸反应体系(β – CPBA)的反应机理1如下(其中β * CPBA为反应中间物,CBA为间氯苯甲酸):



实验B.以FeP为催化剂,β-胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸-铁卟啉反应体系(β – CPBA – FeP)的反应机理2如下(其中FeOP * CBA, β * FeOP * CBA, β * CPBA为反应中间物):



对该体系的实验结果进行曲线拟合,可得以下数据(其中k_{obs}为反应的表现速率常数).

T/K	k_1/s^{-1}	k_2/s^{-1}	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
293.2	4.869×10^{-3}	1.350×10^{-4}	5.865×10^{-4}
301.2	7.731×10^{-3}	2.398×10^{-4}	9.795×10^{-4}

3-1 对 β - CPBA体系,测得

$$k'_{\text{obs}}(293.2 \text{ K}) = 4.795 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad k'_{\text{obs}}(301.2 \text{ K}) = 8.285 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

求反应的表现活化能 $E'_{a,\text{obs}}$.

3-2 根据反应机理2,推导 β * CPBA * FeP体系中 $-\frac{d[\beta]}{dt}$ 与 $[\beta]$ 间关系的速率方程,并给出 k_{obs} 的表达式.

3-3 已知 β * CPBA * FeP体系反应的表现活化能 $E_{\text{obs}} = 47.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和机理2中第三步的活化能 $E_{a,1} = 42.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,计算机理2中第五步的活化能 $E_{a,2}$.

3-4 分别根据以下条件,说明 β - CPBA和 β * CPBA * FeP中哪一个体系的反应更有利.

3-4-1 $E_{a,1}$ 与 $E_{a,2}$ 的结果.

3-4-2 $E_{a,\text{obs}}$ 与 $E'_{a,\text{obs}}$ 的结果.

Solution.

3-1 根据Arrhenius方程有

$$\ln \frac{k'_{\text{obs}}(T_1)}{k'_{\text{obs}}(T_2)} = \frac{E'_{a,\text{obs}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

代入题中数据可得

$$\ln \frac{4.795 \times 10^{-4}}{8.285 \times 10^{-4}} = \frac{E'_{a,\text{obs}}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{293.2 \text{ K}} - \frac{1}{301.2 \text{ K}} \right)$$

解得

$$E_{a,\text{obs}} = 50.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3-2 我们在7D的酶促反应的示例中大多是推导产物的生成速率,而这道题则有些不同.我们要求反应物 β 的消耗速率 $-\frac{d[\beta]}{dt}$.并且,由于题目中已经说明酶FeP的浓度可视为不变,因此我们并不能使用一般的酶的物料守恒求解.

我们遇到的最大的困难在于有关 β 的反应全部出现在快速平衡中,而题目并未给出快速平衡的速率常数,这使得我们无法直接写出 $-\frac{d[\beta]}{dt}$ 的显式表达式.

因此,我们需要采取一些间接的方法.如果我们用另一物质的浓度表示 $[\beta]$,然后将这一表达式对时间 t 求导,即可用这一物质的消耗或生成速率表达 $-\frac{d[\beta]}{dt}$.

由于这一体系的净反应为 $\beta + \text{CPBA} \longrightarrow \text{VA} + \text{CBA}$,因此 β 的物料守恒为

$$[\beta]_0 = [\text{VA}] + [\beta] + [\beta * \text{FeOP} * \text{CBA}] + [\beta * \text{CBA}]$$

直接对此式求导仍然是不可行的,因为后两个中间体的浓度也会随着 $[\beta]$ 的变化而变化.我们需要写出这一关系.根据平衡态假设可知

$$[\beta * \text{FeOP} * \text{CBA}] = K_1 K_2 [\text{FeP}][\text{CPBA}][\beta]$$

$$[\beta * \text{CBA}] = K_i [\text{CPBA}][\beta]$$

代入上述物料守恒可得

$$[\beta]_0 = [\text{VA}] + (1 + K_1 K_2 [\text{FeP}][\text{CPBA}] + K_i [\text{CPBA}]) [\beta]$$

我们将上式对时间 t 求导可得

$$-\frac{d[\beta]}{dt} = \frac{1}{1 + K_1 K_2 [\text{FeP}][\text{CPBA}] + K_i [\text{CPBA}]} \frac{d[\text{VA}]}{dt}$$

又因为

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{VA}]}{dt} &= k_1 [\beta * \text{FeOP} * \text{CBA}] + k_2 [\beta * \text{CBA}] \\ &= (k_1 K_1 K_2 [\text{FeP}][\text{CPBA}] + k_2 K_i [\text{CPBA}]) [\beta] \end{aligned}$$

于是

$$-\frac{d[\beta]}{dt} = \frac{k_1 K_1 K_2 [\text{FeP}][\text{CPBA}] + k_2 K_i [\text{CPBA}]}{1 + K_1 K_2 [\text{FeP}][\text{CPBA}] + K_i [\text{CPBA}]} [\beta]$$

于是

$$k_{\text{obs}} = \frac{(k_1 K_1 K_2 [\text{FeP}] + k_2 K_i) [\text{CPBA}]}{1 + (K_1 K_2 [\text{FeP}] + K_i) [\text{CPBA}]}$$

如果你认为一个 β 可以变成一个VA,从而认为 $-\frac{d[\beta]}{dt} = \frac{d[\text{VA}]}{dt}$,那就大错特错了.这道题最重要的地方就在于中间体的浓度也会随时间而变化,并且其浓度都与 $[\beta]$ 成正比关系,因此需要统一代入.

3-3 这一小问的做法与**3-1**是完全一致的,我们代入数据即可得

$$\ln \frac{1.350 \times 10^{-4}}{2.398 \times 10^{-4}} = \frac{E_{a,2}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{293.2 \text{ K}} - \frac{1}{301.2 \text{ K}} \right)$$

解得

$$E_{a,2} = 52.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

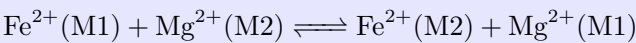
3-4 这一小问要求我们从两个角度分析FeP对 β 氧化为VA的反应是否有利.比较两个不同的反应机理,既可以从具体决速步的活化能判断,也可以从有无催化剂时反应的表现活化能判断.

3-4-1 从反应机理来看,机理1的步骤与机理2的后两步完全相同,这意味着这两个反应的速率常数和活化能相同(我们的计算确实支持这一点).但对于机理2有 $E_{a,1} < E_{a,2}$,这意味着反应可以经过一个活化能更小的步骤进行,因此FeP对这一反应是有利的.

3-4-2 从表现活化能来看有 $E_{a,\text{obs}} < E'_{a,\text{obs}}$,这意味着通过机理2进行的反应的总体的活化能更小,这也可以得出FeP对这一反应是有利的.

Problem P.7.4 岩石变化动力学

斜方辉石 $[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ 是地壳和上地幔的主要组成矿物之一,在其晶体结构中包含有两种不同的硅氧四面体 $(\text{SiO}_3)_2^-$ 链,分别称作A链和B链,基于这两种链的排布而形成了两种结构有差异的八面体空隙M1和M2,二者比例相同. Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 便分布在这些八面体空隙中.由于M1和M2的空隙性质不同,导致 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 对其占据的选择性不同, Fe^{2+} 倾向于占据M2位置.一定条件下,两种离子可以发生不同位置的交换反应:



为简便起见, $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{M2})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ 和 $\text{Mg}^{2+}(\text{M1})$ 分别写作 $\text{Fe}(1)$, $\text{Fe}(2)$, $\text{Mg}(1)$ 和 $\text{Mg}(2)$.上述反应达平衡时,分配系数 K_D 为

$$K_D = \frac{\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)}}{\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}}$$

其中, χ 为各离子占据相应位置的摩尔分数,例如: $\chi_{\text{Fe}(2)}$ 为 Fe^{2+} 离子占据M2位置的摩尔分数,其他同理.

选择某一矿物样品,在873 K下进行处理,利用X射线衍射结合穆斯堡尔谱监测反应进行过程中上述物种占据不同位置情况随时间的变化,数据列入下表中.

编号	t/min	$\chi_{\text{Fe}(1)}$	$\chi_{\text{Mg}(2)}$	$\chi_{\text{Fe}(2)}$	$\chi_{\text{Mg}(1)}$
1	0	0.00450	0.9807	0.0174	0.9769
2	600	0.00420	0.9804	0.0176	0.9771
3	1920	0.00380	0.9801	0.0179	0.9774
4	3720	0.00361	0.9798	0.0183	0.9778
5	6000	0.00335	0.9795	0.0185	0.9780
6	11760	0.00281	0.9790	0.0191	0.9786
7	20300	0.00261	0.9788	0.0193	0.9788
8	29700	0.00233	0.9785	0.0195	0.9790
9	48165	0.00232	0.9785	0.0195	0.9790

- 4-1** 计算分配系数 K_D .(提示:合理判断并选择表中的数据.)
- 4-2** 记上述反应的正,逆反应的速率常数分别为 k_1 和 k_{-1} .假设正,逆反应速率表达形式均与基元反应类似,即反应速率分别与占据相应位置的各离子的摩尔分数 χ 成正比.据此,写出 K_D 与 k_1 和 k_{-1} 的关系式。
- 4-3** 利用上表中起始阶段的数据(采用编号1到4的数据进行处理),计算 k_1 和 k_{-1} 的值.(提示:可将 Mg^{2+} 的摩尔分数视作常数,取0.9780.)

Solution.

4-1 我们需要寻找平衡状态的数据以计算 K_D .观察编号为8和9的数据,可以发现各物种的摩尔分数已经近似地不再变化,即达到平衡状态.选取编号9的数据,可得

$$K_D = \frac{\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)}}{\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}} = \frac{0.9795 \cdot 0.0195}{0.9785 \cdot 0.00232} = 8.41$$

若选取编号8的数据得到 $K_D = 8.44$,亦可.

4-2 平衡时,正逆反应速率相等,即有

$$k_1\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)} = k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}$$

又因为分配系数的定义为

$$K_D = \frac{\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)}}{\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}}$$

结合上述两式可得

$$K_D = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

事实上,这和一般的基元反应的平衡常数与正逆反应速率常数的关系是完全一致的.在本题中,我们只不过不使用浓度,转而使用摩尔分数来表示反应速率.

4-3 为了求出摩尔分数随时间的关系,我们需要求出反应体系的积分速率方程.

首先,体系的微分速率方程为

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = -k_1\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)} + k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}$$

这一方程具有四个变量,难以进行进一步的积分运算,因此我们需要尽量减少和统一变量.为此,首先将 Mg^{2+} 的摩尔分数视作常数(不妨记作 χ_{Mg})后就有

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = -k_1\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}} + k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}} = 0.9780(-k_1\chi_{\text{Fe}(2)} + k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)})$$

随后,在**4-2**中我们知道 k_1 与 k_{-1} 的等量关系.将**4-1**中的 K_D 代入可得

$$k_1 = 8.41k_{-1}$$

将此式代入速率方程可得

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = 0.9780k_{-1}(\chi_{\text{Fe}(1)} - 8.41\chi_{\text{Fe}(2)})$$

现在我们来思考 $\chi_{\text{Fe}(1)}$ 和 $\chi_{\text{Fe}(2)}$ 的关系.体系中的 Fe^{2+} 的总量是守恒的,即有

$$n(\text{Fe}(1)) + n(\text{Fe}(2)) = n_0(\text{Fe}^{2+})$$

我们将两种空隙的数目,以及 Fe^{2+} 占两种空隙的比例代入可得

$$n(\text{M1})\chi_{\text{Fe}(1)} + n(\text{M2})\chi_{\text{Fe}(2)} = n_0(\text{Fe}^{2+})$$

由于题目中给出M1与M2的比例相同,因此有 $n(\text{M1}) = n(\text{M2})$.于是有

$$\chi_{\text{Fe}(1)} + \chi_{\text{Fe}(2)} = \frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{M1})} = 2\chi_{\text{Fe}}$$

我们将 $t = 0$ 时的摩尔分数代入上式可得

$$\chi_{\text{Fe}(1)} + \chi_{\text{Fe}(2)} = 0.0219$$

将这一等量关系代入速率方程以消去 $\chi_{\text{Fe}(1)}$,即可得到

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = k_{-1} (0.1801 - 9.20\chi_{\text{Fe}(2)})$$

现在我们终于得到了一个单变量的微分方程.对其移项积分可得

$$\ln (0.1801 - 9.20\chi_{\text{Fe}(2)}) = -9.20k_{-1}t + C$$

其中 C 为积分常数.右边是关于 t 的一次函数,因此我们可以采取线性回归的方式求出其斜率,进而得出 k_{-1} .令 $y = \ln (0.1801 - 9.20\chi_{\text{Fe}(2)})$, $x = t$,我们将题目中的数据代入并线性回归可得

$$y = -1.42 \times 10^{-4}x - 3.91$$

于是

$$k_{-1} = \frac{-1.42 \times 10^{-4}}{-9.20} \text{ min}^{-1} = 1.54 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

$$k_1 = 8.41 \times 1.54 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} = 1.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

如果采取 $\chi_{\text{Fe}(1)}$ 作为变量,得出的结果可能略有不同,但基本与此差距不大.

这一道题目主要考察消去变量的思想.对于一个有多个变量的微分方程,我们既可以根据实际情况将某些变量近似地看作常量,也可以根据化学反应内在的守恒关系减少变量的数目.在这道题中,这两种方法都需要使用.最终,我们得出了一个简单的常微分方程,采取线性回归即可得出最终的结论.