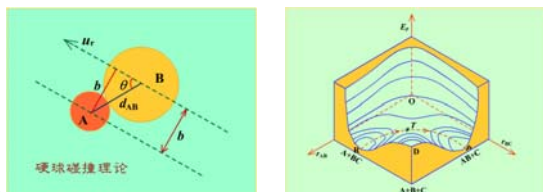


第十二章 化学动力学基础（二）



SodaS.R.

与热力学的经典理论相比，动力学理论发展较迟。先后形成的碰撞理论、过渡态理论都是20世纪后建立起来的，尚有明显不足之处。本章将介绍**简单碰撞理论**、**过渡态理论**、单分子反应理论等基本动力学理论。

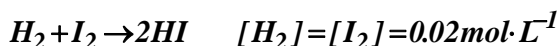
理论的共同点是：首先选定一个**微观模型**，用气体分子运动论（碰撞理论）或量子力学（过渡态理论）的方法，并经过**统计平均**，导出宏观动力学中**速率系数的计算公式**，最后讨论该**理论的成败之处**。

SodaS.R.

12.1 简单碰撞理论(Simple Collision Theory, SCT)P225

一、基本要点：

- 反应物分子可看作_____，无内部结构和相互作用；
- 反应物分子要发生反应的先决条件是_____，但并非所有的碰撞都能发生反应，转化为产物分子。如：



根据理想气体分子运动论，可计算出在700K时，每升每秒的碰撞次数约为 10^{29} 次，而碰撞发生的反应仅为 10^{16} 次。

SodaS.R.

本章基本要求302

- 了解碰撞、过渡态反应速率理论的模型、推导过程中引用的假定、计算 k 的公式及理论的优缺点；会计算一些简单基元反应的 k ，并弄清活化能、阈能和活化焓的不同物理意义及相互关系。
- 了解溶液反应的特点和溶剂对反应的影响，会判断离子强度对反应速率的影响即原盐效应。
- 了解光化学反应的基本定律，光化学反应与热化学反应的区别以及光化学反应的应用领域和前景。
- 了解催化反应特别是酶催化反应的特点、催化剂改变反应速率的本质和常用催化剂的类型。

SodaS.R.

12.1 简单碰撞理论(Simple Collision Theory, SCT)P225

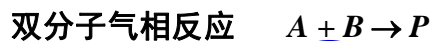
碰撞理论是1918年由**路易斯**建立起来的最常用的反应速率理论之一，它借助于气体分子运动论，把气相中的双分子反应看作是**两个分子激烈碰撞**的结果。

简单碰撞理论（SCT）以硬球碰撞为模型，导出宏观反应速率常数的计算公式，故又称为**硬球碰撞理论** (hard-sphere collision theory)

SodaS.R.

只有当两个反应物分子的能量超过一定数值 ϵ_c —**阈能**时，碰撞后才能发生反应——

根据以上两个基本要点可得出一个结论：



$$\left. \begin{array}{l} \text{碰撞理论} \quad r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d\left(\frac{N_A}{V}\right)}{dt} \cdot \frac{1}{L} = \frac{Z_{AB}q}{L} \\ \text{质量作用定律} \quad r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \end{array} \right\}$$

\Rightarrow

SodaS.R.

二、k 的求算

1、碰撞数 z_{AB}



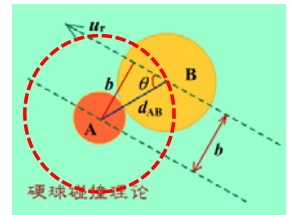
SodaS.R.

硬球碰撞模型：

b（碰撞参数）表示两个分子的接近程度：

$$b = d_{AB} \sin \theta$$

最激烈



当 $b > d_{AB}$ 时不会发生碰撞

碰撞截面：

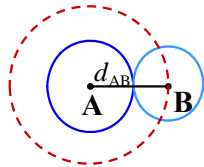
$$\sigma_c = \int_0^{b_{max}} 2\pi b db = \pi b_{max}^2 = \pi d_{AB}^2$$

SodaS.R.

设单位体积中A分子数为 N_A/V ，B分子数为 N_B/V ；B以平均速率 $\langle u_B \rangle$ 移动，A静止， d_{AB} 称为有效碰撞直径。

虚线圆的面积称为碰撞截面。数值上等于 πd_{AB}^2 。

一个移动着的B分子在单位体积、单位时间内与静止的A分子的碰撞数为：



$$Z'_{AB} = \frac{\langle u_B \rangle t \cdot \pi d_{AB}^2 \cdot \frac{N_A}{V}}{t} = \langle u_B \rangle \pi d_{AB}^2 \cdot \frac{N_A}{V}$$

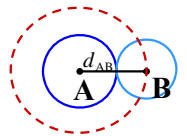
SodaS.R.

考虑平均情况，两分子以 90° 角相碰撞

$$u_r = \sqrt{\langle u_A \rangle^2 + \langle u_B \rangle^2}$$

$$Z'_{AB} = \langle u_B \rangle \pi d_{AB}^2 \cdot \frac{N_A}{V}$$

$$\Rightarrow Z''_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \sqrt{\langle u_A \rangle^2 + \langle u_B \rangle^2}$$



SodaS.R.

所有运动着的A、B分子相碰撞的总次数为：

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \sqrt{\langle u_A \rangle^2 + \langle u_B \rangle^2}$$

已知分子的数学平均速率：

$$\langle u_A \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$$

$$\langle u_B \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_B}}$$

并令 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ μ 为A、B两分子的折合摩尔质量

SodaS.R.

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

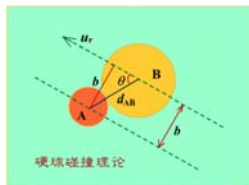
$$\xrightarrow{\frac{N_A}{V} \cdot \frac{1}{L} = [A]} \boxed{Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} [A][B]}$$

$$Z_{AA} =$$

SodaS.R.

ϵ_c 反应阈能 (反应临界能) P229:

两个分子相撞, 相对平动能在质心连心线上的分量必须大于一个临界值 ϵ_c , 这种碰撞才有可能引发化学反应, 这临界值 ϵ_c 称为反应阈能。



2. 有效碰撞数

SodaS.R.

3. k 的求算

$$\left. \begin{array}{l} \text{碰撞理论} \quad r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d\left(\frac{N_A}{V}\right)}{dt} \cdot \frac{1}{L} = \frac{Z_{AB}q}{L} \\ \text{质量作用定律} \quad r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow k = \frac{Z_{AB}q}{L[A][B]}$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} [A][B]$$

$$q = e^{-\frac{\epsilon_c}{k_B T}} = e^{-\frac{E_c}{RT}}$$

SodaS.R.

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} [A][B] \quad q = e^{-\frac{\epsilon_c}{k_B T}} = e^{-\frac{E_c}{RT}}$$

$$k_{SCT}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{\epsilon_c}{k_B T}\right) \quad (\text{以分子计})$$

$$k_{SCT}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (\text{以 } 1\text{mol 计})$$

μ 为分子的折合摩尔质量

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

SodaS.R.

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

$$\text{因 } k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \therefore A = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

将计算值与实验结果比较可检验SCT模型的适用程度。

SodaS.R.

$$k_{SCT}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\therefore A = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

$$\text{课本: } k_{SCT}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8k_B T e}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12.30\text{式})$$

μ 为分子的折合质量

SodaS.R.

注意: (1) E_a 与 E_c 的物理意义不同

(2) E_c 是与 T 无关的常数, E_a 与 T 有关

一般 $E_c \gg 1/2 RT$ $E_c \approx E_a$ 实验活化能

三、概率因子 (方位因子, 空间因子) P233

$$k(T) = P \cdot A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad P = 1 \sim 10^{-9}$$

降低有效碰撞的因素:

P234表12.1

SodaS.R.

四、碰撞理论的优缺点P234

1. 优点

$$(1) \quad r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{Z_{AB}q}{L};$$
$$= \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) [A][B] = k[A][B] \quad \text{质量作用定律}$$

(2) 指出阿累尼乌斯公式中指前因子A（碰撞数）和指数因子（有效碰撞分数）的物理意义

$$(3) \quad E_a = E_c + \frac{1}{2}RT \quad E_a \text{ 与 } T \text{ 有关}$$

SodaS.R.

2. 不足之处

(1) 模型过于简单；碰撞理论本身不能预言P的大小。

(2)

半经验理论

SodaS.R.

12.2 过渡态理论(transition state theory) P235

过渡态理论是1935年由艾林和波兰尼等人在统计热力学和量子力学的基础上提出来的。又称活化络合物理论、绝对反应速率理论(absolute rate theory)。

一、基本假设（内容）

- 1、反应物转变为产物要经过一个 ，记为X；
- 2、过渡态X与反应物之间建立 ；
- 3、过渡态X分解为产物的速率一定（ ）



SodaS.R.

二、势能面（potential energy surface, PES）

1. 势能函数 $\begin{cases} \text{量子计算} \\ \text{经验公式 } E_p = E_p(r) \end{cases}$

莫尔斯(Morse)公式(双原子分子最常用的经验公式):

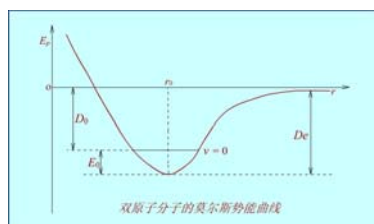
$$E_p(r) = D_e [\exp\{-2a(r-r_0)\} - 2\exp\{-a(r-r_0)\}]$$

势能曲线的
井深

与分子结构
有关的常数

分子间平
衡核间距

SodaS.R.



D_e --势能曲线的井深
 r_0 --分子间平衡核间距

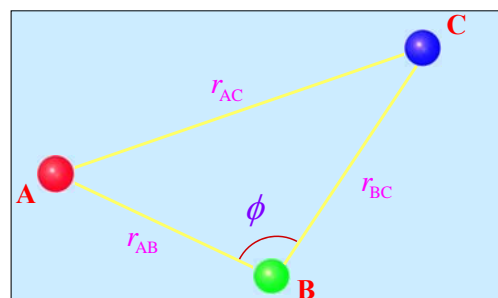
当 $r > r_0$ 时，有引力，即化学键力。

当 $r < r_0$ 时，有斥力。

$v=0$ 时的能级为振动基态能级， E_0 为零点能。

D_0 为把基态分子离解为孤立原子所需的能量，它的值可从光谱数据得到。

SodaS.R.

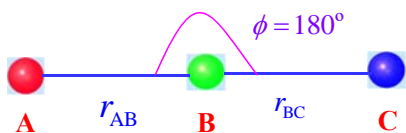


该络合物的势能是3个内坐标的函数：

四维空间中的一个曲面来表示

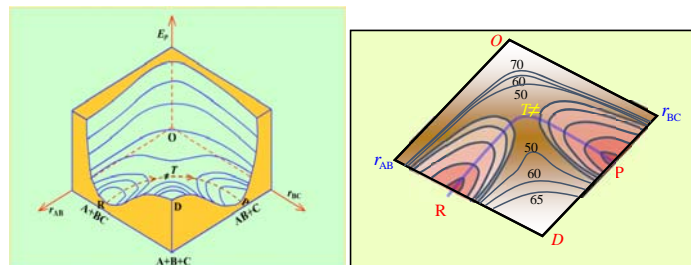
SodaS.R.

令 $\angle ABC=180^\circ$ ，即A与BC发生共线碰撞，活化络合物为线型分子，则 $E_p = E_p(r_{AB}, r_{BC})$ ，就可用三维空间中的曲面表示。



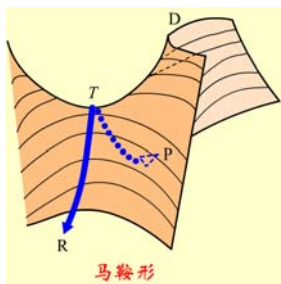
SodaS.R.

等势线 势能面
谷口-----始态和终态 最高点-----“ ” (Saddle point)

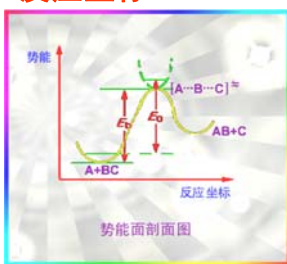


反应物R经过马鞍点T到生成物P，走的是一条能量最低通道。

http://www.hhmz.net/news/61/2007-2-22_23321197027.html



反应坐标



E_b 是活化络合物与反应物两者最低势能之差值
 E_0 是两者零点能之间的差值。
这个势能垒的存在说明了实验活化能的实质。

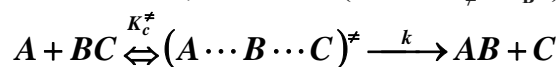
SodaS.R.

三、k 的求算

过渡态理论假设：

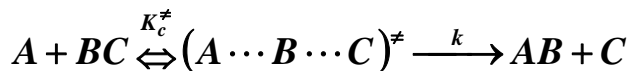
1. 反应物与活化络合物能按达_____的方式处理；
2. 活化络合物向产物的转化是反应的_____。

以三原子反应为例，设 ν_{\neq} 是导致络合物分解的不对称伸缩振动的频率，其数值很小(可假定 $h\nu_{\neq} < k_B T$)。



平衡假设： $K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][BC]}$

SodaS.R.



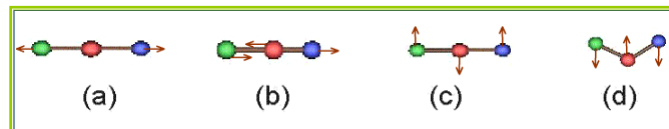
平衡假设： $K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][BC]}$

$$r = -\frac{d[ABC]^\ddagger}{dt} = \nu_{\neq} K_c^\ddagger [A][BC] = k[A][BC]$$



SodaS.R.

线性三原子体系有3个平动和2个转动自由度，所以有4个振动自由度



对称伸缩振动 不对称伸缩振动 弯曲振动

所以这种不对称伸缩振动每振一次，就使过渡态分子分解，这个_____

SodaS.R.

1、统计热力学方法 P239-240

不包括 E_0 和 V 的配分函数

$$k = \nu_{\neq} K_c^{\neq} = \nu_{\neq} \frac{k_B T}{h \nu_{\neq}} \frac{f_{\neq}'}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \frac{f_{\neq}'}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (12.40)$$

$\frac{k_B T}{h}$: 普适常数, 单位 s^{-1} , 常温下数量级为 $10^{13} s^{-1}$

推广到基元反应: $k = \frac{k_B T}{h} \frac{f_{\neq}'}{\prod_B f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (12.41)$

如: $A(\text{单原子}) + B(\text{单原子}) \leftrightarrow [A \cdots B]^{\#}(\text{双原子})$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

SodaS.R.

如: 非线性多原子分子



$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

绝对反应速率理论 (absolute rate theory 简称 ART)

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

SodaS.R.

2、热力学方法 P241

$$K_c^{\ominus} = \frac{[ABC]^{\neq}}{[A][BC]} = K_c^{\neq} (c^{\ominus})^{2-1} \quad k = \frac{k_B T}{h} K_c^{\neq} \quad (P241 \text{ 12.46式})$$

$$\therefore \Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}(c^{\ominus}) = -RT \ln K_c^{\neq} = -RT \ln \left\{ K_c^{\neq} (c^{\ominus})^{n-1} \right\}$$

$$\text{即 } K_c^{\neq} = (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}\right)$$

SodaS.R.

式中 $c^{\ominus} =$ _____, 仅影响 k 的量纲

$$\text{则 } k = \frac{k_B T}{h} K_c^{\neq} = \frac{k_B T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}\right)$$



(12.50)

$$k = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^{\ominus}}{RT}\right)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}(p^{\ominus})}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}(p^{\ominus})}{RT}\right) \quad (12.52)$$

SodaS.R.

四、 E_c 、 E_b 、 E_0 、 $\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$ 与 E_a 和 A 的关系 P245

1、概念:

2、关系:

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

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \Rightarrow E_a = E_0 + mRT \quad (\text{统计热力学}) \quad (12.53)$$

SodaS.R.

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left[\frac{1}{T} + \left(\frac{d \ln K_c^{\neq}}{dT} \right) \right]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^{\neq} \quad (12.46)$$

对凝聚相反应:

对气相反应 (设 n 为气相反应物分子数):

$$\Delta(pV) = (1-n)RT$$



SodaS.R.

对气相反应(设 n 为气相反应物分子数)：



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

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

一般反应均为分子数减少的反应, $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus < 0$ 则 $P < 1$

SodaS.R.

对凝聚相反应：

设 n 为所有反应物分子数

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

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

SodaS.R.

五、过渡态理论的成败之处

1、成功之处

- (1) 提供了从理论上计算活化能和活化熵的可能性
- (2) 用活化熵解释 P , 理论计算出 A 。
- (3) 势能面、过渡态、活化络合物及活化熵的概念, 已广泛应用。
- (4) 不仅可应用于气相反应, 也可应用于液相反应、复相反应、催化反应等。

SodaS.R.

2、不足之处

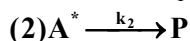
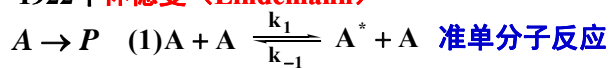
- (1) 活化络合物还无法从实验上确定, 很大程度上具有猜测性。
- (2) 计算方法过于复杂, 在实际应用中存在很大困难。

SodaS.R.

12.3 单分子反应理论

(theory of unimolecular reaction) P246

1922年林德曼 (Lindemann)

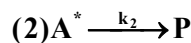


活化后的分子还要经过一定时间才能离解, 这段从活化到反应的时间称为_____。

实质: 碰撞理论加上_____假设, 很好的解释了

- (1) 时滞现象
- (2) 为什么单分子反应在不同压力下会体现不同的反应级数等实验事实。

SodaS.R.



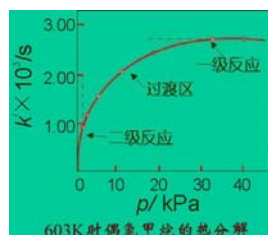
用稳态法推导速率方程: $r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$

$$\Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

$$\therefore r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (12.62)$$

SodaS.R.

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

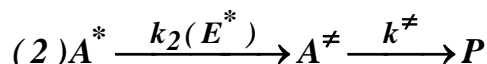
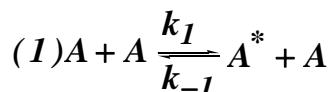


高压时 $k_{-1}[A] \gg k_2$ $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k'[A]$

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

SodaS.R.

二十世纪50年代，**Marcus** 提出**RRKM理论**，机理为：



SodaS.R.

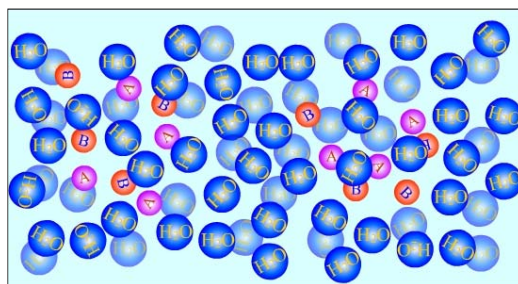
12.5 在溶液中进行的反应P255

原因：溶剂效应

- (1) **物理效应**：溶剂对反应物可能引起离解、传能作用，溶剂的介电性质等的影响；电解质溶液中，离子与离子、离子与溶剂分子间的相互作用等。
- (2) **化学效应**：溶剂对反应起催化作用，甚至溶剂本身也可参加反应。

SodaS.R.

一、溶剂对反应速率的影响 —— 笼效应



一次遭遇 呆在笼中时间： $10^{-12} \sim 10^{-11} s$
碰撞100-1000次

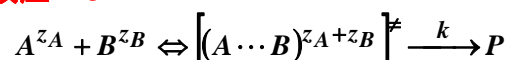
SodaS.R.

溶剂对反应速率的影响是十分复杂的，主要有P256：

- (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**。

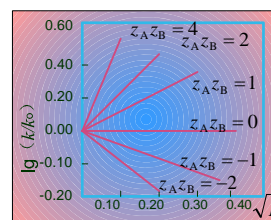
SodaS.R.

二、原盐效应P257



$$\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A \sqrt{I} \quad (12.67) \quad \text{式中} \quad \frac{k}{k_0} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

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



SodaS.R.

§ 12.7 光化学反应P266

- 光化学反应与热化学反应的区别
- 光化学反应的初级过程和次级过程
- 光化学最基本的定律
- 量子产率
- 分子中的能态——Jablonski 图
- 光化学反应动力学
- 光化学平衡和热化学平衡
- 感光反应、化学发光

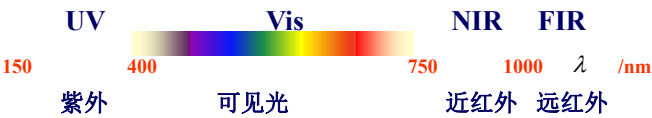
SodaS.R.

光化学反应与热化学反应的比较

项目\类别	光化学反应	热化学反应
反应物质的状态	_____的原子和分子	_____的原子和分子
诱发方式	吸收光诱发反应	通过分子碰撞使分子活化诱发反应
能量条件	对 $\Delta G < 0$: 光催化作用使反应加速; 对 $\Delta G > 0$: 光子作用使体系 $\Delta G_{\text{总}} < 0$, 导致反应发生。	只有当 $\Delta G < 0$ 时, 反应才能发生
活化能	通常比 _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 小	通常在 _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
温度影响	活化速率不受温度但受辐射强度影响	速率受温度影响
选择性	对光的吸收有较强的选择性	热能作用无选择性

SodaS.R.

光的波长与能量



$\epsilon = h\nu = hc/\lambda$ $u = Lh\nu$

一摩尔光子能量 u 称为一个 “Einstein”。波长越短，能量越高。_____能引发化学反应。
由于吸收_____而引起的化学反应称为**光化学反应**。

SodaS.R.

光化学反应的初级过程和次级过程P267

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

$\text{Hg(g)} + h\nu \rightarrow \text{Hg}^*(\text{g})$
 $\text{Br}_2(\text{g}) + h\nu \rightarrow 2\text{Br}^*(\text{g})$

初级过程的产物还可以进行一系列的**次级过程**，如发生_____、放出_____等，再跃迁回到基态使次级反应停止。

SodaS.R.

光化学最基本定律P268

1. 光化学第一定律

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

SodaS.R.

3.Lambert-Beer定律

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

(12.77)

K 是摩尔吸收系数，与入射光的波长、温度和溶剂等性质有关。

SodaS.R.

量子产率 (quantum efficiency)P269



$$\phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{反应物分子消失数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{反应物消失的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}} \quad (12.78a)$$

$$\phi' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{产物分子生成数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}} \quad (12.78b)$$

这两个数值很可能不等，如



SodaS.R.

量子产率 (quantum efficiency)P269

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

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

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

动力学中常用的量子产率定义为：(12.78c)

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。

SodaS.R.

*分子中的能态——Jablonski 图P271

分子激发时多重性 M 的定义为：_____

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

_____在 Z 轴方向只有一个分量

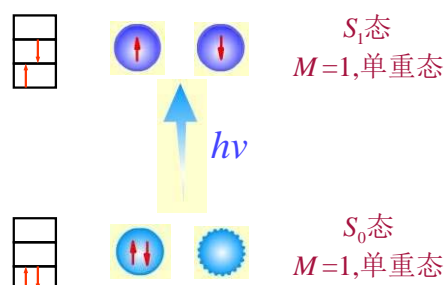
称为_____重态或单线态，即 S 态

_____在 Z 轴方向有3个分量

称为_____重态或多线态，即 T 态

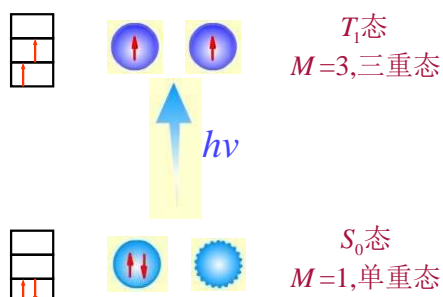
SodaS.R.

单重态 (singlet state)



SodaS.R.

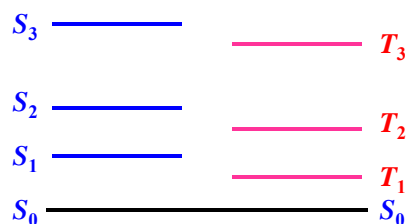
三重态 (triplet state)



SodaS.R.

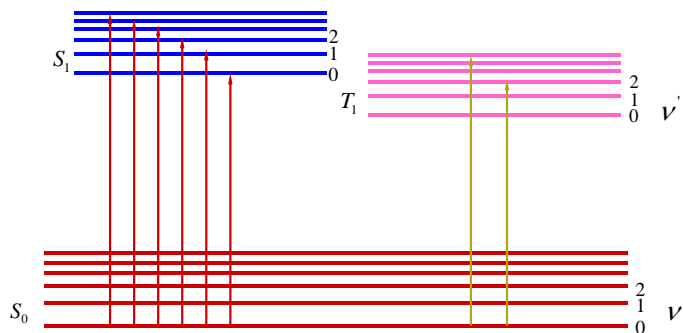
单重态与三重态的能级比较

在三重态中，处于不同轨道的两个电子自旋平行，两个电子轨道在空间的交盖较少，电子的平均间距变长，因而相互排斥的作用减低，所以 T 态的能量总是低于相同激发态的 S 态能量。



SodaS.R.

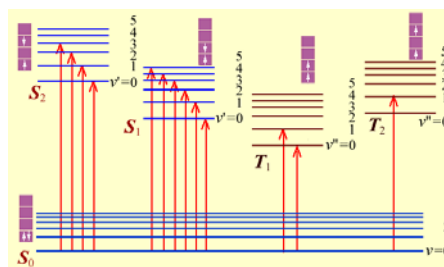
激发到 S_1 和 T_1 态的概率



SodaS.R.

Jablonski (雅布伦斯基)图

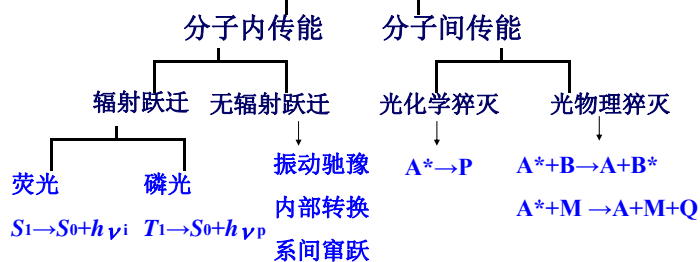
分子吸收光子后各种光物理过程可用Jablonski图表示。当分子得到能量后，可能激发到各种 S 和 T 态，到 S 态的电子多于到 T 态的电子。



SodaS.R.

激发态电子能量的衰减方式

激发态的电子

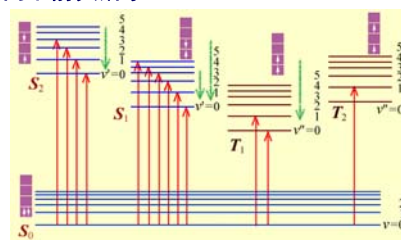


SodaS.R.

激发态电子能量衰减有多种方式：

1. _____ (vibration relaxation)

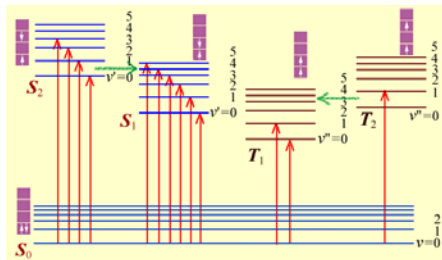
在同一电子能级中，处于较高振动能级的电子将能量变为平动能或快速传递给介质，自己迅速降到能量较低的振动能级，这过程只需几次分子碰撞即可完成，称为振动弛豫。如图中垂直向下箭头所示。



SodaS.R.

2. _____ (internal conversion)

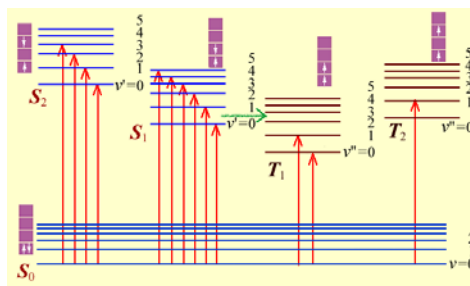
在相同的重态中，电子从某一能级的低能态按水平方向窜到下一能级的高能级，这过程中_____，如图中水平箭头所示。



SodaS.R.

3. _____ (intersystem crossing)

电子从某一重态等能地窜到另一重态，如从 S_1 态窜到 T_1 态，这个过程_____改变了，而_____未变，如水平箭头所示。

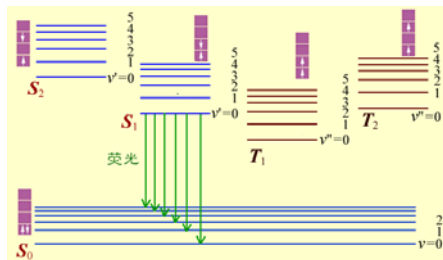


SodaS.R.

4. _____ (fluorescence)

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

荧光寿命很短，约_____ s，入射光停止，荧光也立即停止。

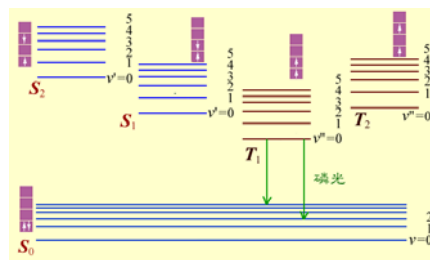


SodaS.R.

5. _____ (phosphorescence)

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

磷光寿命稍长，约_____秒。由于从 S_0 到 T_1 态的激发是禁阻的，所以，处于 T_1 态的激发分子较少，磷光较弱。



SodaS.R.

荧光与磷光的异同点：

1. 相同点：

(1) 都是电子从激发态跃迁到基态时放出的辐射，波长一般都不同于入射光的波长。

(2) 温度均低于白灼光，一般在800 K以下，故称为化学冷光。

SodaS.R.

荧光与磷光的异同点

(2) 不同点：

1. 跃迁时重度不同 荧光： $S_1 \rightarrow S_0$ 重度未变；

磷光： $T_1 \rightarrow S_0$ 重度改变。

2. 辐射强度不同

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

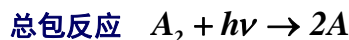
磷光：很弱，因为 $S_0 \rightarrow T_1$ 是自旋禁阻的，处于 T_1 态电子少。

3. 寿命不同 荧光： $10^{-9} \sim 10^{-6}$ s，寿命短。

磷光： $10^{-4} \sim 10^{-2}$ s，寿命稍长。

SodaS.R.

光化学反应动力学P273



反应机理

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

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

反应速率为：

SodaS.R.

光化学反应动力学P273

总包反应



机理

1. $A_2 + h\nu \xrightarrow{I_a} A_2^*$
2. $A_2^* \xrightarrow{k_2} 2A$
3. $A_2^* + A_2 \xrightarrow{k_3} 2A_2$

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \underline{\hspace{2cm}}$$

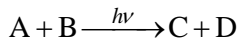
$$\therefore r = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 I_a}{k_2 + k_3 [A_2]}$$

\Rightarrow _____

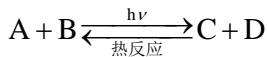
SodaS.R.

光化学平衡和热化学平衡P275

设反应物A、B在吸收光能的条件下进行反应：

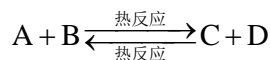


若产物对光不敏感，按热反应又回到原态



当正逆反应速率相等，达到稳态，称为光稳定态。

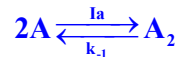
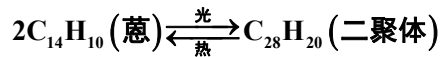
如果在没有光的存在下，上述反应也能达到平衡，这是热化学平衡



SodaS.R.

光化学平衡和热化学平衡

以蒽的双聚为例



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

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

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

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

SodaS.R.

光化学反应与温度的关系P276

若总的速率常数中包含着某一步骤的速率常数和平衡常数，并设关系为 $k = k_1 K^\ominus$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln K^\ominus}{dT}$$

如果反应的焓变是负值，且绝对值大于活化能，则

增加温度反应速率反而降低，有负的温度系数。

SodaS.R.

感光反应、化学发光P277

有些物质对光不敏感，不能直接吸收某种波长的光而进行光化学反应。

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

例如，氢气分解时必须用**汞蒸气**作感光剂，植物光合作用时要用**叶绿素**作感光剂。

SodaS.R.

感光反应、化学发光P277

将1 mol H₂(g) 解离成氢原子需要的解离能为

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

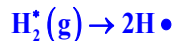
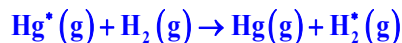
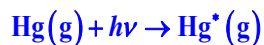
1 mol波长为253.7 nm 的紫外光子的能量为

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

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。

SodaS.R.

感光反应、化学发光P277



这里汞蒸气起了感光剂的作用。



这里叶绿素起了感光剂的作用。

SodaS.R.

<p>照相技术的基础：</p> <p>卤化银能吸收可见光里的短波辐射（绿光、紫光、紫外光）而发生分解，如</p> $AgBr \xrightarrow{h\nu} Ag + Br \bullet$ <p>但卤化银不受长波辐射的影响，故洗相片的暗房里可用红灯照射。如果在AgBr中加入某种染料，则它在红光下也会分解，这种染料就是感光剂。</p> <p>二氧铀草酸盐露光计（UO_2SO_4和草酸溶液，紫外光敏感）</p> <p>选择对不同波长的光所产生的的光敏感反应——化学露光计</p> <p>SodaS.R.</p>	<p>化学发光（chemiluminescence）</p> <p>化学发光可以看作是光化学反应的逆过程。</p> <p>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_____。</p> <p>这种辐射的温度较低（800K以下），故又称_____。</p> <p>如CO(g)燃烧时，能生成激发态的$CO_2^*(g)$和$O_2^*(g)$</p> $O_2^* \longrightarrow O_2 + h\nu$ $CO_2^* \longrightarrow CO_2 + h\nu$ <p>其它如细菌对朽木的腐化，萤火虫的发光以及黄磷的发光，所发的光是可见的（当然也有些只是夜间可见的）。</p> <p>SodaS.R.</p>
<p>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。</p> <p>例如热反应</p> $H + X_2 \longrightarrow X + HX^* \quad \text{红外辐射}$ <p>SodaS.R.</p>	<p>§ 12.9 催化反应动力学P283</p> <p>催化剂与催化作用</p> <p>均相酸碱催化</p> <p>络合催化</p> <p>酶催化反应</p> <p>*自催化反应和化学振荡</p> <p>SodaS.R.</p>
<p>§ 12.9 催化反应动力学P283</p> <p>催化剂与催化作用：</p> <p>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。</p> <p>可加速反应速率的，称为正催化剂。</p> <p>可降低反应速率的，称为阻化剂或负催化剂。</p> <p>工业上大部分用的是正催化剂。而塑料和橡胶中的防老剂，金属防腐用的缓蚀剂和汽油燃烧中的防爆震剂等都是阻化剂。</p> <p>催化剂是参与反应的，其物理性质有可能改变。</p> <p>SodaS.R.</p>	<p>催化剂与催化作用P284</p> <p>催化剂与反应系统处在同一个相的称为均相催化。</p> <p>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。</p> <p>催化剂与反应系统处在不同相的称为多相催化。</p> <p>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。</p> <p>石油裂解、直链烷烃芳构化等反应也是多相催化反应。</p> <p>SodaS.R.</p>

催化剂与催化作用

什么是催化剂毒物?

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**。

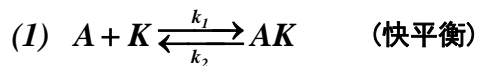
如用上述方法都不起作用, 称为催化剂**永久性中毒**, 必须重新更换催化剂。

为防止催化剂中毒, 反应物必须**预先净化**。

SodaS.R.

催化剂与催化作用p284

设某基元反应为 $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k_0} \text{AB}$ 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

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

得:

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

SodaS.R.

催化剂与催化作用P285

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

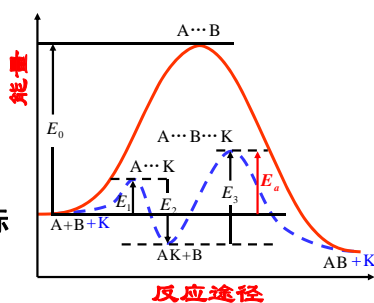
从表观速率常数 k 求得表观活化能为

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

从活化能与反应坐标的关系图上, 可以看出

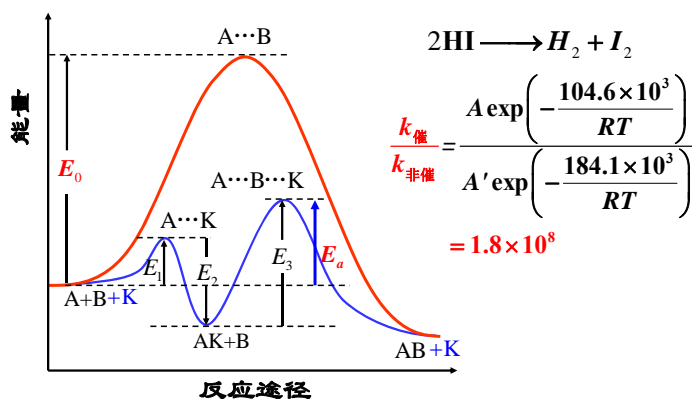
$$E_a \ll E_0$$

所以 $k \gg k_0$



SodaS.R.

催化剂与催化作用 $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ 表12.4



88

SodaS.R.

催化剂与催化作用P286

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

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

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

如果活化熵改变很大, 相当于指前因子改变很大, 也可以明显地改变 k 值。

89

SodaS.R.

催化反应的特点P286

1. 催化剂加速反应速率的本质是**改变了反应的历程**, **降低了整个反应的 E_a** 。

2. 催化剂在反应前后, 化学性质没有改变, 但物理性质可能会发生改变。

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

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

SodaS.R.

催化反应的特点P286

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

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

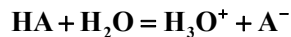
对于气-固相催化反应，增加催化剂的用量或增加催化剂的比表面，都将增加反应速率。

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

SodaS.R.

均相酸碱催化P287

在酸催化时，酸失去质子的趋势可用它的解离常数 K 来衡量：



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

$$k_a = G_a K_a^\alpha \quad \lg k_a = \lg G_a + \alpha \lg K_a \quad (12.80)$$

式中 G_a ， α 均为常数，它决定于反应的种类和反应条件。

以 $\lg k_a \propto \lg K_a$ 作图可得一直线。

SodaS.R.

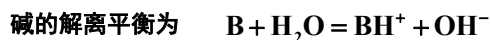
均相酸碱催化p287

在碱催化反应时，碱催化反应的平衡常数 k_b 与碱的解离常数 K_b 成比例，二者的关系为

$$k_b = G_b K_b^\beta \quad (12.81)$$

式中 G_b ， β 均为常数，它决定于反应的种类和反应条件。

α ， β 均为正值，其值介于 $0 \sim 1$ 之间



碱的解离常数为 $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (12.82)$

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

SodaS.R.

络合催化P289

在反应过程中，催化剂与反应基团直接形成中间络合物，使反应基团活化。

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

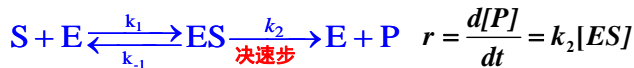
反应分子可与配位数不饱和的络合物直接配合，然后配体随即转移插入相邻的键中，又使空位恢复，然后又可重新进行络合和插入反应。

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

SodaS.R.

酶催化反应P292

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



稳态法：

$$\Rightarrow [\text{ES}] = \frac{k_1[\text{S}][\text{E}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[\text{S}][\text{E}]}{K_M} \quad \left(K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{米氏常数} \right) \quad (12.83)$$

$$K_M = \frac{[\text{S}][\text{E}]}{[\text{ES}]} \quad \text{ES} \longrightarrow \text{E} + \text{S} \text{ 不稳定常数}$$

SodaS.R.

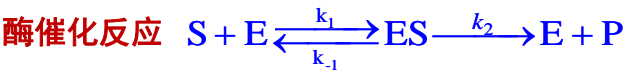
$$\Rightarrow [\text{ES}] = \frac{k_1[\text{S}][\text{E}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[\text{S}][\text{E}]}{K_M} \quad \left(K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{米氏常数} \right) \quad (12.83)$$
$$K_M = \frac{[\text{S}][\text{E}]}{[\text{ES}]}$$

$$\therefore r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2[\text{S}][\text{E}]}{K_M} \quad (12.84)$$

$$\therefore [\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{ES}]$$

$$\therefore [\text{ES}] = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{K_M} = \frac{([\text{E}]_0 - [\text{ES}])[\text{S}]}{K_M} \Rightarrow [\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0[\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \quad (12.85)$$

SodaS.R.

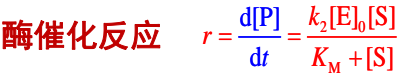


$$\Rightarrow [ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

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

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。

SodaS.R.



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

2. 当 $[S] \ll K_M$ 时

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

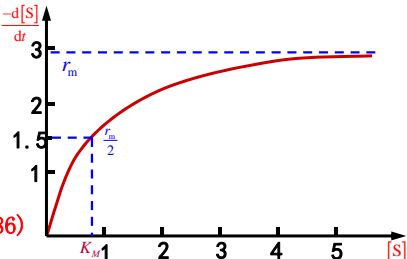
对 $[S]$ 呈一级

3. 当 $[S] \rightarrow \infty$ 时，

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

$$\frac{r}{r_m} = \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (12.86)$$

当 $r = \frac{r_m}{2}$ 时， $K_M = [S]$



典型的酶催化反应速率曲线

SodaS.R.

酶催化的反应速率曲线

下面的数学处理可以求出 K_M 和 r_m

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \\ r_m &= k_2[E]_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{r}{r_m} = \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (12.86)$$

重排得： $\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m} \quad (12.87)$

以 $\frac{1}{r} \sim \frac{1}{[S]}$ 作图，得一直线

从斜率和截距求出 K_M 和 r_m

SodaS.R.

酶催化反应特点

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

SodaS.R.

第十二章 化学动力学基础（二）（作业）

章节	习题P305
12.1	1, 4, 5
12.2	6, 10, 12, 15, 26
12.3	18
12.7	22, 24

SodaS.R.