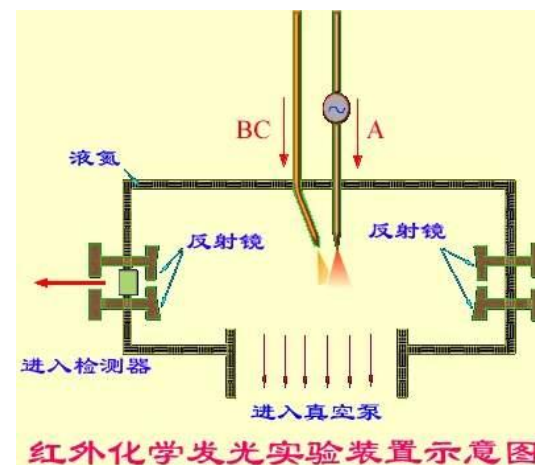
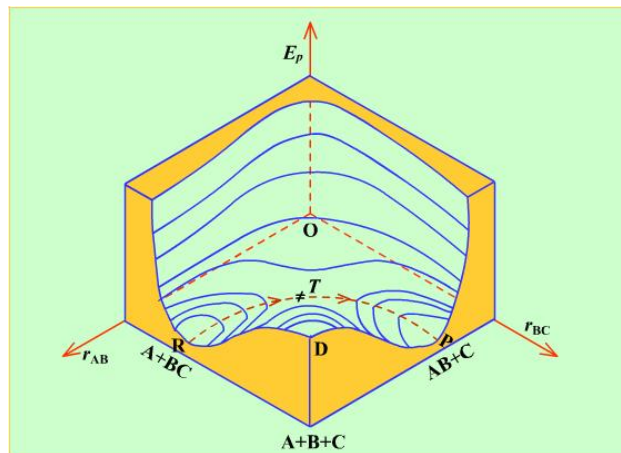
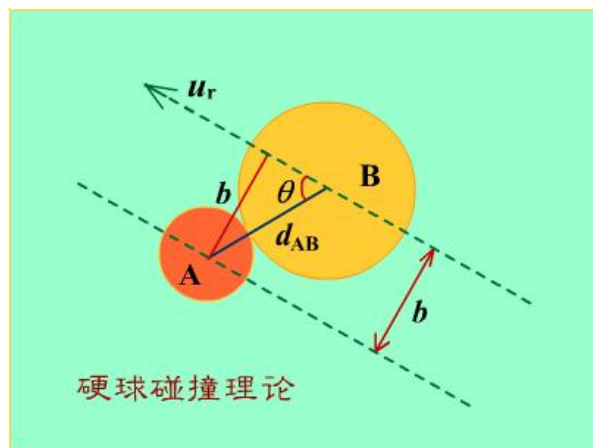


第十二章

化学动力学基础 (二)



第十二章 化学动力学基础(二)

§ 12.1 碰撞理论

§ 12.2 过渡态理论

§ 12.3 单分子反应理论

* § 12.4 分子反应动态学简介

§ 12.5 在溶液中进行的反应

* § 12.6 快速反应的几种测试手段

§ 12.7 光化学反应

* § 12.8 化学激光简介

§ 12.9 催化反应动力学

? 化学动力学基础(一)与化学动力学基础(二)的联系与区别

基础（一）内容：反应速率表示法、速率方程、速率常数、简单级数反应、复杂反应、温度对速率的影响&活化能、链反应

联系：研究动力学的内容：化学反应的速率及反应的历程

区别：动力学基础（一）是从实验的角度总结了化学反应的动力学规律，而动力学基础（二）是从理论及微观的角度对定律作出解释

§ 12.1 碰撞理论

I. 碰撞理论简介

★ II. 双分子的互碰频率和速率常数的推导

- (a) 碰撞数 Z 的求算
- (b) 有效碰撞数 q 的计算
- (c) 速率常数 k 的计算

III. 概率因子

IV. 碰撞理论的优缺点

I . 碰撞理论简介——模型建立

目的：人们在测量了大量反应的速率常数并对反应速率常数与温度的依赖关系有了相当了解以后，对于为什么会有这些宏观规律存在，必须从理论上给予回答。更重要的是，人们希望化学动力学能像化学热力学预言反应的自发趋势和限度一样，能预言反应的速率常数。

方法：人们常常利用想象、类比、抽象推理等手段，建立了理想化的模型，略去非本质的次要因素，使问题简单化，从而也易于找出基本因素之间的关系，再逐步予以修正，使之可用于实际系统。

I . 碰撞理论简介——历史渊源

- 碰撞理论是在接受了阿累尼乌斯（Arrhenius）关于“活化状态”和“活化能”概念的基础上，利用已经建立起来的气体分子动理论，在1918年由路易斯（Lewis）建立起来的。
- 该理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。目的是从理论上定量地解释Arrhenius经验方程的活化能 E_a 和指数前因子 A 的物理意义。
- 此简单碰撞理论（simple collision theory，简写SCT），是以硬球碰撞为模型（hard-sphere collision theory），导出宏观反应速率常数的计算公式。

1. 碰撞理论简介——基本前提

- 1) 反应分子可看作简单的硬球，无内部结构和相互作用；
- 2) 反应分子必须通过碰撞才可能发生反应；
- 3) 只有碰撞分子对的能量达到或超过某一临界值，反应才能发生，这样的碰撞叫有效碰撞或活化碰撞；
- 4) 在反应过程中反应分子的速率分布遵守Maxwell-Boltzmann分布

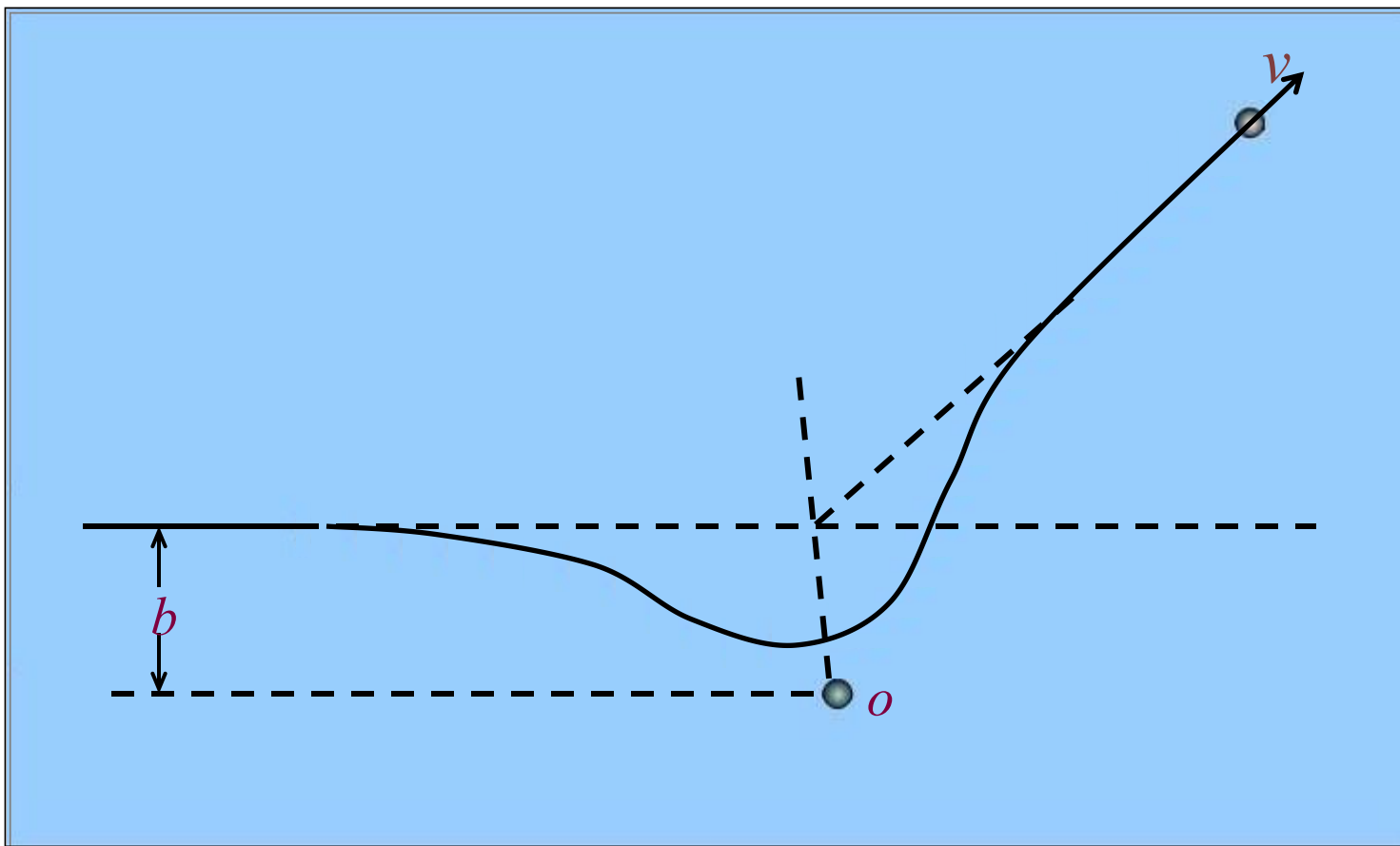
II. 双分子的互碰频率和速率常数的推导

两个分子在相互的作用力下，先是互相接近，接近到一定距离，分子间的斥力随着距离的减小而很快增大，分子就改变原来的方向而相互远离，完成了一次碰撞过程。

粒子在质心系统中的碰撞
轨线可用示意图表示为：

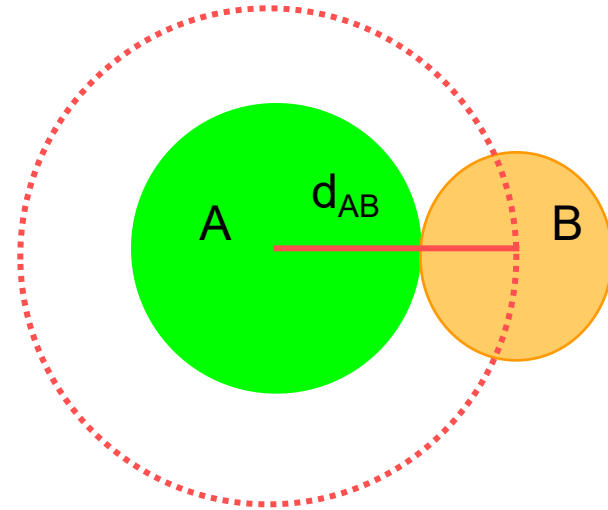


两个分子的一次碰撞过程



有效碰撞直径和碰撞截面

d_{AB} 称为**有效碰撞直径**，数值上等于A分子和B分子的半径之和。



虚线圆的面积称为**碰撞截面**(collision cross section), 数值上等于 πd_{AB}^2 于。

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} \text{ — 有效碰撞直径}$$

为了使问题简化，假设：

A 以平均速率 v_A 运动

B 静止

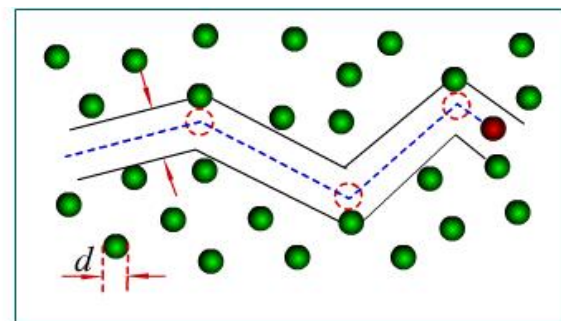
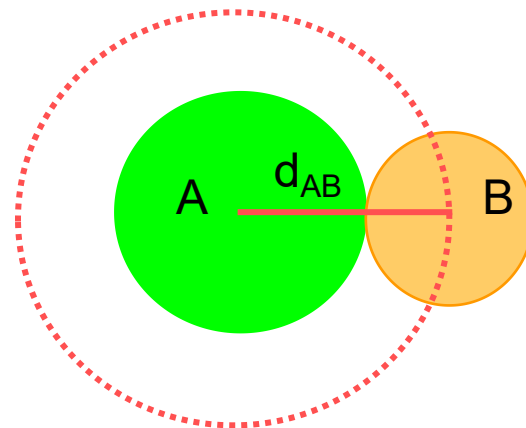
由于硬球分子在碰撞过程中是按折线运动的，所以在时间 t 内掠过的体积为：

$$v_A t \pi d_{AB}^2$$

单位体积内 B 分子的数量为 $\frac{N_B}{V}$

移动的 A 与静止的 B 在单位体积、单位时间内发生分子间碰撞的次数：

$$Z'_{AB} = \frac{v_A t \pi d_{AB}^2}{t} \times \frac{N_B}{V} = v_A \pi d_{AB}^2 \frac{N_B}{V}$$



实际上，A、B分子都是运动的，所以引入相对速率来代替前面的平均速率

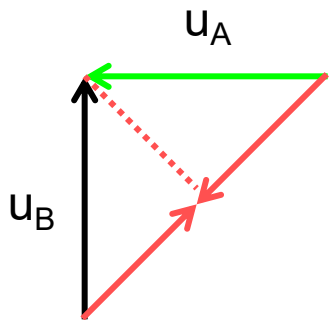
这里介绍简化的处理方法



$$v_r = v_A - v_B$$



$$v_r = v_A + v_B$$



$$v_r = \sqrt{v_A^2 + v_B^2}$$

分子的相对运动

用**90°**角碰撞作为平均的情况

$$v_r = \sqrt{v_A^2 + v_B^2} \xrightarrow{\text{代入}} Z'_{AB} = v_A \pi d_{AB}^2 \frac{N_B}{V}$$

$$Z''_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_B}{V} \sqrt{v_A^2 + v_B^2}$$

一个运动着的A分子与运动着的B分子间碰撞次数

若单位体积内有 $\frac{N_A}{V}$ 个A分子，则在单位时间、单位体积内能发生的碰撞次数为：

$$Z_{AB} = Z''_{AB} \frac{N_A}{V}$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \cdot \frac{N_B}{V} \sqrt{v_A^2 + v_B^2}$$

分子运动的数学平均速率为：

$$v_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \xrightarrow{\text{代入}} Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \cdot \frac{N_B}{V} \sqrt{v_A^2 + v_B^2}$$

$$v_B = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_B}}$$

令 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ，称为摩尔折合质量 $\xrightarrow{\text{代入}}$

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

单位体积内的分子数 → 物质质量浓度

$$C_A = \frac{N_A}{V} \times \frac{1}{L}, \quad C_B = \frac{N_B}{V} \times \frac{1}{L}$$

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


$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} C_A C_B$$

——单位时间单位体积内A、B 分子碰撞总次数。

碰撞数Z的求算


常温常压下A和B的碰撞频率 Z_{AB} 的数量约为 $10^{35} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

若每次碰撞都能起反应，则反应速率为

$$-\frac{d\left(\frac{N_A}{V}\right)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} \cdot L = Z_{AB}$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} C_A C_B$$
$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L}$$
$$= \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} C_A C_B$$

又已知 $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$ 反应: $A + B \rightarrow P$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} C_A C_B$$


$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

这就是根据简单碰撞理论导出的速率常数计算式

但是按上述计算得到的速率常数比实际要大很多。所以需要考虑有效碰撞，即不是每次碰撞都能发生反应。

究竟怎样的碰撞才算是有效碰撞呢？

1. 从气体分子运动论知道，多数分子的平动能在平均值附近，对这些平气体分子来说，由于碰撞得并不剧烈，不足以引起分子中键的断裂，因此不能引起反应，碰撞后随即分开，这种碰撞称为“弹性碰撞”。
2. 只有那些平动能足够高的气体分子，由于碰撞较为剧烈，有可能破坏旧化学键而变为产物分子，这种碰撞就称为“反应碰撞”，也就是有效碰撞。
3. 应指出A和B两个分子碰撞的剧烈程度并不取决于A、B两个分子的总平动能，而是取决于A、B两个分子在质心连线方向上的相对平动能，只有当A、B分子的这种相对平动能超过某一数值时，方能发生反应，人们将这一数值称为化学反应的临界能或阈能。

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} \cdot q \quad \text{有效碰撞分数}$$

根据Boltzmann分布， q 为能量具有 E 的活化分子在总分子中所占的分数，其中的 E 为反应的临界能

$$q = e^{-\frac{E}{RT}} \quad \leftarrow \quad \text{有效碰撞数} q \text{ 的计算}$$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$= \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E}{RT}} C_A C_B = k C_A C_B$$

$$\text{因此, } k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

← 速率常数k的计算

对照Arrhenius公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E}{RT}} = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

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

← 指前因子

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

将上式写为

$$k = A' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

将上式取对数

$$\ln k = \ln A' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT}$$

再对温度微分

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2} RT}{RT^2}$$

一般 $\frac{1}{2} RT \ll E$

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

这就是Arrhenius经验式。

III. 概率因子

由于简单碰撞理论所采用的模型过于简单，没有考虑分子的结构与性质，所以用概率因子来校正理论计算值与实验值的偏差。

$$P = k(\text{实验}) / k(\text{理论})$$

概率因子又称为空间因子或方位因子。

则速率常数的计算式为

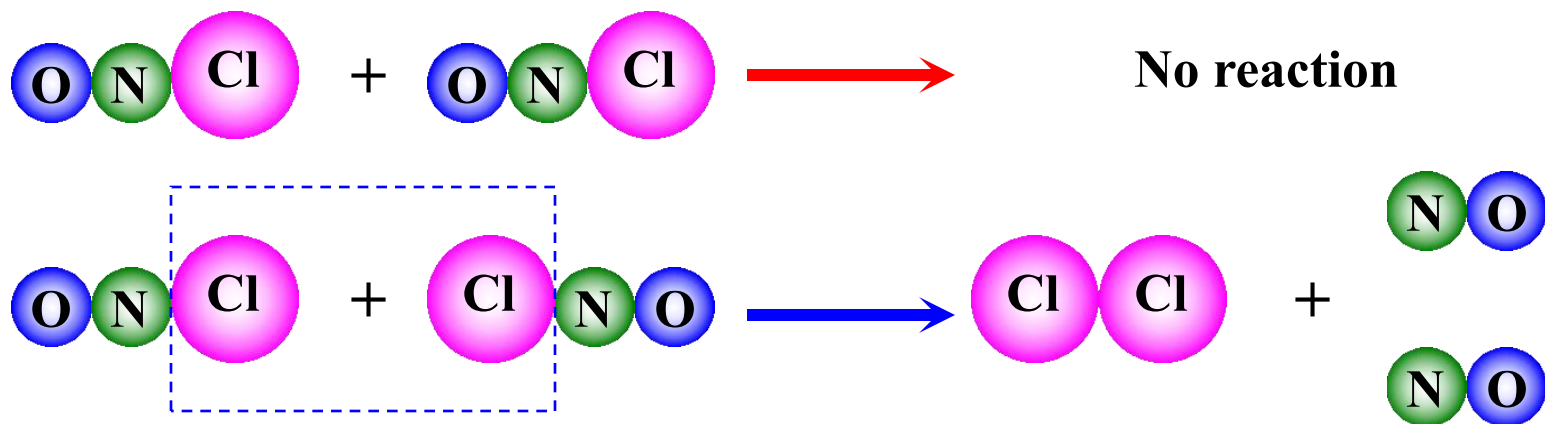
$$k(T) = P \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

理论计算值与实验值发生偏差的原因主要有：

(1) 从理论计算认为分子已被活化，但由于有的分子只有在某一方向相撞才有效；

(2) 有的分子从相撞到反应中间有一个能量传递过程，若这时又与另外的分子相撞而失去能量，则反应仍不会发生；

(3) 有的分子在能引发反应的化学键附近有较大的原子团，由于位阻效应，减少了这个键与其它分子相撞的机会等等。



• 反应 $2\text{NOCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NO}$ 受反应分子碰撞方位的影响
亚硝酸氯

IV. 碰撞理论的优缺点

碰撞理论的优点：

1. 碰撞理论为我们描述了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像，在反应速率理论的发展中起了很大作用
2. 对Arrhenius公式中的指数项、指前因子都提出了较明确的物理意义，认为指数项相当于有效碰撞分数，指前因子 A 相当于碰撞频率。
3. 它解释了一部分实验事实，理论所计算的速率常数 k 值与较简单的反应的实验值相符。

IV. 碰撞理论的优缺点

缺点：

1. 模型过于简单，所以要引入概率因子，且概率因子的值很难具体计算。
2. 阈能还必须从实验活化能求得，所以碰撞理论还是半经验的，这就使该理论失去了从理论上预示 k 的意义。

训练题

1. 根据碰撞理论，温度增加反应速率提高的主要原因是：（ C ）

(A) 活化能降低

(B) 碰撞频率提高

(C) 活化分子所占比例增加

(D) 碰撞数增加

训练题

2. 在碰撞理论中校正因子 P 小于1的主要因素是：（ B ）

(A) 反应体系是非理想的

(B) 空间的位阻效应

(C) 分子碰撞的激烈程度不够

(D) 分子间的作用力

训练题

3. 在简单碰撞理论中，有效碰撞的定义是：（ C ）

(A) 互撞分子的总动能超过E

(B) 互撞分子的相对总动能超过E

(C) 互撞分子联心线上的相对平动能超过E

(D) 互撞分子的内部动能超过E

§ 12.2 过渡态理论

势能面

由过渡态理论计算反应速率常数

过渡态理论(transition state theory)

过渡态理论是1935年由埃林，波兰尼等人在统计热力学和量子力学的基础上提出来的。

他们认为由反应物分子变成生成物分子, 中间一定要经过一个**过渡态**, 而形成这个过渡态必须吸取一定的活化能, 这个过渡态就称为活化络合物, 所以又称为**活化络合物理论**。

用该理论, 只要知道分子的振动频率、质量、核间距等基本物性, 就能计算反应的速率常数, 所以又称为**绝对反应速率理论**。

势能面

该理论认为反应物分子间相互作用的势能是分子间相对位置的函数

$$E_p = E_p(r)$$

1. 量子力学 2. 经验公式

莫尔斯(Morse)公式是对双原子分子最常用的计算势能 E_p 的经验公式：

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

式中 r_0 是分子中双原子分子间的平衡核间距,
 D_e 是势能曲线的井深, a 为与分子结构有关的常数

AB双原子分子根据该公式画出的势能曲线如图所示。

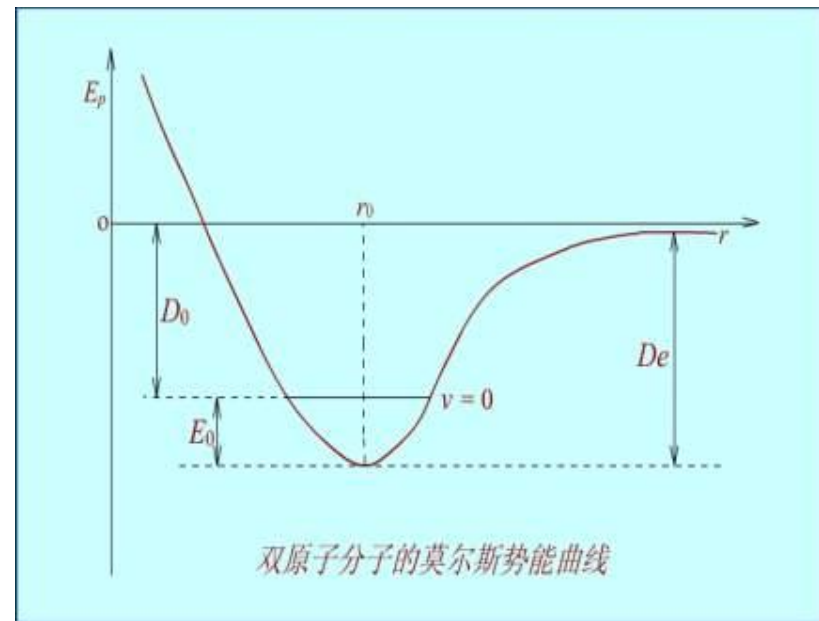
当 $r > r_0$ 时有引力，即化学键力

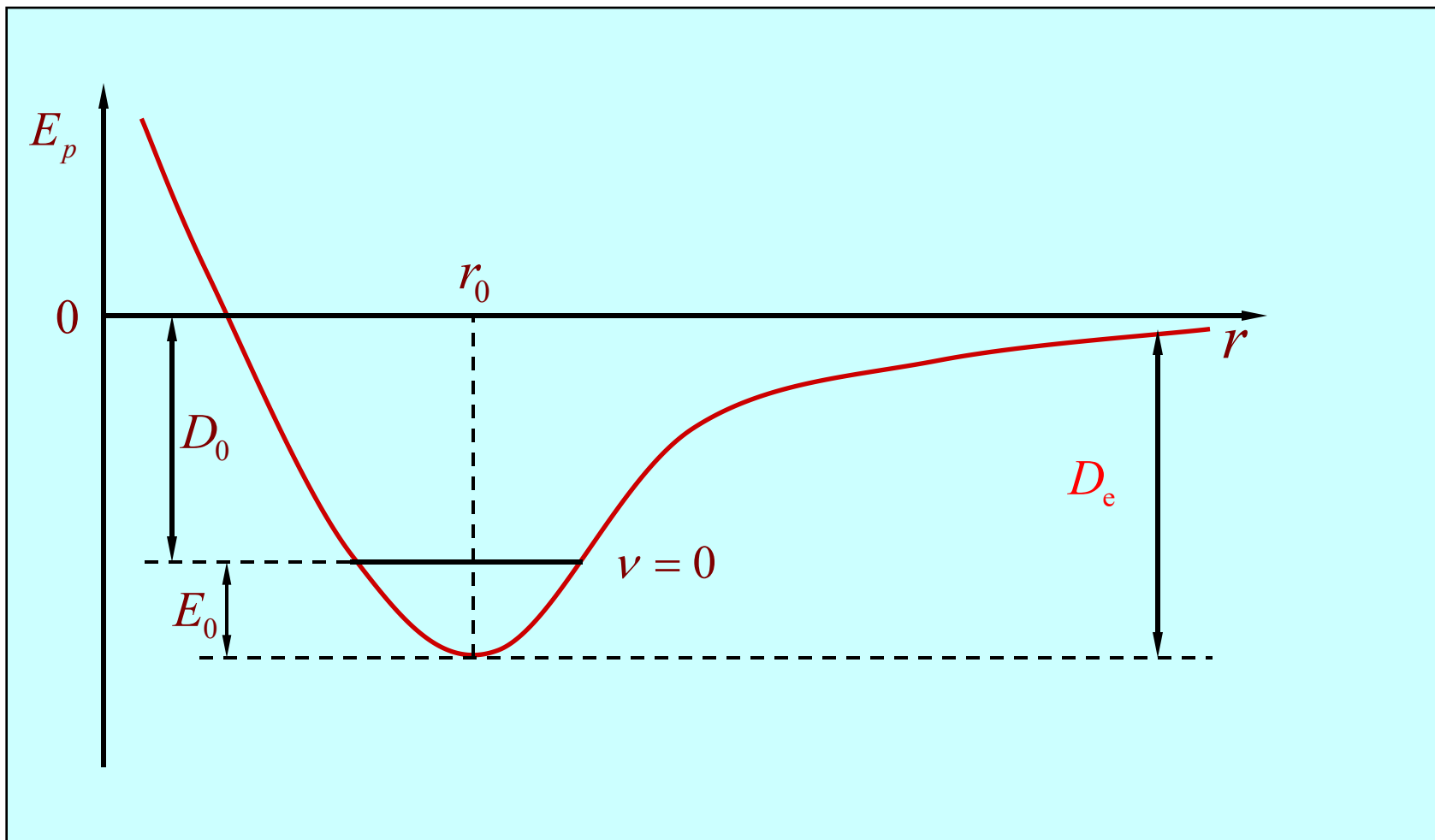
当 $r < r_0$ 时，有斥力

$v = 0$ 时的能级为振动基态能级

E_0 称为零点能

D_0 是为把基态分子解离为孤立原子所需的能量，它的值可从光谱数据得到。





双原子分子的莫尔斯势能曲线

以三原子反应为例：



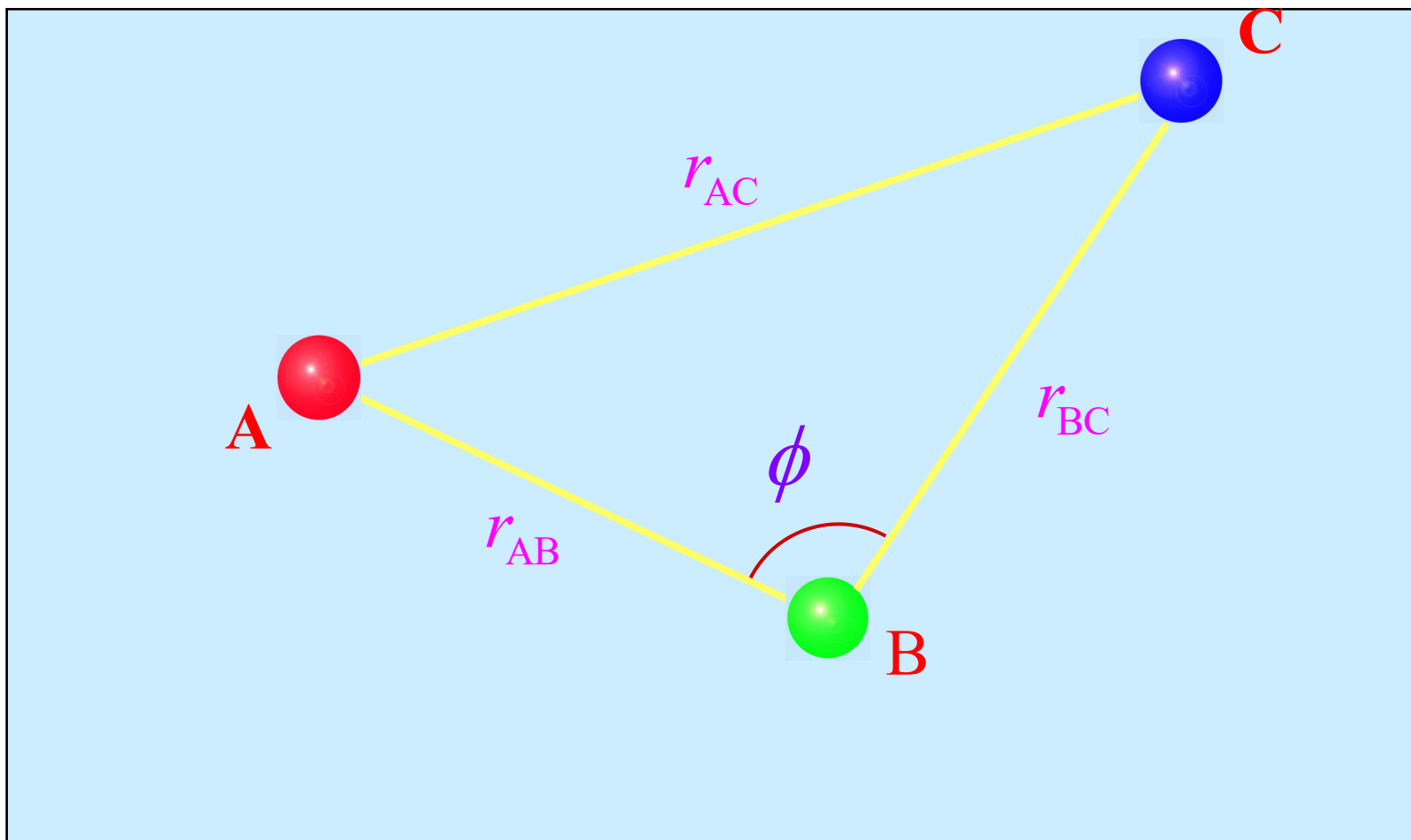
当A原子与双原子分子BC反应时，首先形成三原子分子的活化络合物，该络合物的势能是3个内坐标的函数

$$E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA})$$

或
$$E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, \angle_{ABC})$$

这要用四维图表示

三原子分子的核间距

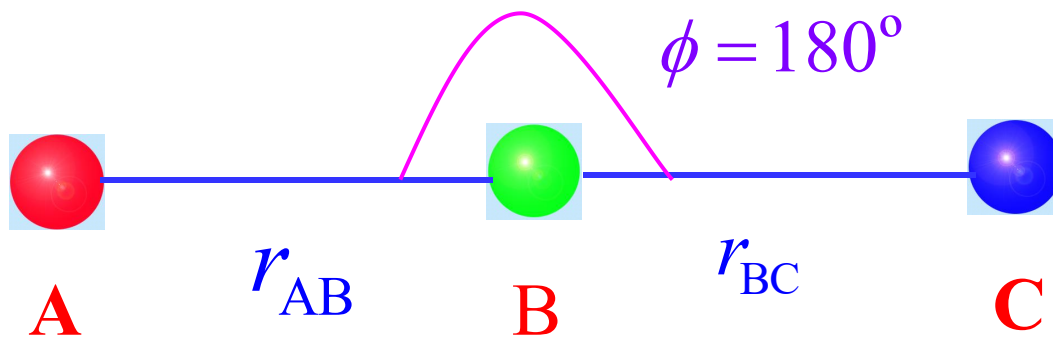


以三原子反应为例：



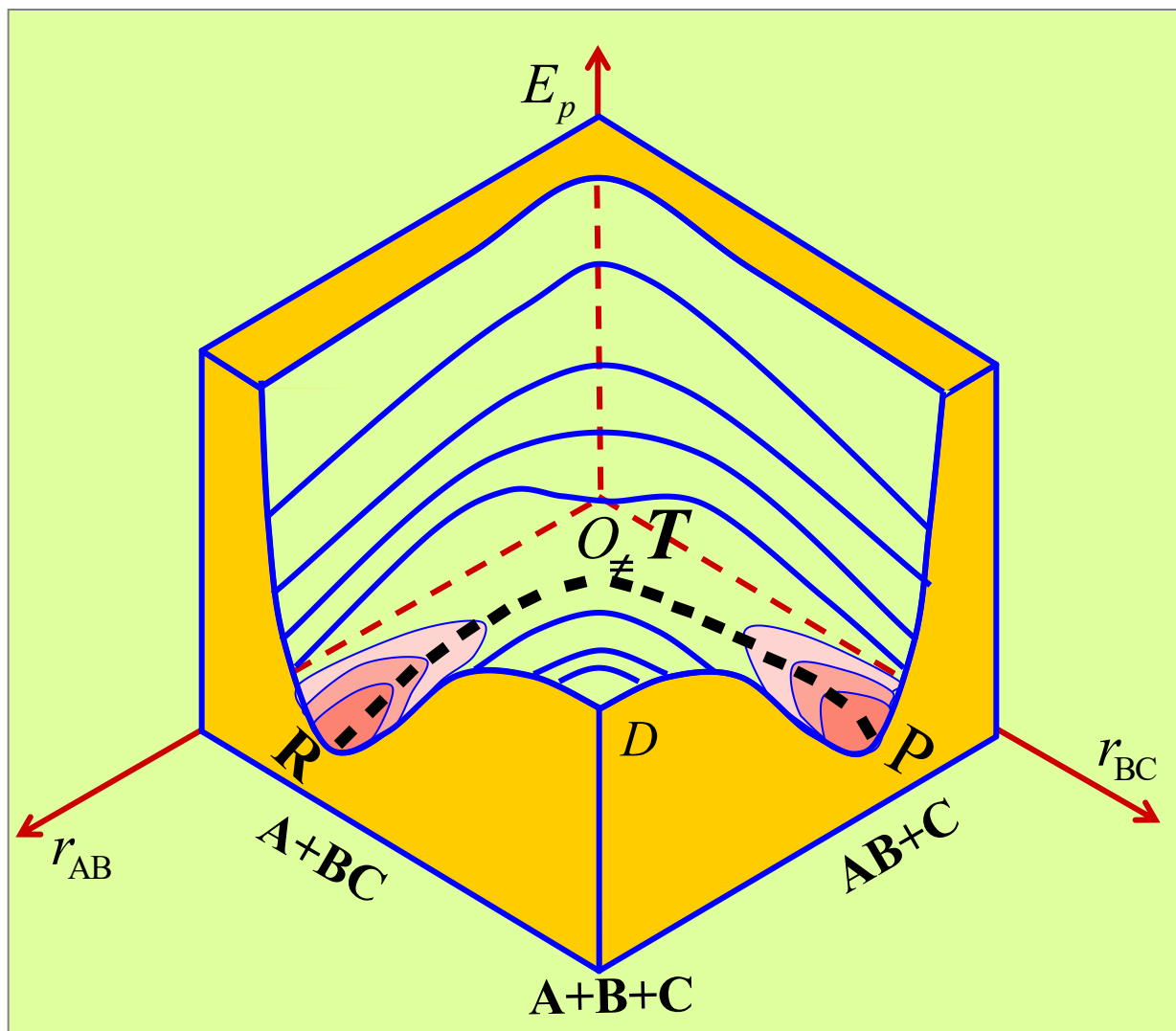
现在令 $\angle ABC = 180^\circ$ ，即A与BC发生共线碰撞，活化络合物为线型分子

即 $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$ ，就可利用三维图表示



随着核间距 r_{AB} 和 r_{BC} 的变化，势能也随之变化
这些不同点在空间构成高低不平的曲面，
称为势能面。

势能面

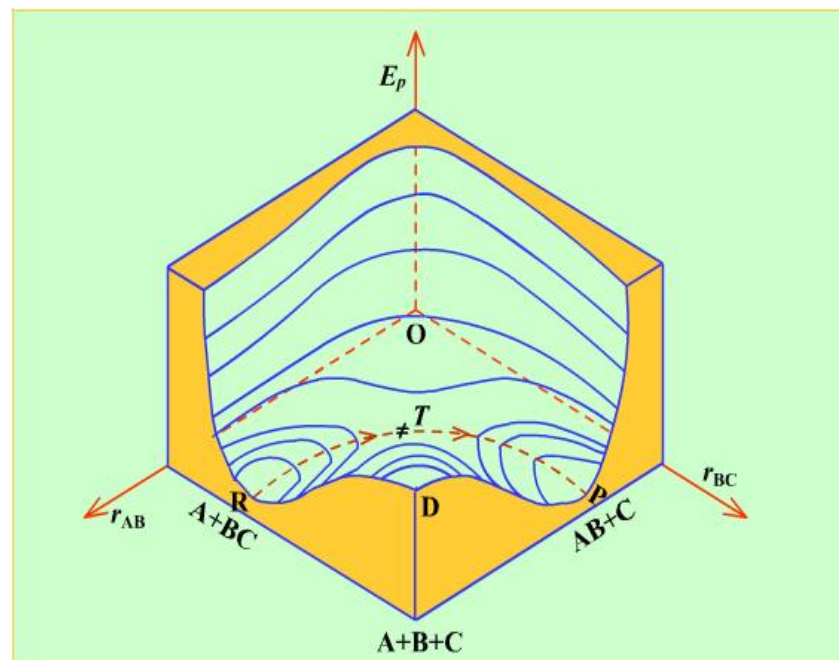


R点 是反应物BC分子的基态。
随着A原子的靠近，势能沿着
RT线升高，到达**T**点形成**活
化络合物**。

随着C原子的离去，
势能沿着TP线下降

P点 是生成物AB分子的稳态

D点 是完全离解为A，B，C
原子时的势能
 OE_p 一侧是原子间的
相斥能很高。



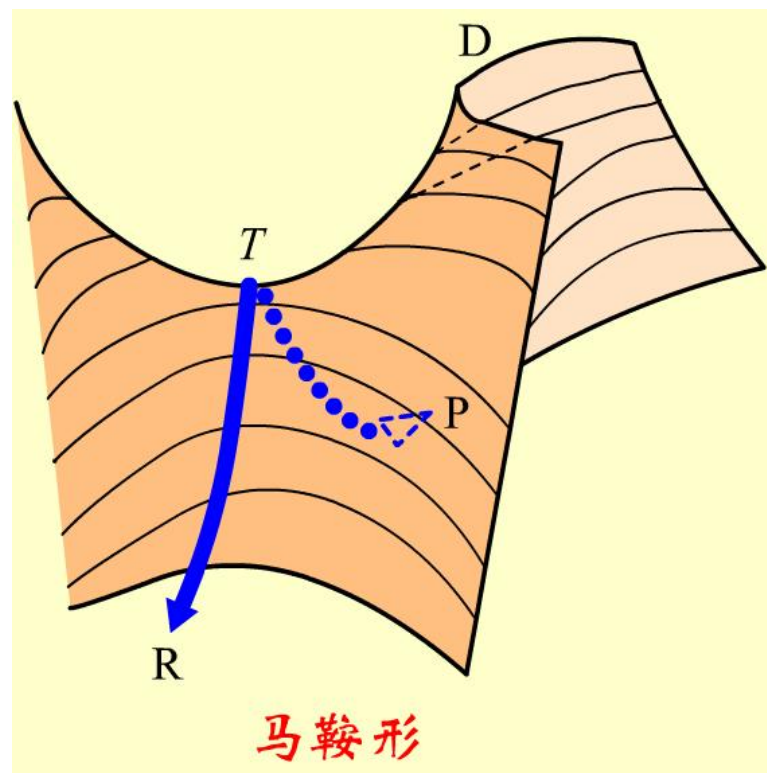
马鞍点 (saddle point)

在势能面上，活化络合物所处的位置 T 点称为**马鞍点**

该点势能与反应物和生成物所处的稳定态能量 R 点和 P 点相比是**最高点**，但与坐标原点一侧和 D 点的势能相比又是**最低点**

如把势能面比作马鞍的话，则马鞍点处在马鞍的中心

从反应物到生成物必须越过一个**能垒**



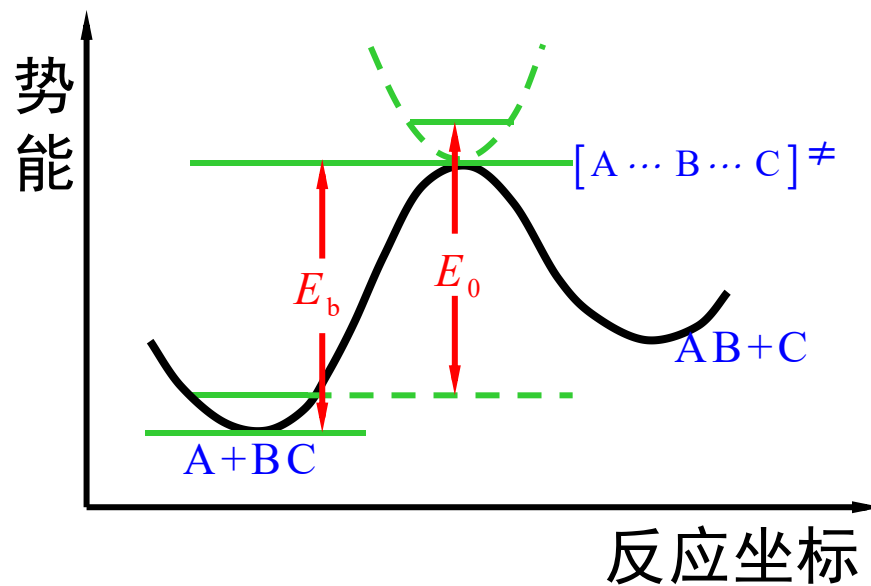


反应坐标 (reaction coordinate)

反应坐标是一个连续变化的参数，其每一个值都对应于沿反应系统中各原子的相对位置。

在势能面上，反应沿着 $RT \rightarrow TP$ 的虚线进行，反应进程不同，各原子间相对位置也不同，系统的能量也不同。

以势能为纵坐标，
反应坐标为横坐标，画出的图可以表示反应过程中系统势能的变化
这是一条能量最低的途径。



势能剖面图

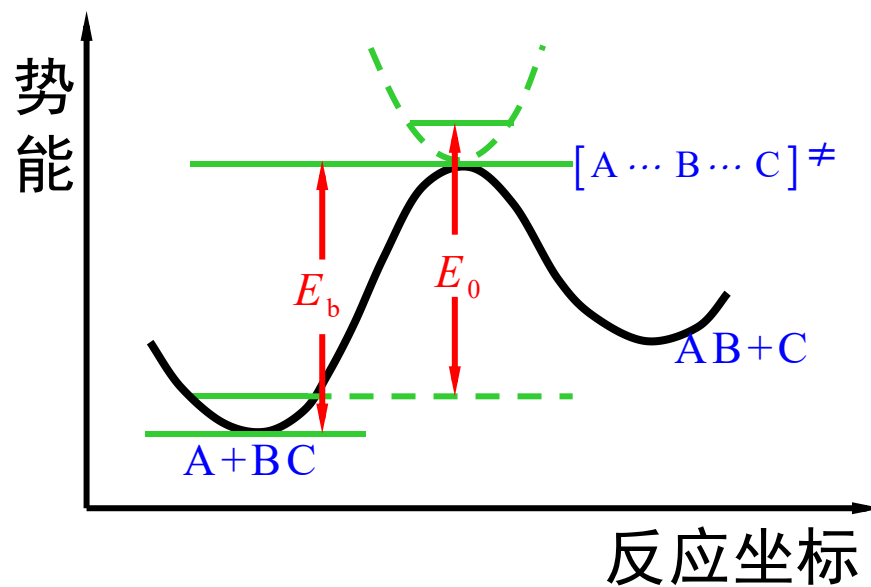
反应坐标 (reaction coordinate)

沿势能面上 R - T - P 虚线剖面图，把 R - T - P 曲线作横坐标，这就是反应坐标。以势能作纵坐标，标出反应进程中每一点的势能，就得到势能面的剖面图。

从反应物 $A+BC$ 到生成物走的是能量最低通道，但必须越过势能垒 E_b

E_b 是活化络合物与反应物最低势能之差， 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。



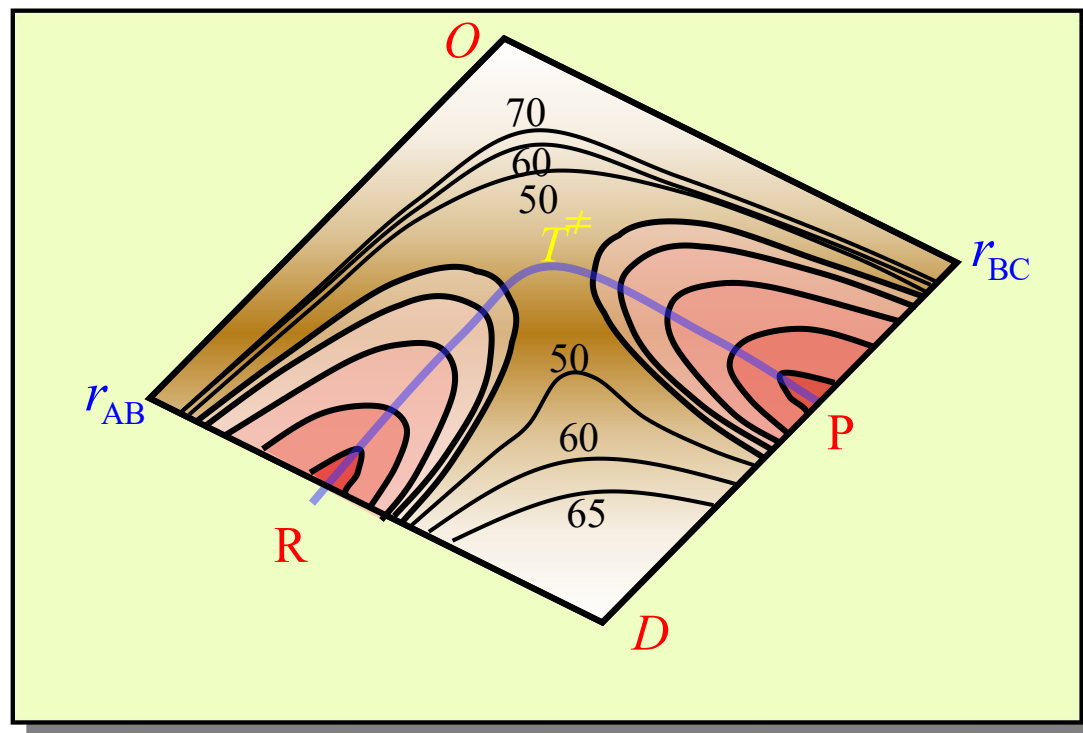
势能剖面图

势能面投影图

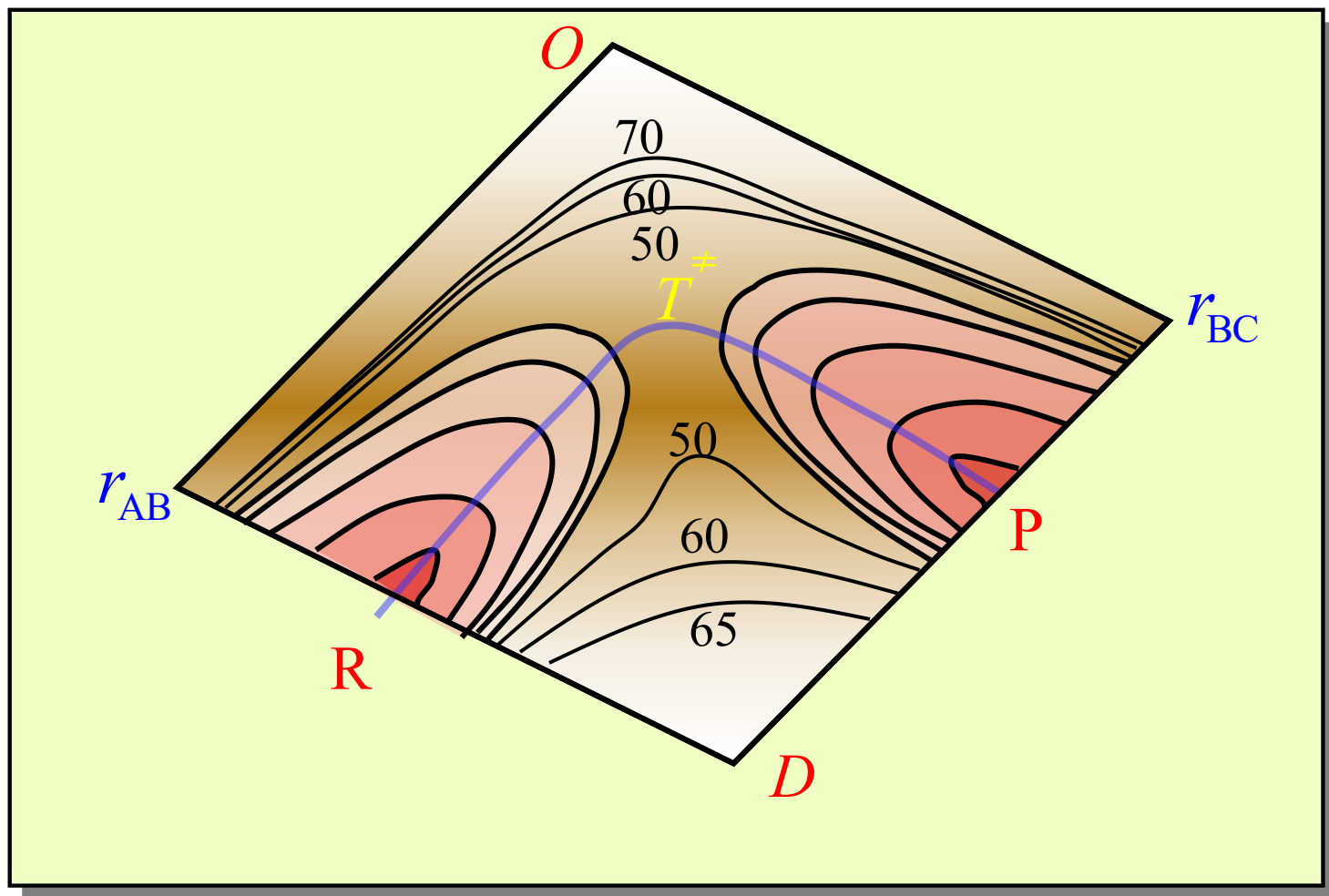
将三维势能面投影到平面上，就得到势能面的投影图。

图中曲线是相同势能的投影，称为**等势能线**，线上数字表示等势能线的相对值

等势能线的密集度表示势能变化的陡度。



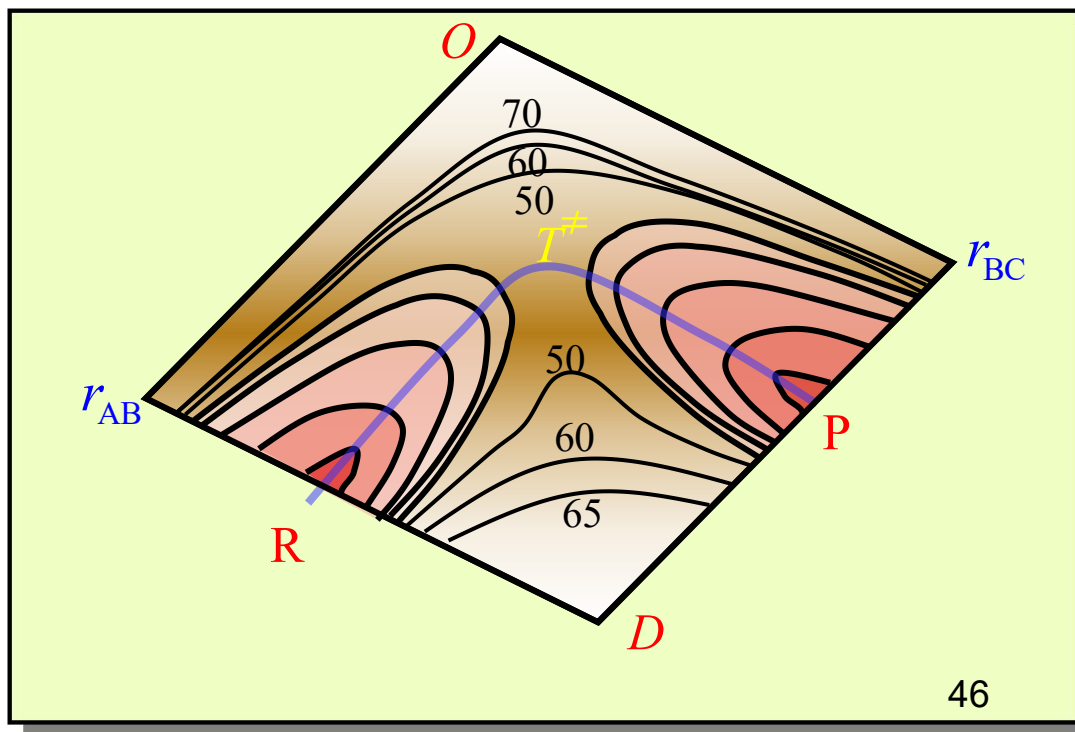
势能面投影图



靠坐标原点(O 点)一方,随着原子核间距变小,势能急剧升高,是一个陡峭的势能峰。

在 D 点方向,随着 r_{AB} 和 r_{BC} 的增大,势能逐渐升高,这平缓上升的能量高原的顶端是三个孤立原子的势能,即 D 点。

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。



由过渡态理论计算反应速率常数

过渡态理论假设：

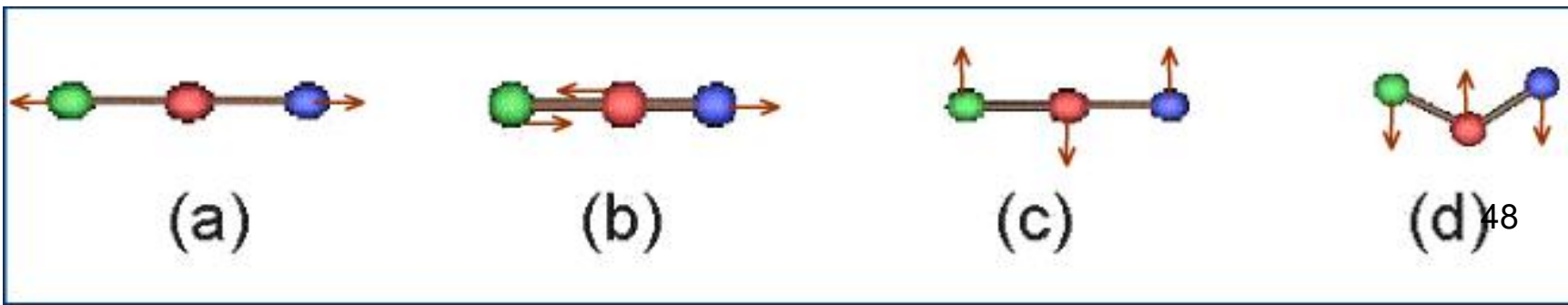
1. 从反应物到生成物必须获得一定的能量，首先形成活化络合物；
2. 活化络合物的浓度可从它与反应物达成**热力学平衡**的假设来计算；
3. 一旦形成活化络合物，就向产物转化，这步是反应的**速决步**。

设某基元反应为 $A + B - C \longrightarrow A - B + C$



$$K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][B - C]}$$

对于三原子分子的活化络合物，有3个平动自由度，2个转动自由度，这些都不会导致络合物的分解
有4个振动自由度，(c)，(d)是弯曲振动，(a)是对称伸缩振动，都不会导致络合物分解



但(b)是不对称伸缩振动，它将导致络合物分解。

振动一次，导致一个络合物分子分解，所以其不对称伸缩振动的频率就相当于络合物分解的速率常数

$$r = -\frac{d[A \cdots B \cdots C]^{\ddagger}}{dt} = \nu[A \cdots B \cdots C]^{\ddagger} \\ = \nu K_c^{\ddagger} [A][B-C]$$

因为

$$r = k[A][B-C]$$

所以速率常数为

$$k = \nu K_c^{\ddagger}$$

方法一： 根据统计热力学在化学平衡中的应用，平衡常数的计算式为

$$K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][B-C]} = \frac{q_\ddagger}{q_A q_{BC}} \quad (q \text{ 不包括体积项})$$

$$= \frac{f^\ddagger}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (f \text{ 不包括体积和零点能})$$

从 f^\ddagger 中再分出不对称伸缩振动的配分函数

$$f^\ddagger = f^{\ddagger'} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

设 $h\nu \ll k_B T$

$$\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \approx \frac{k_B T}{h\nu}$$

$$f^\ddagger = f^{\ddagger'} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_\ddagger}{k_B T}\right)} \approx f^{\ddagger'} \frac{k_B T}{h\nu}$$

$$k = \nu K_c^\ddagger = \nu \frac{k_B T}{h\nu} \frac{f^{\ddagger'}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger'}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

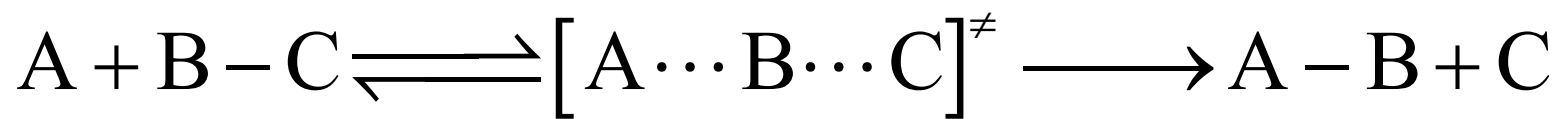
$\frac{k_B T}{h}$ 在常温下约等于 10^{13} s^{-1}

对于一般基元反应，速率常数的计算式为

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger'}}{\prod_B f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

原则上，可不通过动力学实验数据就能计算出反应速率常数的理论值，这就是过渡态理论又被称为绝对反应速率理论的缘故。

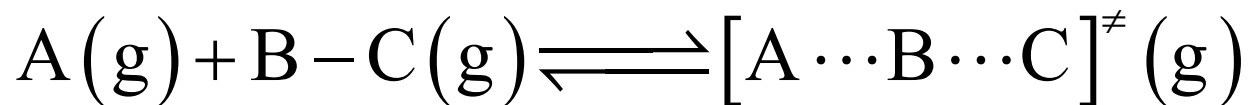
方法二： 用热力学方法计算速率常数



$$\text{令：} \quad K_c^{\ddagger} = \frac{f^{\ddagger'}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

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

设有双原子气相反应



$$K_c^{\ddagger} = \frac{[A \cdots B \cdots C]^{\ddagger}}{[A] [B-C]}$$

$$K_c^{\ominus} = \frac{[A \cdots B \cdots C]^{\ddagger} / c^{\ominus}}{\frac{[A]}{c^{\ominus}} \cdot \frac{[BC]}{c^{\ominus}}} = K_c^{\ddagger} (c^{\ominus})^{2-1}$$

$$K_c^{\ominus} = K_c^{\ddagger} (c^{\ominus})^{n-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} K_c^{\ddagger} \qquad K_c^{\ominus} = K_c^{\ddagger} (c^{\ominus})^{n-1}$$

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

$$K_c^{\ddagger} = (c^{\ominus})^{1-n} \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} G_{\text{m}}^{\ominus} (c^{\ominus})}{RT} \right)$$

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} G_{\text{m}}^{\ominus} (c^{\ominus})}{RT} \right)$$

$$\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} G_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}^{\ddagger} H_{\text{m}}^{\ominus} - T \Delta_{\text{r}}^{\ddagger} S_{\text{m}}^{\ominus}$$

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \exp \left(\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} S_{\text{m}}^{\ominus} (c^{\ominus})}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger} H_{\text{m}}^{\ominus} (c^{\ominus})}{RT} \right)$$

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

说明反应速率还与活化熵有关

若用压力表示，标准态是100 kPa，速率常数为

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^\ominus}{RT}\right)^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ominus G_m^\ominus(p^\ominus)}{RT}\right) \\ &= \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^\ominus}{RT}\right)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ominus S_m^\ominus(p^\ominus)}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ominus H_m^\ominus(p^\ominus)}{RT}\right) \end{aligned}$$

$$\Delta_r^\ominus G_m^\ominus(c^\ominus) \neq \Delta_r^\ominus G_m^\ominus(p^\ominus) \quad \Delta_r^\ominus S_m^\ominus(c^\ominus) \neq \Delta_r^\ominus S_m^\ominus(p^\ominus)$$

在热力学数据表上查到的都是压力是100 kPa时的数值。

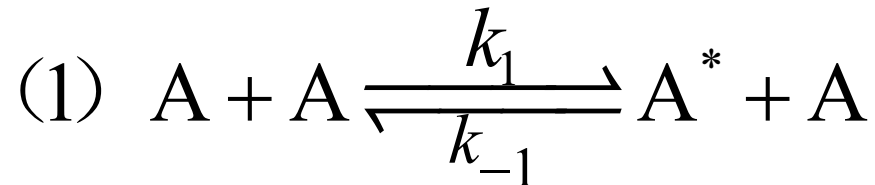
过渡态理论的优缺点

- 优点：**
1. 形象地描绘了基元反应进展的过程；
 2. 原则上可以从原子结构的光谱数据和势能面计算宏观反应的速率常数；
 3. 对Arrhenius经验式的指前因子作了理论说明，认为它与反应的活化熵有关；
 4. 形象地说明了反应为什么需要活化能以及反应遵循的能量最低原理。

缺点： 引进的平衡假设和速决步假设并不能符合所有的实验事实；对复杂的多原子反应，绘制势能面有困难，使理论的应用受到一定的限制。

§ 12.3 单分子反应理论

1922年 Lindemann (林德曼) 对单分子气体反应提出的历程为:



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

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

时滞 (time lag)

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

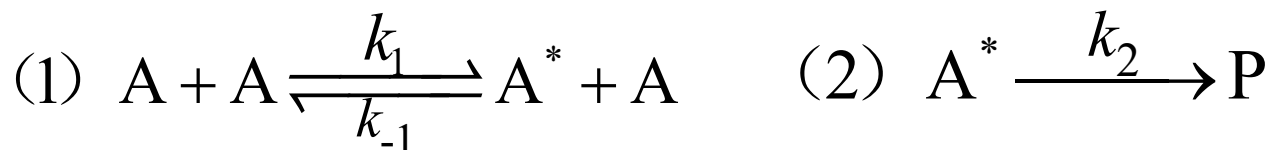
在时滞中，活化分子可能通过碰撞而失活，也可能把所得能量进行内部传递，把能量集中到要破裂的键上面，然后解离为产物。

对多分子的复杂反应，需要的时间要长一点。

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

单分子反应的级数

用稳态法，根据Lindemann机理推导速率方程：



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

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

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

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

单分子反应的级数

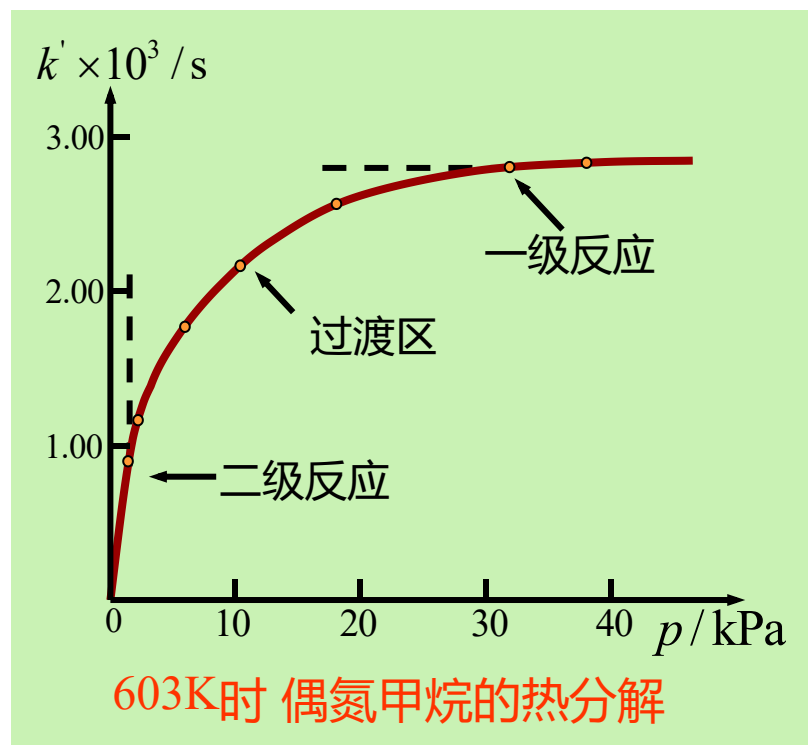
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2}$$

低压时 $k_{-1}[A] \ll k_2$

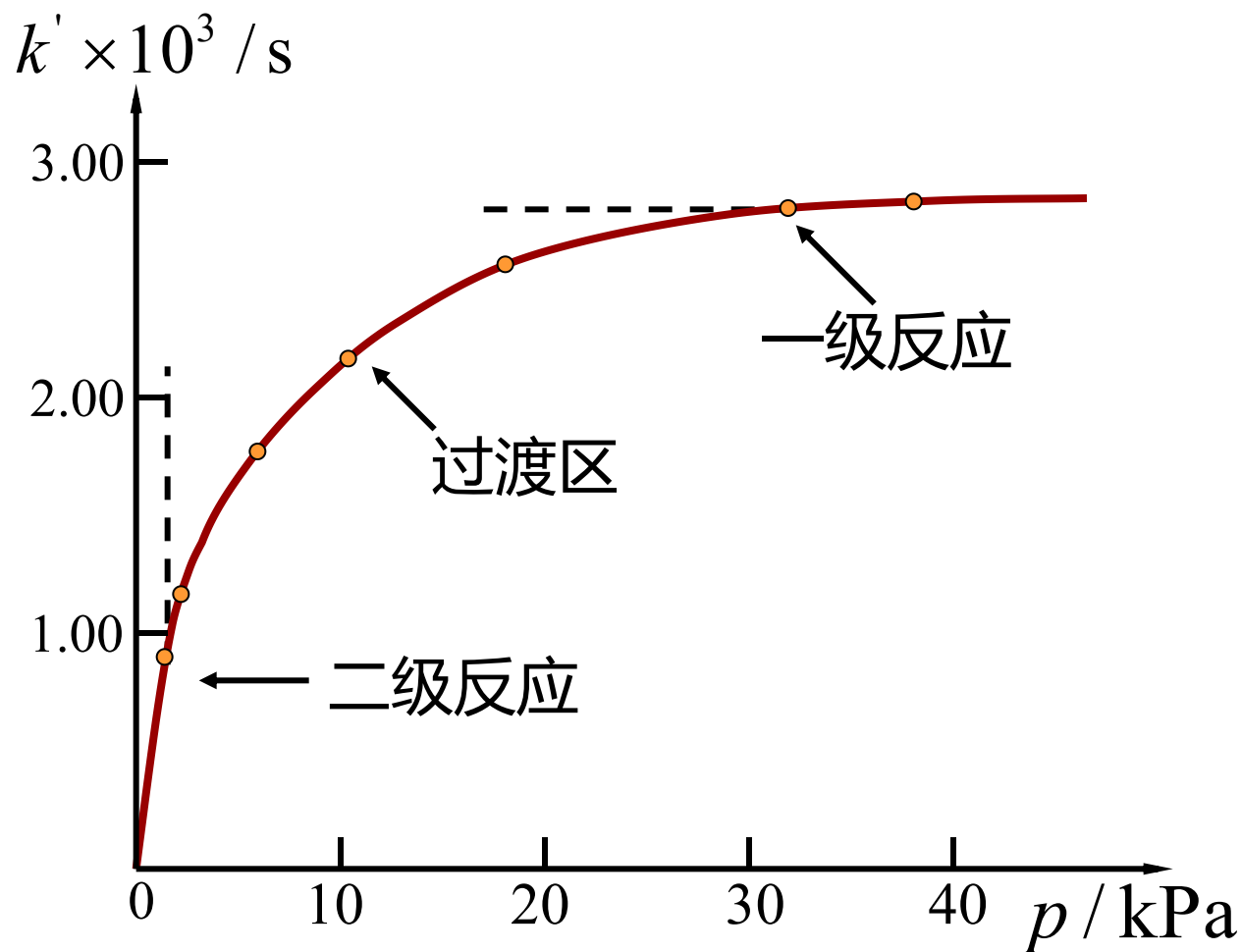
$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad \text{二级反应}$$

高压时 $k_{-1}[A] \gg k_2$

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



单分子反应的级数

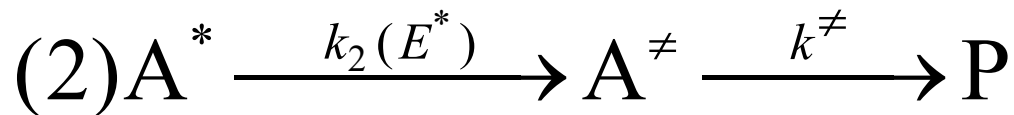
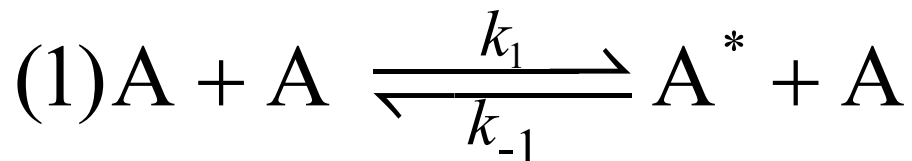


603K时 偶氮甲烷的热分解

RRKM理论

20世纪50年代，Marcus 把30年代由RRK（Rice-Ramsperger-Kassel）提出的单分子反应理论与过渡态理论结合，对Lindemann的单分子理论加以修正，提出了RRKM理论。

该理论提出的反应机理为：



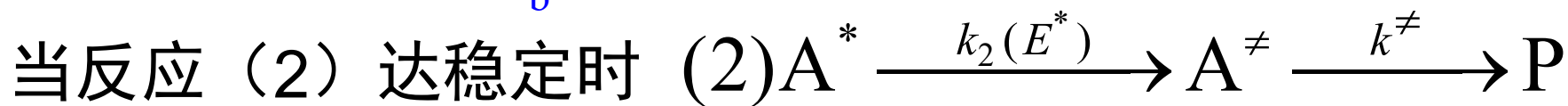
RRKM理论的核心是计算 k_2 的值

他们认为 k_2 是 E^* 的函数

A^* 所获得的能量 E^* 越大，反应速率也越大

$$\text{当 } E^* < E_b \quad k_2 = 0$$

$$\text{当 } E^* > E_b \quad k_2 = k_2(E^*)$$



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

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

§ 12.5 在溶液中进行反应

溶剂对反应速率的影响——笼效应

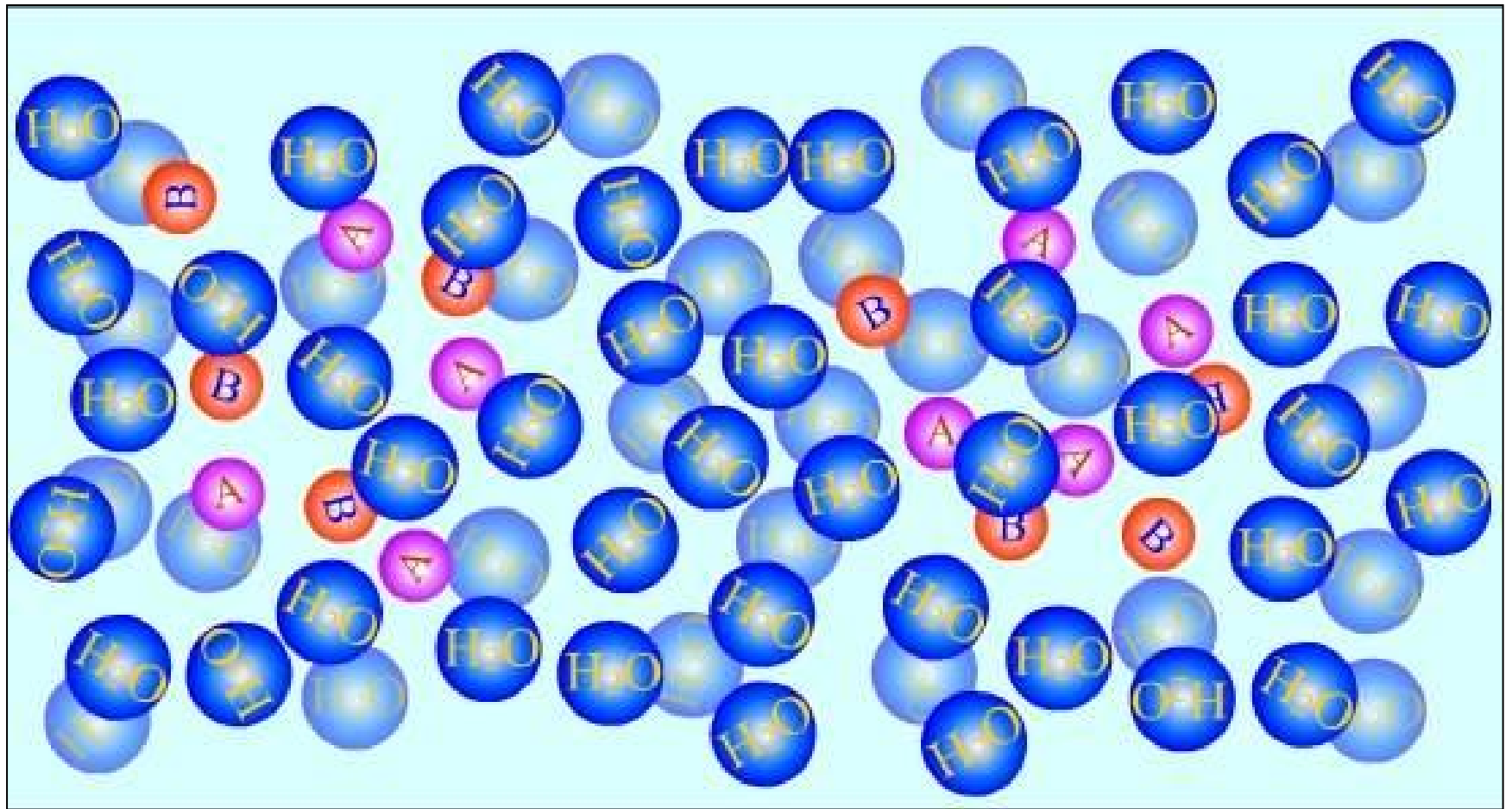
原盐效应

溶剂对反应速率的影响——笼效应

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

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

笼效应示意图



一次遭遇 (one encounter)

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

在一次遭遇中，反应物分子有可能发生反应，也有可能不发生反应。

每次遭遇在笼中停留的时间约为 $10^{-12}\text{s} \sim 10^{-11}\text{s}$

一次遭遇中进行约100~1000次碰撞，频率与气相反应近似。

溶剂对反应速率的影响

溶剂对反应速率的影响是十分复杂的，主要有：

(1) 溶剂**介电常数**的影响 介电常数大的溶剂会降低离子间的引力，不利于离子间的化合反应。

(2) 溶剂**极性**的影响 如果生成物的极性比反应物大，极性溶剂能加快反应速率，反之亦然。

(3) **溶剂化**的影响 反应物分子与溶剂分子形成的化合物较稳定，会降低反应速率；若溶剂能使活化络合物的能量降低，从而降低了活化能，能使反应加快。

(4) **离子强度**的影响 离子强度会影响有离子参加的反应速率，会使速率变大或变小，这就是**原盐效应**。

原盐效应

稀溶液中，离子强度对反应速率的影响称为原盐效应。

例如有反应：



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

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

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

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

取对数并整理得：

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

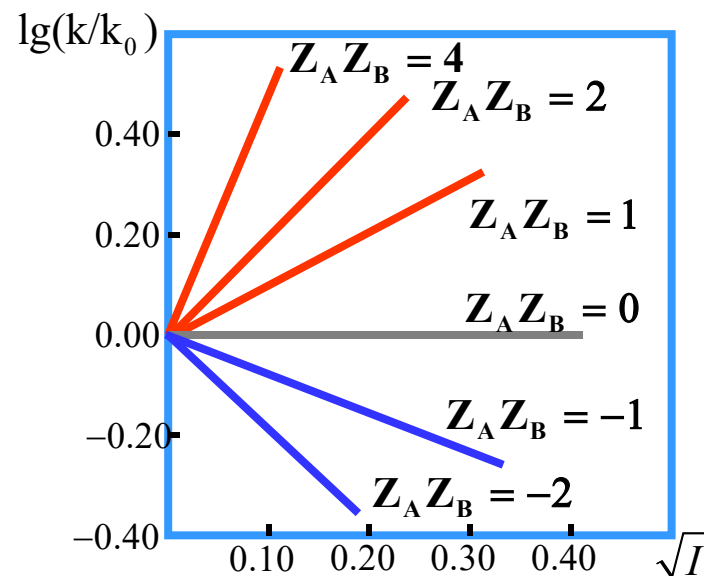
因为 $\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$

代入上式得

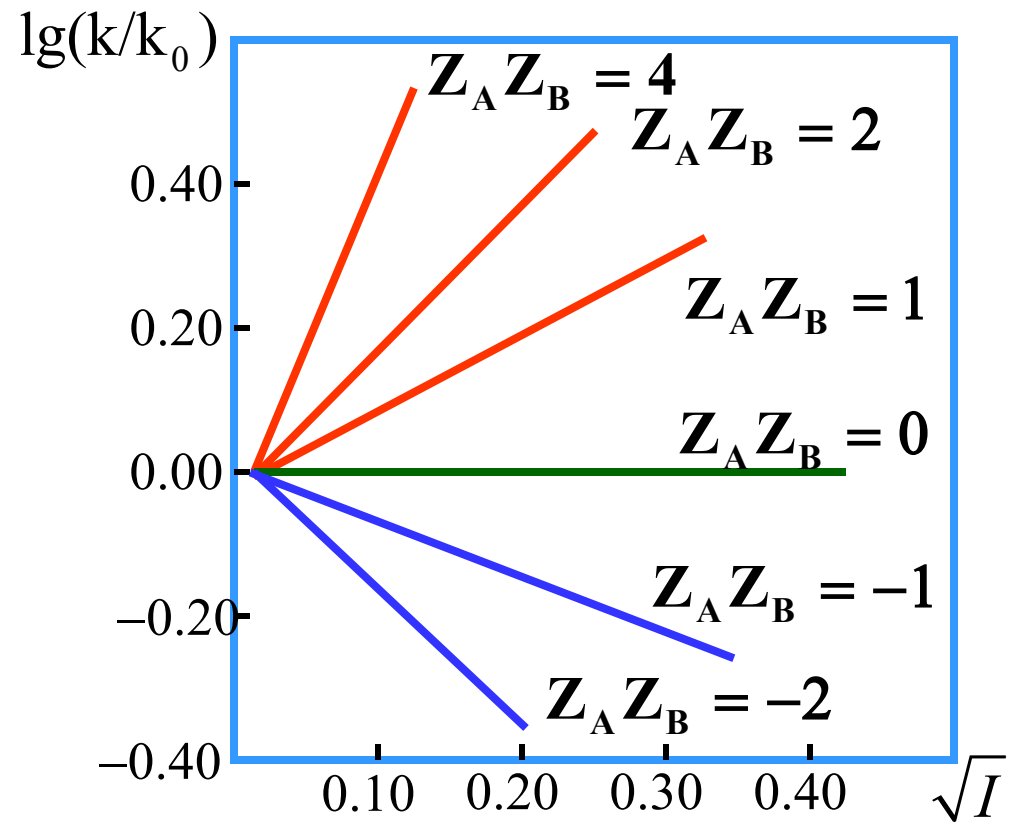
$$\lg \frac{k}{k_0} = -A \left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right] \sqrt{I} = 2 z_A z_B A \sqrt{I}$$

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

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



原盐效应



§ 12.7 光化学反应

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

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

光化学反应与与热化学反应的区别

光的波长与能量



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

$$u = Lh\nu$$

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

由于吸收光量子而引起的化学反应称为光化学反应。

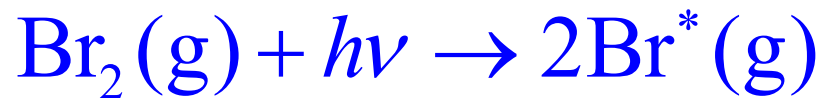
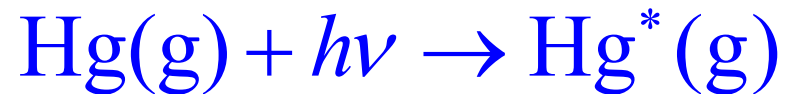
光化学反应的定义

光化学反应与与热化学反应的区别

1. 关于吉布斯能
2. 关于活化能的来源
3. 关于分子所处的状态

光化学反应的初级过程和次级过程

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



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

光化学最基本定律

1. 光化学第一定律

只有被分子吸收的光才能引发光化学反应。

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

2. 光化学第二定律

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

光化学最基本定律

3.Lambert-Beer定律

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

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

κ 是摩尔吸收系数，与入射光的波长、温度和溶剂等性质有关。

量子产率 (quantum efficiency)



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

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

这两个数值很可能不等



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

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

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

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

动力学中常用的量子产率定义为

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

式中 r 为反应速率，用实验测量， I_a 为吸收光速率，用露光计测量。

光化学反应动力学



反应机理

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

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

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

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

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

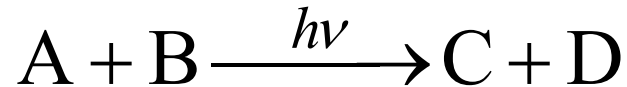
$$[A_2^*] = \frac{I_a}{k_2 + k_3[A_2]}$$

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

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

光化学平衡和热化学平衡

设反应物A、B在吸收光能的条件下进行反应：



若产物对光不敏感，按热反应又回到原态



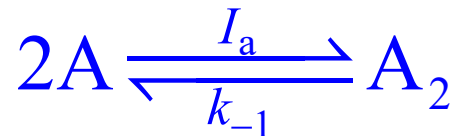
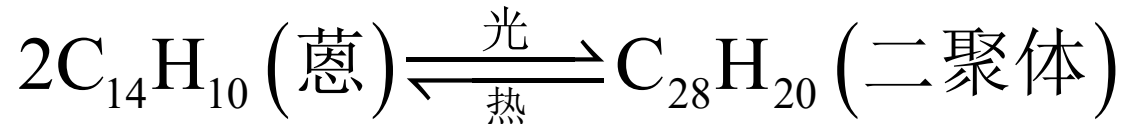
当正逆反应速率相等，达到稳态，称为**光稳定态**

如果在没有光的存在下，上述反应也能达到平衡，这是热化学平衡



光化学平衡和热化学平衡

以蒽的双聚为例



$$r_f = I_a \qquad r_b = k_{-1} [\text{A}_2]$$

达平衡时

$$r_f = r_b \qquad I_a = k_{-1} [\text{A}_2]$$

$$[\text{A}_2] = I_a / k_{-1}$$

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

总结--光化学反应与热化学反应的区别

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



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

总结--光化学反应与热化学反应的区别

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

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

5. 对于光化学反应，如下的关系不存在

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

6. 在光作用下的反应是激发态分子的反应，而热化学反应通常是基态分子的反应

感光反应、化学发光

有些物质对光不敏感，不能直接吸收某种波长的光而进行光化学反应。

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

例如，氢气分解时必须用汞蒸气作感光剂，植物光合作用时要用叶绿素作感光剂。

感光反应、化学发光

将1 mol H₂(g) 解离成氢原子需要的解离能为

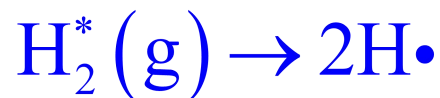
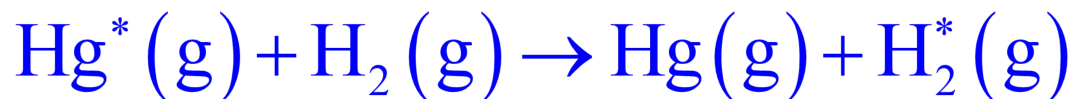
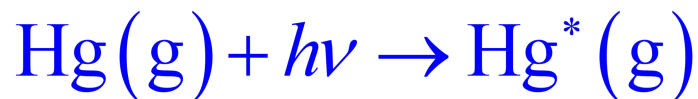
$$436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 mol波长为253.7 nm 的紫外光子的能量为

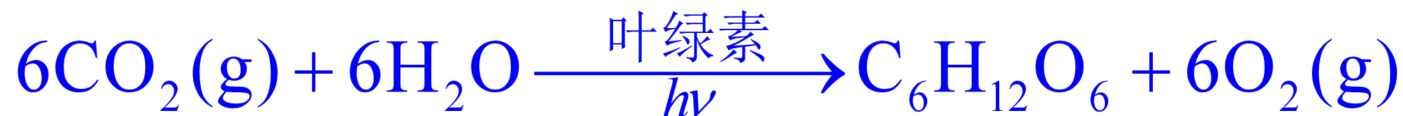
$$\begin{aligned} u &= \frac{Lhc}{\lambda} \\ &= \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{253.7 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &= 472 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

尽管紫外光子的能量已大于氢的解离能，但仍不能使氢解离。 .

感光反应、化学发光



这里汞蒸气起了感光剂的作用



这里叶绿素起了感光剂的作用

化学发光 (chemiluminescence)

化学发光可以看作是光化学反应的逆过程

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

这种辐射的温度较低，故又称化学冷光

不同反应放出的辐射的波长不同。有的在可见光区，也有有的在红外光区，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。

§ 12.9 催化反应动力学

催化剂与催化作用

均相酸碱催化

络合催化

酶催化反应

§ 12.9 催化反应动力学

催化剂与催化作用

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

可加速反应速率的，称为正催化剂

可降低反应速率的，称为阻化剂或负催化剂

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

催化剂是参与反应的，其物理性质有可能改变

催化剂与催化作用

催化剂与反应系统处在同一个相的称为均相催化

如用硫酸作催化剂使乙醇和乙酸生成乙酸乙酯的反应是液相均相反应。

催化剂与反应系统处在不同相的称为多相催化

如用固体超强酸作催化剂使乙醇和乙酸生成乙酸乙酯的反应是多相催化反应。

石油裂解、直链烷烃芳构化等反应也是多相催化反应。

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

催化剂与催化作用

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

加入催化剂 K 后的反应机理为



用平衡假设法推导速率方程

$$r = \frac{d[AB]}{dt} = k_3[AK][B]$$

得：

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

$$[AK] = \frac{k_1}{k_2} [A][K]$$

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

表观速率常数

催化剂与催化作用

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

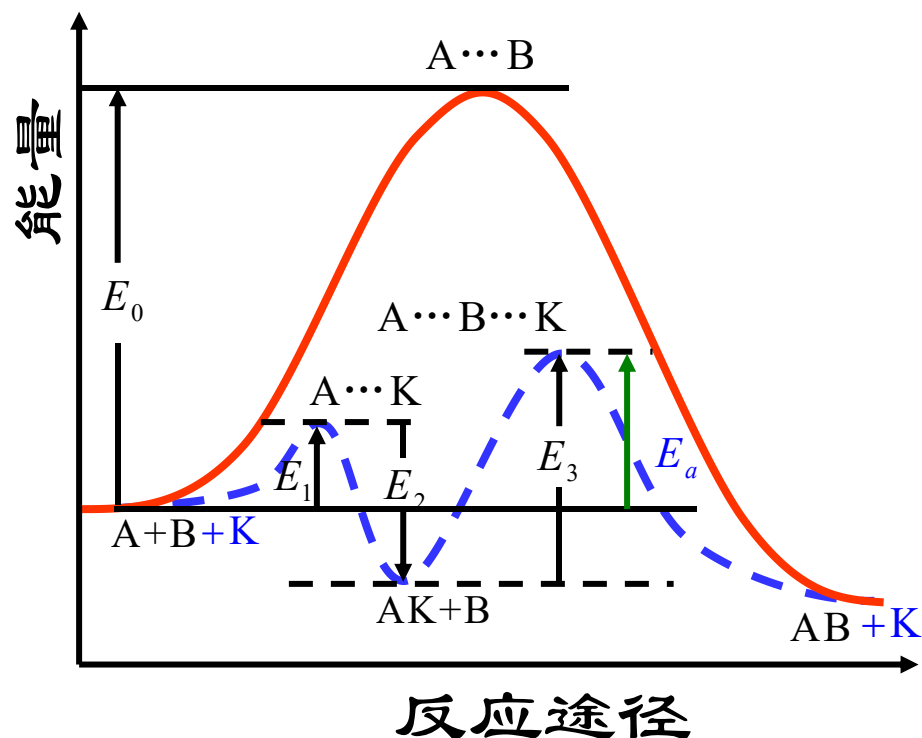
从表观速率常数 k
求得表观活化能为

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

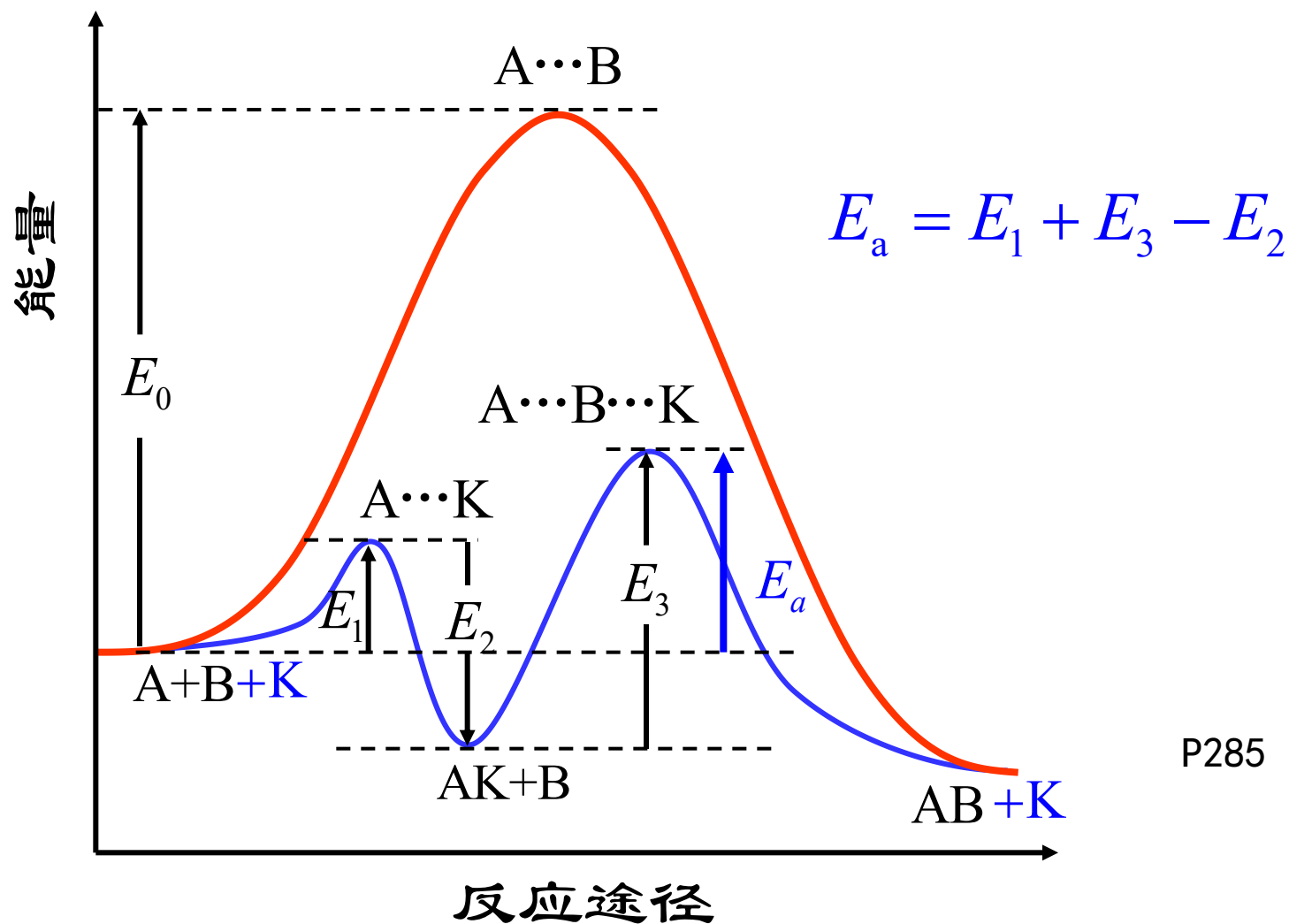
从活化能与反应坐标
的关系图上, 可以看出

$$E_a \ll E_0$$

所以 $k \gg k_0$



催化剂与催化作用



P285

催化剂与催化作用

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

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

如果活化熵改变很大，相当于指前因子改变很大，也可以明显地改变速率常数值。

催化反应的特点

1. 催化剂加速反应速率的本质是改变了反应的历程，降低了整个反应的表现活化能。
2. 催化剂在反应前后，化学性质没有改变，但物理性质可能会发生改变。
3. 催化剂不影响化学平衡，不能改变反应的方向和限度，催化剂同时加速正向和逆向反应的速率，使平衡提前到达。

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

催化反应的特点

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

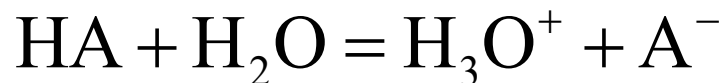
5. 有些反应其速率和催化剂的浓度成正比，这可能是催化剂参加了反应成为中间化合物。

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

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

均相酸碱催化

在酸催化时，酸失去质子的趋势可用它的解离常数 K 来衡量：



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

$$k_a = G_a K_a^\alpha$$

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

式中 G_a , α 均为常数，它决定于反应的种类和反应条件

以 $\lg k_a \sim \lg K_a$ 作图可得一直线

均相酸碱催化

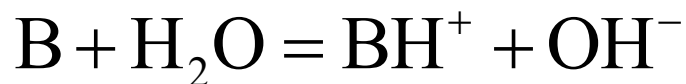
在碱催化反应时，碱催化反应的速率常数 k_b 与碱的解离常数 K_b 成比例，二者的关系为

$$k_b = G_b K_b^\beta$$

式中 G_b, β 均为常数，它决定于反应的种类和反应条件

α, β 均为正值，其值介于 $0 \sim 1$ 之间

碱的解离平衡为



碱的解离常数为

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

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

络合催化

在反应过程中，催化剂与反应基团直接形成中间络合物，使反应基团活化

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

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

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

酶催化反应

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

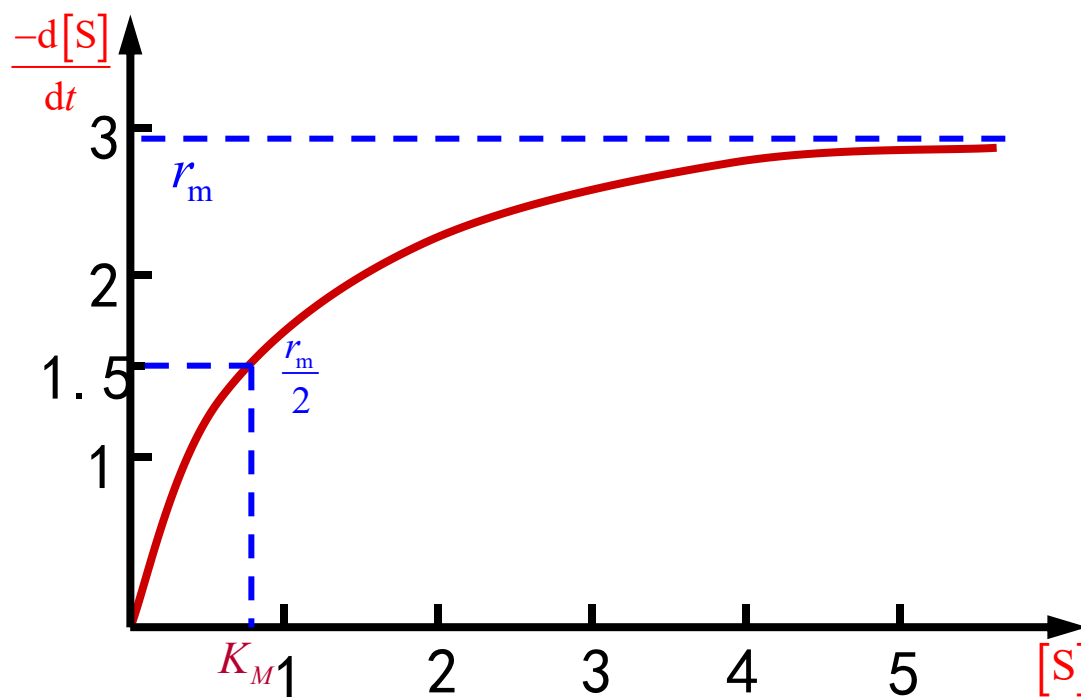
2. 当 $[S] \ll K_M$ 时

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

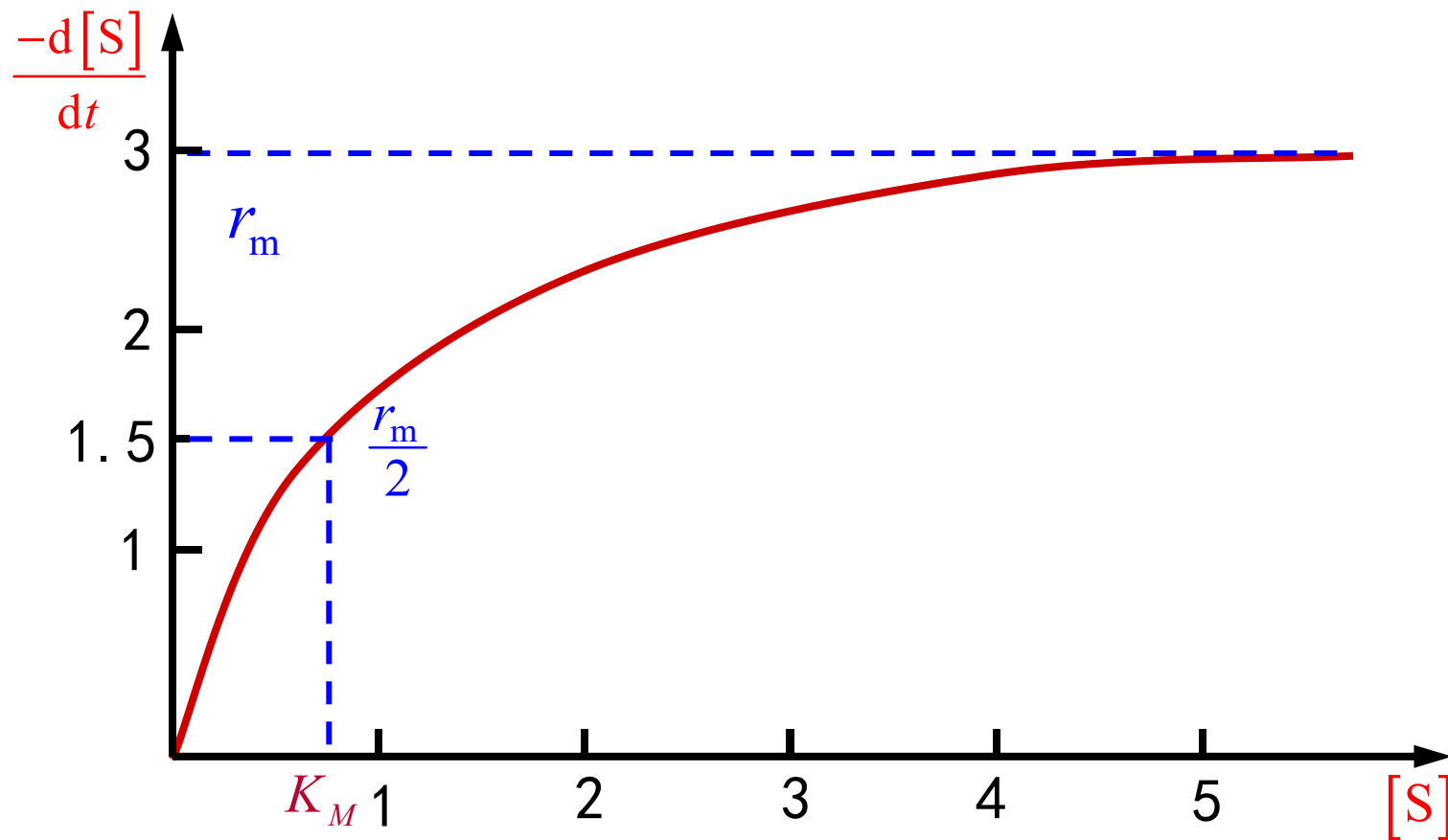
对[S]呈一级

3. 当 $[S] \rightarrow \infty$ 时,

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



酶催化的反应速率曲线



典型的酶催化反应速率曲线

下面的数学处理可以求出 K_M 和 r_m

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]} \\ r_m &= k_2[E_0] \end{aligned} \right\} \frac{r}{r_m} = \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

重排得：

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

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

从斜率和截距求出 K_M 和 r_m

酶催化反应特点

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