

## 第十一章 化学动力学基础（二）

教学目的：

通过本章学习，使学生理解碰撞、过渡态和单分子反应理论，了解一些特殊反应的动力学规律。

基本要求：

1. 了解化学反应动力学的碰撞、过渡态和单分子反应理论的基本内容，弄清几个能量的不同物理意义及相互关系。
2. 了解溶液中反应的特点和溶剂对反应的影响。
3. 了解快速反应所常用的测定方法及弛豫时间。
4. 了解光化学反应和催化反应的特点。

教学重点、难点：

过渡态理论中  $E_c$ 、 $E_b$ 、 $E_0$ 、 $\Delta_r H_m^\ddagger$ 、 $\Delta_r S_m^\ddagger$  与  $E_a$  之间的关系。

教学内容：

### § 11.1 碰撞理论

一、碰撞理论基本论点：

分子碰撞理论是在接受了阿仑尼乌斯活化态、活化能概念的基础上，利用分子运动论于 1918 年由路易斯建立起来的。其基本论点是：

- (1) 反应物分子要发生反应必须碰撞，反应物分子间的接触碰撞是发生反应的前提。
- (2) 不是任何反应物分子间的碰撞均能发生反应，只有那些能量较高的活化分子、并满足一定的空间配布几何条件的碰撞反应才能发生。
- (3) 活化分子的能量较普通能量高，它们碰撞时，松动并部分破坏了反应物分子中的旧键，并可能形成新键，从而发生反应，这样的碰撞称为有效碰撞或非弹性碰撞，活化分子愈多，发生化学反应的可能性就愈大。
- (4) 若从  $Z_{A,B}$  表示单位时间、单位体积内 A、B 分子碰撞总数，以  $q$  代表有效碰撞在总碰撞数  $Z_{A,B}$  中所占的百分数，则反应速率可表示为，

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{A,B}}{L} \cdot q$$

二、双分子的互碰频率

两个分子碰撞过程就是在分子的作用力下，两个分子相互靠近到一定距离时又相互排斥开来的过程。两个分子的质心在碰撞过程所能到达的最短距离称为有效直径（或碰撞直径）。其数值往往要稍大于分子本身的直径。在分子碰撞理论中，采用了刚球模型，设 A、B 两种分子都是完全弹性的、无压缩性的刚球，

二者半径各为  $\frac{1}{2}d_A$ ； $\frac{1}{2}d_B$ 。设单位体积中 A 的分子数为  $\frac{N_A}{V}$ ，A 分子运动的平均速率为  $\langle u_A \rangle$ 。假定 B 分子是静止的，那么一个 A 分子与静止 B 分子的碰撞

次数为  $Z'_{AB}$ ，A、B 分子的碰撞直径为  $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ ，碰撞截面为  $\pi d_{AB}^2$ 。在时间  $t$  内，A 分子走过的路程为  $\langle u_A \rangle t$ ，碰撞截面所掠过的体积为  $\langle u_A \rangle t \pi d_{AB}^2$ 。凡是质心落在这个体积内的静态 B 分子都可能与 A 碰撞。所以移动着的 A 分子在单位时间内与静止 B 分子相碰的次数（即碰撞频率）为： $Z'_{AB} = \langle u_A \rangle t \pi d_{AB}^2$ ，由于 B 分子也在运动，因此要用相对速率  $u_r$  来代替平均速率 ( $u$ )，A 与 B 的相对速率有几种情况：

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

考虑平均情况，则

$$u_r = \sqrt{\langle u_A \rangle^2 + \langle u_B \rangle^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A} + \frac{8RT}{\pi M_B}}$$

令（折合质量） $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ，则  $u_r = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$

那么，单位时间，单位体积内所有运动着的 A、B 分子碰撞的总次数为：

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} [A][B]; \quad \text{对浓度为}[A]\text{的同种分子}$$

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} [A]^2$$

常温常压下  $Z_{AB}$  的数量级约为  $10^{35} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ 。

### 三、硬球碰撞模型

设 A、B 为两个没有结构的硬球分子。质量分别为  $m_A$  和  $m_B$ ，折合质量为  $\mu$ 。

运动速度分别为  $u_A$ 、 $u_B$ 。总能量  $E = \frac{1}{2} m_A u_A^2 + \frac{1}{2} m_B u_B^2$ 。同时总能量  $E$  也可以考虑为质心整体运动的动能( $\epsilon_g$ ) 和分子间相对动能( $\epsilon_r$ )之和，即：

$$E = \frac{1}{2} (m_A + m_B) u_g^2 + \frac{1}{2} \mu u_r^2, \quad u_g \text{ 代表质心的速度, } u_r \text{ 代表相对速度。质心动能}$$

$\epsilon_g$  是两个分子在空间的整体运动的动能，它对发生化学反应所需的能量没有贡献。而能够衡量两个分子互相趋近时能量大小的是相对平动能  $\epsilon_r$ 。

若以相对速度  $u_r$  代替 A 分子和 B 分子的运动速度  $u_A$  和  $u_B$ 。则两硬球碰撞运动可看作一个分子不动（如 A 分子），而另一个具有相对速度为  $u_r$  的分子（如 B 分子）向 A 分子运动，如图所示。相对速度  $u_r$  与连心线 AB（即  $d_{AB}$ ）之夹角为  $\theta$ 。通过 A、B 分子质心分别作与相对速度  $u_r$  平行的线。平行线之间距离为  $b$ 。此  $b$  称为碰撞参数，表示两分子接近的程度。 $b = d_{AB} \sin \theta$ 。当两分子迎头碰撞时， $\theta = 0, b = 0$ ；当  $b > d_{AB}$  时，不会发生碰撞，所以碰撞截面  $\sigma_c$  为

$\sigma_c = \pi d_{AB}^2$ ，凡是两个分子落在这个截面内者都有可能发生碰撞。分子碰撞的相

对平动能为  $\frac{1}{2}\mu u_r^2$ ，它在连心线上的分量为  $\varepsilon_r$ ，只有当  $\varepsilon_r$  值超过某一规定值  $\varepsilon_c$  时，A、B 的碰撞才是有效的，才能导致反应的发生。称  $\varepsilon_c$  为化学反应的临界能或阈能。对于不同的反应， $\varepsilon_c$  值不同，但发生反应的必要条件是： $\varepsilon_r \geq \varepsilon_c$ ，如果当碰撞参数  $b$  等于某一值  $b_r$  时，可使  $\varepsilon_r$  等于  $\varepsilon_c$ ，则：当  $\varepsilon_c$  一定时，凡是  $b_r \leq b$  的所有碰撞（这时  $\varepsilon_r \geq \varepsilon_c$ ）都是有效的，因此反应截面定义为：

$$\sigma_r = \pi b_r^2 = \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_r}\right)$$

#### 四、微观反应与宏观反应之间的关系

反应截面是微观反应动力学基本参数，而速率常数  $k$  和实验活化能  $E_a$  等是宏观反应动力学参数。如何从反应截面求速率常数  $k$  和实验活化能  $E_a$ ，反映了微观反应与宏观反应之间的关系。

设 A、B 两束相互垂直交叉的粒子（原子或分子）流。由于单位体积中粒子数很低，在交叉区域只发生单次碰撞。A 和 B 的相对速度为  $u_r$ ，当 A、B 的浓度

为  $[A]$ 、 $[B]$  时，则  $k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right)$ ，分析比较可知有效碰撞分数为

$$q = \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right) \text{，对 } 1\text{mol 粒子而言 } q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

#### 五、反应阈能与实验活化能的关系

阈能  $E_c$  不等于活化能  $E_a$ ，其中  $E_c$  与温度  $T$  无关，而活化能  $E_a$  与  $T$  有关，由上式可通过  $E_a$  求得  $E_c$ 。当温度不太高时，可认为  $E_a$  为常数，这时  $E_c$  可为  $E_a$  代

替；当温度较高时， $E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$

#### 六、概率因子（方位因子、空间因子） $P$

对一些常见反应，用 SCT 理论计算所得的  $k(T)$  和  $A$  值与实验结果基本相符。但有不少反应理论计算的  $k(T)$  值比实验值大很多（大到  $10^5 \sim 10^6$  倍）。为解决这一困难，在公式中加入一校正因子  $P$ （概率因子或空间因子），这样

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

$P$  值可以从 1 高到  $10^{-9}$ 。 $P$  中包括了降低分子有效碰撞的所有各种因素。

例如对于复杂分子，虽已活化，但仅限于在某一定的方位上的碰撞才是有效碰撞，因而降低了反应的速率。又如当两个分子相互碰撞时，能量高的分子将一部分能量给予能量低的分子，这种传递作用需要一定的碰撞延续时间。虽然碰撞分子有足够能量，但若分子碰撞的延续时间不够长，则能量来不及彼此传递，分子就分开了。因此使能量较低的分子达不到活化，因而构成了无效的碰撞也就不可能引起反应。或者分子碰撞后分子虽获得了能量，但还需要一定时间进行内部

的能量传递以使最弱的键断裂，但是在未达到这个时间以前，分子又与其他分子互碰而失去了活化能，从而也构成无效碰撞，影响了反应的速率。对于复杂的分子、化学键必须从一定的部位断裂。倘若在该键的附近有较大的原子团，则由于空间效应，一定会影响该键与其他分子相碰撞的机会，因而也降低了反应速率。以上种种理由只能说明，P 是碰撞数的一个校正项，但是为什么 P 的变化幅度有如此之大，则并无十分恰当的解释。

## 七、碰撞理论的成败之处

### 1、成功之处：

(1) 碰撞理论揭示了反应究竟是如何进行的一个简单而明了的物理图象，从微观上说明了基元反应速率公式的由来和阿仑尼乌斯公式成立的原因：

(2) 碰撞理论对  $\exp(-\frac{E_a}{RT}), A, E_c$  等都提出了较明确的物理意义。

(3) 碰撞理论肯定了  $E_a$  与温度有关。

### 2、不足之处：

(1) 碰撞理论将分子看作没有结场的刚球过于简单粗糙，因而 k 值常与实验结果相关较大。

(2) 在碰撞理论中，阈能  $E_c$  还必须由实验活化能求得。

## § 11.2 过渡状态理论（活化络合物理论或绝对反应速率理论）

过渡状态理论是在统计力学和量子力学的基础上由爱伦（Eyring）和包兰义（Polanyi）等人建立的（1935）。

### 一、基本论点

从简单反应  $A + B \rightarrow C \rightarrow AB + C$  为例，过渡状态理论认为：

(1) 反应物到产物必须经过一种过渡状态，即反应物分子活化形成活化络合物的中间状态，反应物与活化络合物之间能很快速成化学平衡。

(2) 活化络合物又可分解为产物，活化络合物分解步骤为慢步骤，化学反应速率由活化络合物分解步骤决定，

(3) 反应物分子间相互作用势能是分子间相对位置的函数，反应物转化为产物的过程是体系势能不断变化的过程。

(4) 过渡状态理论提供了由物质基本结构系数（ $v, m, r, I$  等）计算反应速率常数的方法。

### 二、势能面（过渡态理论物理模型）

原子间相互作用表现为原子间有势能  $E_p$  存在，而势能  $E_p$  的值是原子的核间距  $r$  的函数，量子力学在处理这一双原子分子体系时比较复杂，而莫尔斯（Morse）经验公式就比较准确和常用了。为了在三维空间描述体系的势能变化，需要将某个量固定下来，设  $\angle ABC = 180^\circ$  这就是能常所说共线碰撞，此时活化络合物为线型分子，体系势能的变化可用三维空间中的曲面表示。

随着  $r_{AB}$   $r_{BC}$  的不同，则  $E_p$  不同，于是在三维空间的这些不同点构成一个高低不同的曲面。这个势能面有两个山谷，山谷的谷口分别相应于反应的初态和终态，连接这两个山谷的谷口的山脊顶点是势能面上的鞍点，反应物从一侧山谷的谷底，沿着山谷爬上鞍点，这时形成活化络合物，用“≠”表示，然后再沿另一侧山谷下降到另一谷底，形成生成物，其所经路线如图中虚线所示。这是一条最低能量的反应途径，称为反应坐标，与坐标原点 O 相对的一侧势能是很高的，

分子完全解离为原子（即 A+B+C）的状态 S 点。所以鞍点 Q 与坐标原点 O 和分子完全解离的 S 点相比是势能最低点；而与入口处 R 点和出口处 P 点相比是势能最高点，这就决定了活化络合物，既不稳定，又相对稳定的特点。

如果把势能面上等势能线（类似于地图上的等高线）投射到底面上，就得到一条条等势能曲线，数字愈大，势能愈多。R 为反应物势能点，P 为产物势能点，Q 为活化络合物势能点，O、S 为两个能峰点，所以鞍点 Q 与前后（O、S）相比为最低点，而与左右（R、P）相比为最高点。

从反应坐标为横坐标，以势能为纵坐标，从反应物到产物必须通过鞍点，越过势能  $E_b - E_0$ ，是活化络合物与反应物两者最低势能之差值，另外两者零点能的差值为  $E_0$ 。

三、由过渡态理论计算反应速率

过渡态理论有两个基本假说：①反应物与活化络合物之间存在着化学平衡；②活化络合物分解变为产物的过程是慢步骤，决定着整个反应速率。因此：

因此反应速率常数可表示为： $k = \nu K_c^*$

$K_c^*$  的计算有两种方法：①统计力学的方法；②热力学的方法。

四、 $E_c$ 、 $E_b$ 、 $E_0$ 、 $\Delta_r^*H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r^*S_m^\ominus$  与  $E_a$  和指前因子 A 之间的关系

(1)、 $E_c$  是分子发生有效碰撞时其相对动能在连心线上的分量所必须超过的临界能（阈能），它与温度无关与活化能的关系为  $E_a = E_c + 1/2RT$  可相互计算。

(2)、 $E_0$  是活化络合物的零点能与反应物零点能之间的差值， $E_b$  是反应物形成活化络合物时所必须翻越的势能垒高度， $E_0$  与  $E_b$  的关系式给出。

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

### § 11.3 单分子反应理论

前面我们用碰理论解释了双分子反应，碰撞理论认为碰撞是反应的前提。如果单分子反应也必须通过碰撞产生活化分子，那末反应应该是二级，然而一级反应确实存在，这应如何解释呢？

1922 年林德曼等人提出了单分子碰撞理论，认为单分子反应也应该经过分子碰撞而达到活化状态，在碰撞之后与进行反应之间有一段停滞时间，此时活化分子可能进行反应，也可能消活化而变为普通分子。

总反应为  $A \rightarrow P$  的反应，具体步骤为(1) 生成活化分子：当反应经过一定时间后，达到了稳定状态，此时活化分子的活化与去活化速率相等，活化分子的数目维持常数，(2) 产物的生成步骤：产物的生成速率即为实验上所测得的总反应速率。

讨论 (1) 当  $k_1[A] \gg k_2$ ，即分子活化后与分解前有一段滞留时间，则活化分子有机会与其它分子碰撞而失去活性，若停滞时间较长，去活化速率  $k_1[A^*][A]$  比活化分子分解速率  $k_2[A^*]$  大得多，即  $k_1[A] \gg k_2$ ，那么  $k_1[A] + k_2 \approx k_1[A]$  则，上式就变为一级反应。(2) 当  $k_1[A] \ll k_2$ ，即分解速率  $k_2[A^*]$  极快，活化分子一旦形成便立即分解，这样一来去活化速率比分解速率小得多，于是  $k_1[A] \ll k_2$ ，因此  $k_1[A] \approx k_2$ ，二级反应。

气相反应：高压下进行由于碰撞次数多，活化分子去活化速率大，则为一级反应；如果在低压下进行，由于碰撞而去活化的机会少，相对而言活化分子分解为产物的速率大，所以是二级反应，这个结论已为实验所证实。

一般说来，结构复杂分子的反应，由于活化后停滞时间较长，在未分解前很可能再与其它分子碰撞而去活化，所以多为一级反应，对于简单反应，碰撞后的活化分子迅速分解，因此多为二级反应。

以上说明碰撞理论不仅可以解释双分子反应，而且可以解释单分子反应，这是碰撞理论说的成功之处，但碰撞理论计算复杂分子反应速率，结果偏差很大要引入校正因子  $P$ 。这是由于碰撞理论将分子间作用看成刚性球体碰撞过于粗糙的原因，因为除了活化能外，反应的难易程度还与分子内部结构、内部运动及碰撞方位等因素有关。此外碰撞理论无法计算出反应的阈能 ( $E_c$ )，还要根据实验测定反应的活化能 ( $E_a$ ) 再由  $E_a$  来计算  $E_c$ ，这都是碰撞理论的不足之处。

林德曼的单分子反应理论在定性上是基本符合实际的，但在定量上往往和实验结果有偏差，后来经过不少学者进行修正，目前与实验符合得较好的单分子反应理论是本世纪 50 年代的 RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) 理论，这是 Marcus 把 30 年代的 RRK 理论与过渡态理论结合而提出的。

#### § 11.4 在溶液中进行的反应

溶液中的反应与气相反应的区别在于溶剂分子的存在。

##### 一、溶剂对反应速率的影响

在溶液中反应物分子通过扩散穿过周围的溶剂分子后进行接触碰撞。而扩散时，反应物分子要与周围溶剂分子反复碰撞，从微观角度看，可以将周围溶剂分子看作一个笼，反应物分子处于笼中。笼效应是指反应物分子在溶剂分子形成的笼中进行的多次碰撞。这种连续重复碰撞一直持续到反应物分子从笼中挤出。这种连续重复碰撞称为一次遭遇。所以溶剂分子的存在虽然限制了反应分子作远距离的移动，减少了与远距离分子的碰撞机会，但却增加了近距离分子的重复碰撞，总的碰撞频率并未减低。今在溶液中有 A、B 两种分子，A 和 B 分子要发生反应，则 A 和 B 分子必须通过扩散进入同一笼中，反应物分子穿过溶剂分子所形成的笼是需要一定的活化能，这个活化能一般不很高，约为  $20\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而分子碰撞反应的活化能一般为  $40\sim 400\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间。扩散作用的活化能较小，所以扩散作用一般不影响反应的速率。但对活化能很小的反应，如自由基复合反应，水溶液中的离子反应等，则反应速率主要取决于分子的扩散速率。溶液中的反应非常复杂，而溶剂对反应速率的影响可归结为：

(1) 溶剂介电常数的影响：介电常数愈大，离子间引力愈弱，所以介电常数比较大的溶剂常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，则在极性溶剂中反应速率比较大，相反，如果反应物的极性比生成物的极性大，则在极性溶剂的反应速率必较小。

(3) 溶剂化的影响：物质在溶剂中都有一定程度的溶剂化作用，生成溶剂化物。如果反应物溶剂化后能形成比较稳定的溶剂化物，则会增加活化能，降低反应速率。如果溶剂化后，能形成一种不稳定的中间化合物，则可使活化能降低，增大反应速率。

(4) 离子强度的影响（原盐效应）：对电解质之间的反应（即离子间的反应）

而言；反应速率受溶液离子强度的影响，即惰性电解质（第三种电解质）的存在会改变反应速率。

## 二、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。

## 三、溶液中反应速率的表示

溶液中的化学反应是：反应物分子 A、B 通过扩散进入同一笼中，然后它们在笼中形成“遭遇对”，遭遇对再转化产物，产物从笼中挤出。

### § 11.5 快速反应的研究

快速反应是指：一级反应， $k$  可达  $10^9 \text{ s}^{-1}$  以上；二级反应， $k$  可达  $10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  以上。如离子反应、酸碱中和反应、酶催化反应等等。传统的测量反应速率的方法不能用于快速反应的研究，须用新的方法：如弛豫法、闪光光解等新方法。

处于平衡态的反应体系因受外来因素的快速扰动（如温度、压力、电场强度等）发生急剧变化，而偏离平衡位置，在新条件下向新的平衡位置移动，再通过快速物理分析法（电导法、分光光度测量法）追踪反应体系的变化，直到建立新的平衡状态。我们把体系内不平衡态恢复到达到新平衡态的过程叫做松弛，而通过跟踪弛豫过程的速率，从确定反应速率常数的方法称为弛豫法。

### § 11.6 光化学反应

凡在光的作用下进行的化学反应都称为光化学反应，如光合作用，底片感光、染料褪色等。光照射到物质上按入射光光子能是的大小可引起下列一些作用（1）使体系温度升高；（2）分子分解；（3）分子或原子活化进一步发生反应；（4）使分子电离成带电的质点；（5）发生荧光或磷光等。这些作用可能只发生一种，或者同时发生其中的几种。

光化学反应与热化学反应的区别：（1）在恒温恒压下，热化子反应总是朝体系自由能降低的方向进行，而许多光化学反应却能使体系的自由能增加，例如在光作用下植物中  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的光合作用、氨的分解等都是自由能增加的反应。

（2）热化学反应的反应速率受温度影响较大，而光化学反应的温度系数较小。

（3）热化学反应的活化能来源于分子碰撞，而光化学反应的活化能来源于光子的能量。研究光化学反应的重要性：①由植物的光合作用研究起，掌握光合作用的人工模拟（人工固氮）。②光解水制氢（从水中获得廉价的氢）获取廉价能源。③进行太阳能的利用（光电转换、光热转换）等。

#### 一、光化学基本定律

##### 1、光化学第一定律（格罗杜斯-德拉波定律）（Trotthus-Draper）

“只有被分子吸收的光才能引起分子的光化学反应”。但注意并不是被吸收的光都能产生光化学反应，有时原子、分子吸收光后，不久又放出来就不产生化学反应。但不被吸收的光（如透过光或反射光）并不能产生光化学反应。这要求我们在研究光化学反应时要注意光源，反应器材料及溶剂等的选择。

##### 2. 光化学第二定律（光化当量定律）

“在光化学反应的初级反应中，一个光子活化一个反应物分子”。由于光化学反应从吸收光子开始，光的吸收过程是光化反应的初级过程。光化学量定律只适用于初级过程，即一个光子活化一个分子，使一个分子发生反应。这个定律是由 Stark-Einstein 提出的。如果要活化  $1 \text{ mol}$  分子则要吸收  $1 \text{ mol}$  光子， $1 \text{ mol}$  光子的能量称为一爱因斯坦，以  $u$  表示。

比尔-朗伯 (Beer- Lambert) 定律: 平行的单色光通过一均匀吸收介质时, 未

被吸收的透射光强度  $I_t$  与入射光强度  $I_0$  的关系为  $\ln \frac{I_0}{I_t} = \epsilon dc$ ,  $d$  为介质厚度,  $c$  为吸收质的物质的量浓度,  $\epsilon$  为摩尔消光系数, 其值大小与入射光波长、温度、溶剂等性质有关。

## 二、量子效率 ( $\Phi$ )

光化学反应是从吸收光子开始的, 所以光的吸收过程是光化学反应的初级过程。光化学第二定律只适用于初级过程, 即一个光子活化一个分子而活化后的分子还可直接转化为产物, 也可与别的分子发生反应, 也可与别的能量较低分子碰撞而失活。由此看来发生反应的分子数可能比吸收的光子数大 (进一步反应), 或者比吸收的光子数少 (失活)。为了衡量光化学反应的效率, 引入量子产率 (量子效率) 的概念  $\Phi$ 。

$\Phi = \text{反应物分子消失数目} / \text{反应物消失的物质的量} / \text{吸收光子数目} / \text{吸收光子的爱因斯坦数 (U)}$  量子产  $\Phi$  可以大于 1、小于 1, 有的可高达  $10^6$ , 如果用反应速率 ( $r$ ) 和吸收光子的速率 ( $I_0$ ) 来定义量子产率 ( $\Phi$ ), 则  $\Phi = r/I_0$

## 三、分子能态

分子的各种能级大小以转动为最小, 其次是振动、电子、核。当基态分子吸收光子后就被激发, 激发转动、振动能级所需的能量较小, 但分子处于转动或振动激发态时仍不会发生化学变化。只有用较高的能量, 使分子出现电子激发态时, 光化学反应才有可能在这些电子激发态中进行。分子吸收光被激发后的各种光物理过程可用雅布伦斯基 (Jablonski 图来示意说明)。

当电子处于基态时, 以  $S_0$  表示, 当电子被激发时, 有下列两种情况: 激发  $S$  态中两电子自旋反平行, 被称为单重态, 图中的  $S_1$ 、 $S_2$  分别表示第一和第二激发单重态。当激发电子为自旋平行时, 由于电子总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同的分量, 故称为激发三重态 (被称为  $T$  态), 图中  $T_1$  和  $T_2$  表示第一和第二激发三重态。图中水平方向较长的线表示电子能级, 水平方向较短的线表示振动能级 (转动能级在每一振动能级之间, 图中未标出)。当分子吸收较强的光子其电子从基态被激发至高能级上时可获得分子吸收光谱, 由于在电子被激发的同时, 振动和转动也被激发, 的以分子吸收光谱有相当宽的吸收带。

原则上每一个激发态都可以通过发射光子降低自身的能量而退活化到基态。对于孤立原子, 发射波长和吸收波长是相同的。但在实际上, 激发分子的退活化过程有许多途径, 主要有: 辐射跃迁、无辐射跃迁和分子间传能等三种。前两种衰减方式是分子内部的传能过程, 第三种则是分子间的传能过程。图中实线箭头表示有辐射步骤。当激发分子从激发单重态  $S_1$  上的某一能态跃迁到基态  $S_0$  上的某一能态时所发射的辐射称为荧光。这种发射寿命很短, 大约只有  $10^{-8}$ s 的数量级, 所以一旦切断光源, 荧光立即停止。

当激发分子从  $T$  态跃迁到  $S_0$  态时, 所发射的辐射称为磷光。它发生在多重性不同态间向基态的跃迁, 磷光发射寿命较长, 有时可保持数秒钟。无辐射跃迁是指发生在激发态分子内部的不发射光子的能量衰变过程。这种能量衰变过程也有如下几种形式:

- (1) 内部转变, 是重态不变的 (即多重性相同) 的电子能态之间的无辐射跃迁,
- (2) 系间窜跃,
- (3) 振动弛豫, 也属于无辐射跃迁, 即在同一电子能级中, 由较高的振动能级将



振动能量变成平动能或快速地传递给介质而回到较低的振动能级(在图中由垂直的波纹线表示)。当电子被激发到  $S_2$  的高振动能态  $v S_2$  后, 由于振动弛豫非常快(经过几次分子碰撞即可完成), 则体系很快将一部分能量变为平动能而退活化到  $S_2$  的  $v=0$  的振动能级, 故称为振动弛豫。

激发态分子也可经过分子与分子自身之间的碰撞或与溶剂、杂质之间的碰撞, 放出能量(热), 导致失活, 这种过程称为猝灭, 或激发态分子与其它能级相近的分子碰撞发生能量转而失活。

以上讲的都是光的物理过程(光物理过程), 在过程中分子本身保持完整。如果体系吸收光子后, 受激分子处于很高的振动能级, 则受激分子可发生离解、异构化或与其他分子发生变化, 则就构成光化学过程。

#### 四、光化反应动力学

在光化反应中, 初级反应的反应速率一般只与入射光强度有关, 而与反应物浓度无关, 所以初级光化学反应是零级反应。根据光化学第二定律, 则初级反应的速率就等于吸收光子的速率  $I_a$  (即单位时间、单位体积中吸收光子的数目或爱因斯坦数)。若入射光  $I_0$  没有被全部吸收, 而有一部分变成了透射或反射光。

#### 五、光化平衡和温度对光化学反应的影响

(1) 平衡常数不同, (2) 对温度的响应不同。

#### 六、感光反应、化学发光

有些物质不能直接吸收某种波长的光进行化学反应, 对光不敏感。但如在体系中加入另外一种物质, 它能吸收这样的辐射, 然后把光能传递给反应物, 使反应物发生作用, 而本身在反应前后并不发生变化, 这样的外加物叫做感光剂(或光敏剂), 这样的反应就是感光反应(或光敏反应)。

##### (1) 光合成反应

光合成反应有二种情况, 一种是反应物直接吸收光量子进行全成反应, 如 666 的光合成反应; 另一种是感光合成反应(感光反应), 如植物的光合作用

##### (2) 光分解反应

光分解反应也分为光的直接作用和感光作用二种情况, 例如照相底片感光, 卤化银能吸收可见光里的短波辐射(绿光、紫光、紫外光)而发生分解但  $AgBr$  却不吸收长波辐射(红光、荧光), 故洗相片的暗房可用红光照射。如果在  $AgBr$  中加一某种染料, 则长波光也能使卤化银分解, 这种染料称为感光剂。由于底片中加入染料便可以高空照相, 因为紫光容易散射红光不易散射, 能够透过雾层对底片发生作用。

##### (3) 化学露光计

测定不同波长光强度的仪器。

##### (4) 化学发光

光化学反应是分子吸收光子变为激发态后再进行反应。而化学发光是在化学反应中, 物质的分子, 原子或离子因吸收化学能量而跃迁到激发态, 当其回到基态或其他中间态时便发射出一定波长的光, 这种发光现象叫化学发光。化学发光有: 热光(室温以上)和冷光(室温以下)。

典型的化学发光物质①鲁米诺(3-氨基苯二甲酰肼), ②二苯基草酸酯——荧光染料。二苯基草酸酯——荧光染料是重要的化学光源。目前美国的 Cyhlume 牌光棒正是由这些物质做成的。此棒由两支套管组成内管为稀双氧水(薄安瓿瓶), 外管盛二苯基草酸酯和荧光染料的混合液, 当安瓿瓶破裂时, 内外液相遇, 发生上述发光现象, 染料不同则发出的颜色不同。③生物体内的化学发光——生

物发光萤火虫的尾部有两种发光物质荧光酵素和腺苷磷酸，其它生物体内也含这两种物质。腺苷磷酸的用途有：萤火虫用以求偶；利用腺苷磷酸产生的光度测定生物生理的活跃程度及空间生命的探测。

### (5) 激光化学

激光：受激发射产生的光（粒子数反转分布）。

特点：单色性好（位相、频率、方向完全相同），方向性好，强度高。

激光化学是研究激光和物质相互作用所引起的化学反应。主要是研究激光如何引发、控制化学反应。激光可引发特定的化学反应，甚至可引发过去认为不能发生的反应。不同波长范围的激光应用于化学反应中，所引起的作用不同，其中可见和紫外波段的激光与一般光源一样只是激光强度要高些。但红外波段的激光器所形成的红外光化反应，形成了光化学的全新领域。红外波段的激光的振动频率范围正好与分子中化学键的振动步率范围大体相符，并且由于激光的高单色性和高强度的特性，因而可以用一定频率的红外激光照射反应物分子，使反应物分子中具有相近振动频率的某一化学键发生共振而激活，从而引起该键的破坏，而对分子中其他化学键影响较小。这样用选择适当频率的激光就可引发特定的反应，可以制得用普通方法难以合成的化合物，实现“分子裁剪”。

红外激光化学的特点是：有选择性的激发某一化学键，能量集中，反应速率高。

## § 11.7 催化反应动力学

在一个化学反应中加入某种物质，若能显著加快反应速率而自身化学性质和数量在反应前后基本不变，这种物质叫催化剂，有催化剂参加的反应叫催化反应。

新型催化剂的研制已成为化学工业，石化工业发展的重要课题之一，一个新型催化剂的开发往往会引起化学工业的巨大变革。如 Ziegler-Natta（齐格勒-纳塔）[过渡金属氢化物和烷基铝  $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$ ] 催化剂使合成橡胶，合成纤维和合成塑料工业突飞猛进。六十年代研制的分子筛催化剂（如 ZSM-5）大大促进了石油炼制工业的发展。还有化学模拟生物固氮就是通过形成过渡金属络合物，使  $N_2$  等活化，从而实现在比较温和条件下的合成氨。催化反应可分为均相催化和多相催化，另有自催化反应。催化剂的加入改变了反应途径、降低反应的活化能、来加快反应速率的。

### 一、催化作用的基本特征

1、催化剂参与化学反应过程，生成中间产物，但它可以在生成最终产物的反应中再生出来，所以它不出现在最终的学化学计量方程式中。经过反应后催化剂的物理性质可发生变化，如外形、晶型、表面状态等，但化学性质保持不变。

2、对热力学上可以进行的反应，理想的催化剂只能缩短反应达到平衡的时间，不能改变平衡的位置。得出两点推论：

(1) 催化剂只能加速热力学上可能发生的反应，而不能使热力学上不能发生的反应成为现实。因此在研制合适的催化剂时，必须考虑热力学条件，只有那些能够进行，而且在一定条件下平衡产率较高的反应，寻找合适的催化剂才有实际意义。

(2) 由于催化剂以同样的倍数加快正、逆反应的速率，所以一个催化剂对正反应有催化作用，必然对逆反应有催化作用，这个原则可以帮助人们从逆反应着手寻找有效的催化剂。

3、催化剂主要通过改变反应途径，降低决速步活化能，使反应加速。

4、催化剂具有特殊的选择性。

5、催化剂的催化活性与催化剂表面积有关，将催化剂制成多孔性物质，或选择多孔性物质作为催化剂的载体，可大大提高催化剂的催化活性。一般而言就催化活性来说，块状<丝状<粉状<胶体分散状。

## 二、均相酸碱催化

均相催化的特点是催化剂和反应混合物处于同一相中，催化作用可用生成中间化合物来解释。

## 三、络合催化（配位催化）

络合催化是指催化剂与反应基因直接构成配位键，形成中间络合物，使反应基因活化（又称为配位催化）。以金属络合物为基础的催化剂研究有了很大的发展。一些过渡金属络合物已成为加氢脱氢、氧化、异构化、水合、羰基合成，高分子聚合等类型反应过程的催化活化中间物。通过对这些催化过程的研究，络合物催化剂的活性、选择性、稳定性等特点，已经逐渐在工业应用上显示出来。

## 四、酶催化反应

酶催化是一类非常重要的催化反应。没有酶的催化作用就不可能有生命现象。因为常温、常压下以及正常细胞的 pH 条件下，几乎所有在机体内发生的反应速率都小得可以忽略不计。人体的新陈代谢是显示生命活力的过程，它是借助于酶来实现的。据估计人体中约有三万种不同的酶，每种酶都是有机体中某种特定化学反应的有效催化剂，它将食物催化转化、合成蛋白质、脂肪……，构成人体的物质基础，同时释放出能量，以满足人体的需要。人的患病本质就是代谢过程失调和紊乱，从催化的观点看，就是作为催化剂的酶缺乏或过剩，如生物体的许多中毒现象在于酶活性的丧失，例如 CN<sup>-</sup>的剧毒性，在于它与酶分子中的过渡金属不可逆地络合，使酶丧失了活性。酶在生产、生活中有广泛的应用：发酵制面包、从淀粉生产酒精、微生物发酵生产抗菌素等等都需要酶的催化作用。

酶是一类蛋白质大分子，其大小范围为 10~100nm（即  $10^{-8}$ ~ $10^{-7}$ m）属于胶体范围。因此酶催化作用介于均相与非均相之间，既可看成是反应物与酶形成了中间化合物，也可看成是在酶的表面上首先底物吸附了底物，然后再进行反应。

### 1、酶催化反应的特点

- （1）高度的专一性：一种酶只能催化一种特定的反应。
- （2）高度的催化活性。
- （3）特殊的温度效应。
- （4）受 pH、离子强度影响较大。

### 2、酶催化反应动力学

人们发现在一定温度下，反应速率与酶的浓度成正比关系，若酶的浓度固定又变，当底物浓度很小时，反应对底物为一级反应（反应速率与反应物的浓度呈线性关系）；当底物浓度很大时，反应对底物为零级反应（反应速率与反应物的浓度无关），酶催化反应的这一动力学特征用下述曲线加以表示。酶催化反应的这种动力学行为可用米恰利斯—孟坦（Michalis-Menten）机理解释：酶（E）与底物（S）先形成中间在合物（ES）（复合体），然后中间体合物（ES）再进一步分解为产物，并释放出酶（E），以后在光谱实验确了中间化合物的存在。