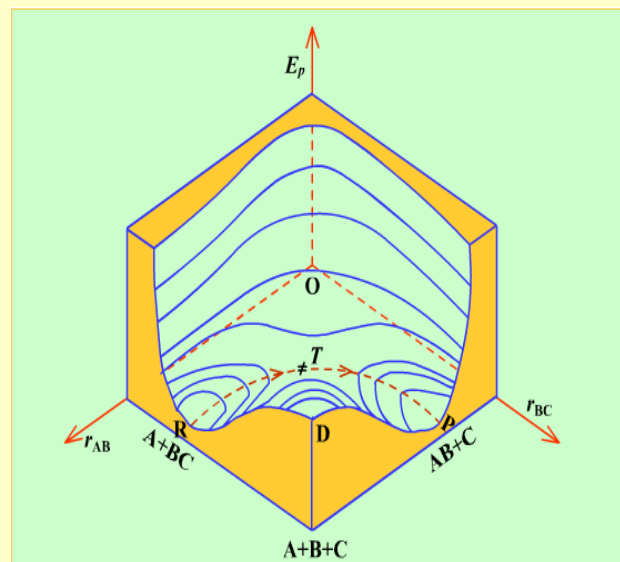
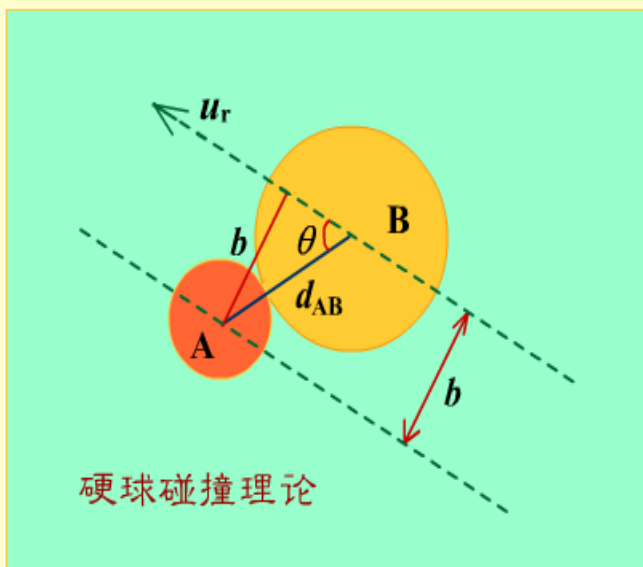




化学动力学基础(二)



第十二章 化学动力学基础(二)

✿ 11.1 碰撞理论

✿ 11.2 过渡态理论

✿ 11.3 单分子反应理论

✿ 11.4 分子反应动态学简介

✿ 11.5 在溶液中进行的反应

✿ 11.6 快速反应的测试

✿ 11.7 光化学反应

✿ 11.8 催化反应动力学

12.1 碰撞理论

👉 速率理论的共同点

👉 两个分子的一次碰撞过程

👉 碰撞理论

👉 碰撞理论计算速率常数公式

👉 碰撞截面

👉 碰撞参数

👉 反应截面

👉 反应阈能

👉 反应阈能与实验活化能的关系

👉 概率因子

👉 碰撞理论的评价

1.速率理论的共同点

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。

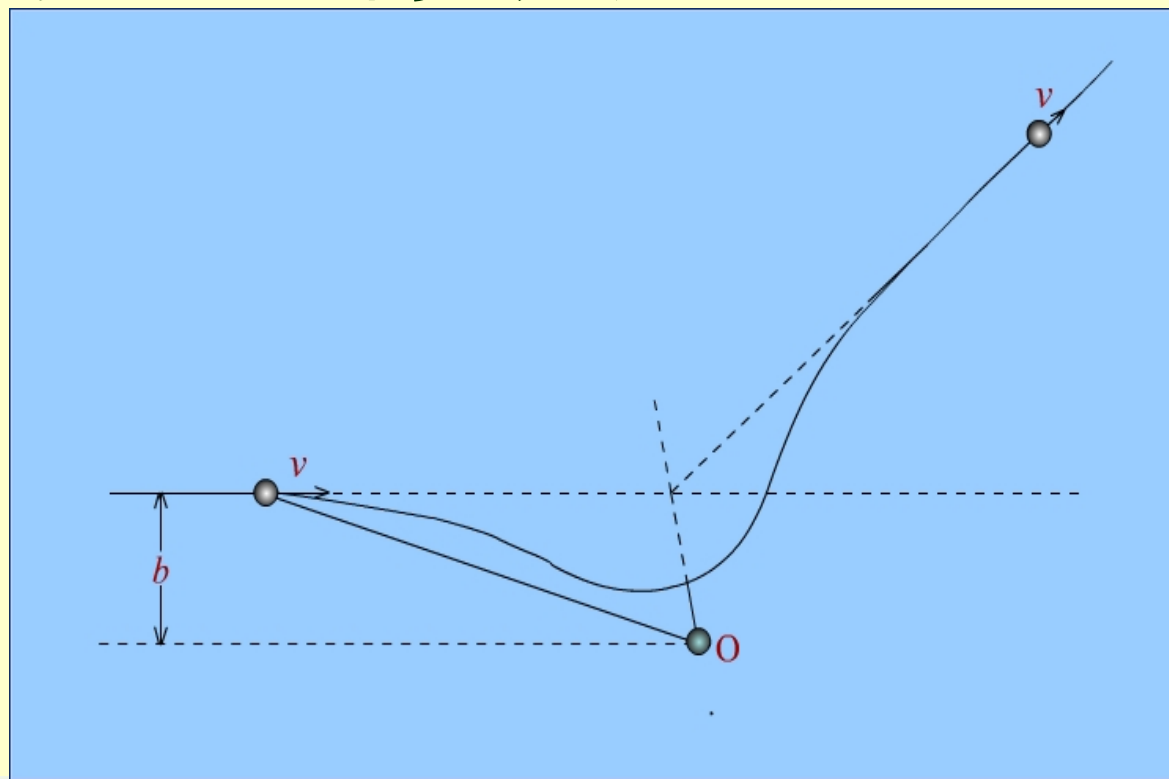
理论的共同点是：首先选定一个**微观模型**，用气体分子动理论（碰撞理论）或量子力学（过渡态理论）的方法，并经过**统计平均**，导出宏观动力学中**速率系数的计算公式**。

由于所采用模型的局限性，使计算值与实验值不能完全吻合，还必须引入一些校正因子，使理论的应用受到一定的限制。

2.两个分子的一次碰撞过程

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。

粒子在质心体系中的碰撞轨线可用示意图表示为：



3. 碰撞理论 (The collision theory)

(1) 硬球碰撞模型

设A和B为没有结构的硬球分子，质量分别为 m_A 和 m_B , 折合质量为 μ , 运动速度分别为 u_A 和 u_B , 总的动能为

$$E = \frac{1}{2} m_A u_A^2 + \frac{1}{2} m_B u_B^2$$

将总的动能表示为质心整体运动的动能 ε_g 和分子相对运动的动能 ε_r ,

$$E = \varepsilon_g + \varepsilon_r = \frac{1}{2} (m_A + m_B) u_g^2 + \frac{1}{2} \mu u_r^2$$

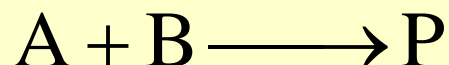
两个分子在空间整体运动的动能 u_g 对化学反应没有贡献, 而相对动能可以衡量两个分子相互趋近时能量的大小, 有可能发生化学反应。

3. 碰撞理论 (The collision theory)

(2)基本假设:

A.反应物分子必须发生相互碰撞

B.活化分子之间的碰撞才能发生反应 (有效碰撞)



$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -d(n/V)/dt \cdot 1/L = Zq$$

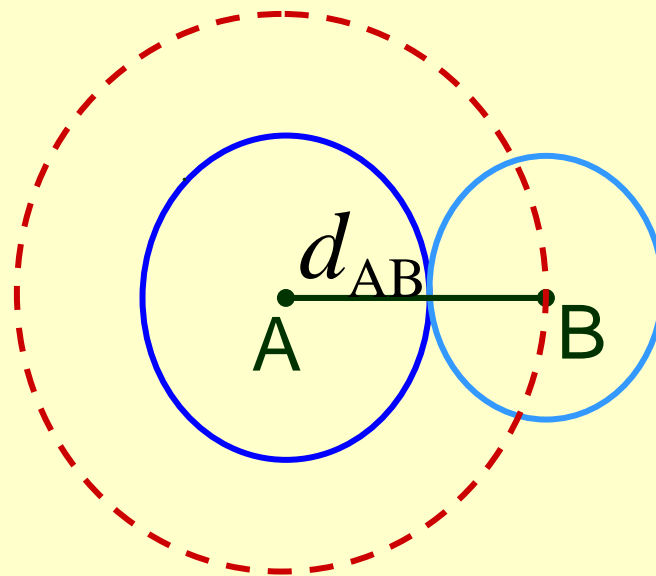
Z为碰撞频率; q为有效碰撞分数

(3) A与B分子互碰频率

运动着的A分子和B分子，两者质心的投影落在直径为 d_{AB} 的圆截面之内，都有可能发生碰撞。

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**。数值上等于



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

分子间的碰撞和有效直径

A与B分子互碰频率

将A和B分子看作硬球，根据气体分子运动论，它们以一定角度相碰。互碰频率为：

相对速度为：

$$u_r = [u_A^2 + u_B^2]^{1/2}$$

$$u_A = \left(\frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$

$$u_B = \left(\frac{8RT}{\pi M_B}\right)^{1/2}$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

或
$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} [A][B]$$

式中
$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

$$\frac{N_A}{V} = [A]L \quad \frac{N_B}{V} = [B]L$$

两个A分子的互碰频率

当体系中**只有一种A分子**，两个A分子互碰的相对速度为： $u_r = \left(2 \times \frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$

每次碰撞需要两个A分子，为防止重复计算，在碰撞频率中除以2，所以两个A分子互碰频率

为：

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{AA}^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$
$$= 2\pi d_{AA}^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 \left(\frac{RT}{\pi M_A}\right)^{1/2} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \left(\frac{RT}{\pi M_A}\right)^{1/2} [A]^2$$

(4) .有效碰撞分数

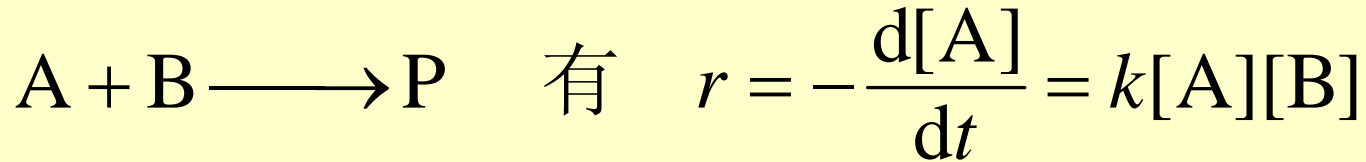
分子互碰并不是每次都发生反应，只有相对平动能在连心线上的分量大于阈能的碰撞才是有效的，所以绝大部分的碰撞是无效的。

要在碰撞频率项上乘以有效碰撞分数

q 。

$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

(5) 碰撞理论计算速率常数的公式



则：

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (2)$$

(1)(2)式完全等效，(1)式以分子计，(2)式以1mol计算。

$$2A \longrightarrow p \quad k = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{AA}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (3)$$

4. 反应阈能与实验活化能的关系

碰撞理论计算速率常数的公式:

$$k = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

将与 T 无关的物理量总称为

B :
有 $\ln k = -\frac{E_c}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + \ln B$

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

实验活化能的定

义:
$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

$$E_a = E_c + \frac{1}{2} RT$$

总结: 阈能 E_c 与温度无关, 但无法测定, 要从实验活化能 E_a 计算。在温度不太高时,

$$E_a \approx E_c$$

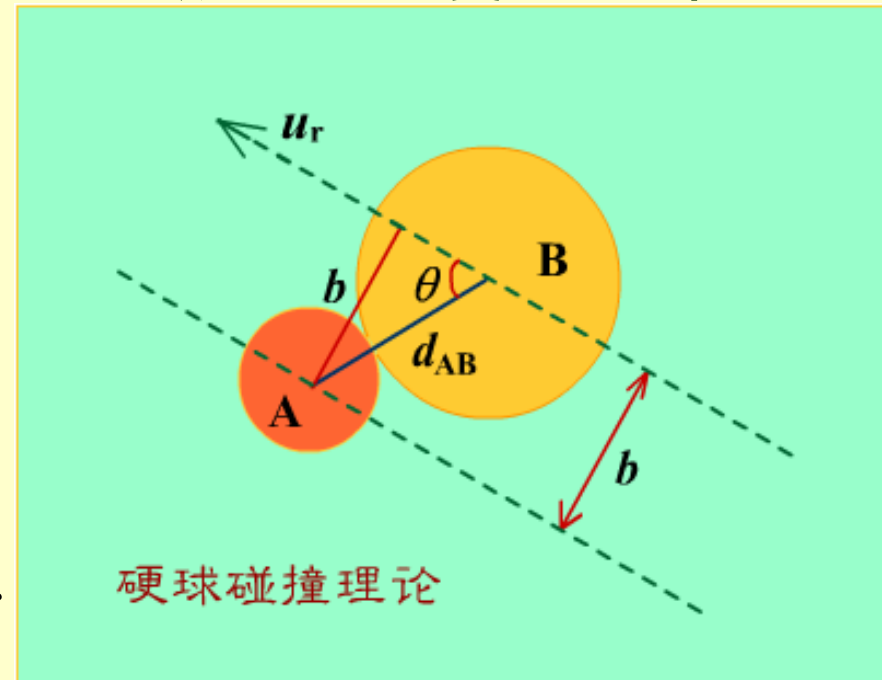
5. 碰撞参数 (impact parameter)

碰撞参数用来描述粒子碰撞激烈的程度，通常用字母 **b** 表示。

在硬球碰撞示意图上，A和B两个球的连心线 d_{AB} 于两个球的半径之和，它与相对速度 u_r 之间的夹角为 θ 。

通过A球质心，画平行于 u_r 的平行线，两平行线间的距离就是碰撞参数 b 。数值上： $b = d_{AB} \cdot \sin \theta$ $b_{\max} = d_{AB}$

b 值越小，碰撞越激烈。 $b = 0$ 迎头碰撞，最激烈。



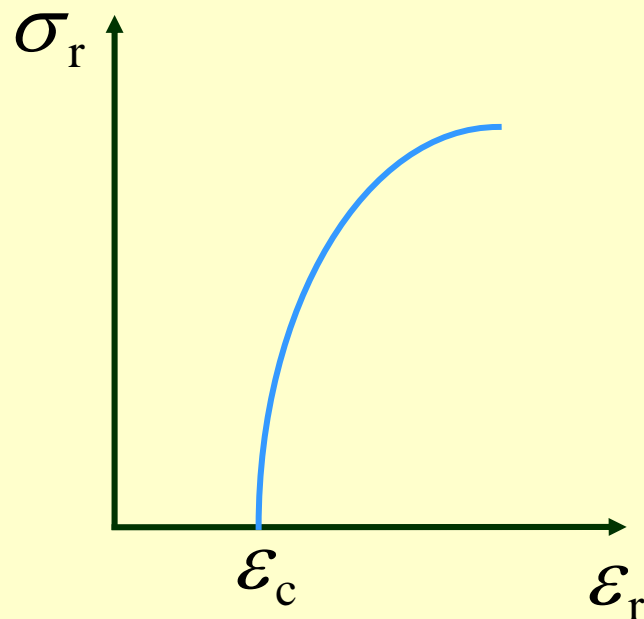
反应截面 (cross section of reaction)

反应截面 σ_r 的定义式为:

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

式中 b_r 是碰撞参数临界值，只有碰撞参数小于 b_r 的碰撞才是有效的。

ε_c 为反应阈能，从图上可以看出，反应截面是相对平动能的函数，相对平动能至少大于阈能，才有反应的可能性，相对平动能越大，反应截面也越大。



反应阈能(threshold energy of reaction)

反应阈能又称为反应临界能。两个分子相撞，**相对动能在连心线上的分量**必须大于一个临界值 E_c ，这种碰撞才有可能引发化学反应，这临界值 E_c 称为**反应阈能**。

E_c 值与温度无关，实验尚无法测定，而是从实验活化能 E_a 计算。

$$E_c = E_a - \frac{1}{2} RT$$

6. 概率因子 (probability factor)

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。

概率因子 (probability factor)

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。

7.碰撞理论的评价

优点： 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。

对阿仑尼乌斯公式中的指数项、指前因子和阈能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。

它解释了一部分实验事实，理论所计算的速率系数 k 值与较简单的反应的实验值相符。

缺点： 但模型过于简单，所以要引入概率因子，且概率因子的值很难具体计算。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。

12.2 过渡态理论

④ 过渡态理论

④ 双原子分子的莫尔斯势能曲线

④ 三原子分子的核间距

④ 势能面

④ 势能面的类型

④ 反应坐标

④ 马鞍点

④ 势能面投影图

④ 势能面剖面图

④ 三原子体系振动方式

④ 统计热力学方法计算速率系数

④ 热力学方法计算速率系数

④ 活化焓与实验活化能的关系

④ 过渡态理论的优缺点

过渡态理论(transition state theory)

过渡态理论是1935年由艾林 (Eyring) 等人在统计热力学和量子力学的基础上提出来的。

基本假设： (1)、(2)、(3)、(4)

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, 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、核间距等基本参数, 就能计算反应的速率系数, 所以又称为绝对反应速率理论 (absolute rate theory)。

双原子分子的莫尔斯势能曲线

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。

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.

双原子分子的莫尔斯势能曲线

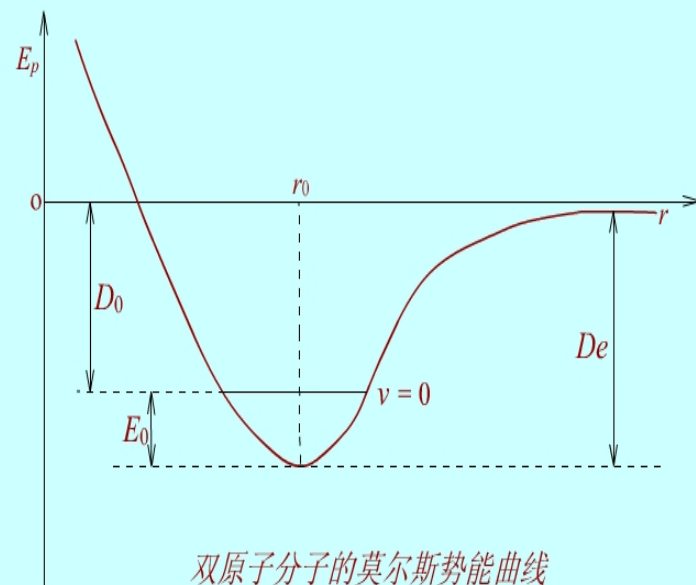
AB双原子分子根据该公式画出的势能曲线如图所

示当 $r > r_0$ 时,有引力,即化学键

当 $r < r_0$ 时,有斥

力 $\neq 0$ 时的能级为振动基态能级, E_0 为零点

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。



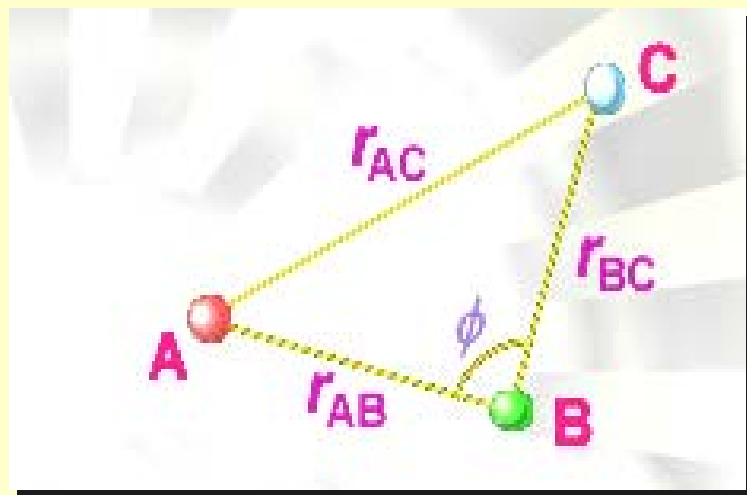
三原子分子的核间距

以三原子反应为例: $A + BC \rightleftharpoons [A \cdots B \cdots C]^{\ddagger} \rightarrow AB + C$

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:

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

这要用四维图表示, 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, 则 $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$, 就可用三维图表示。



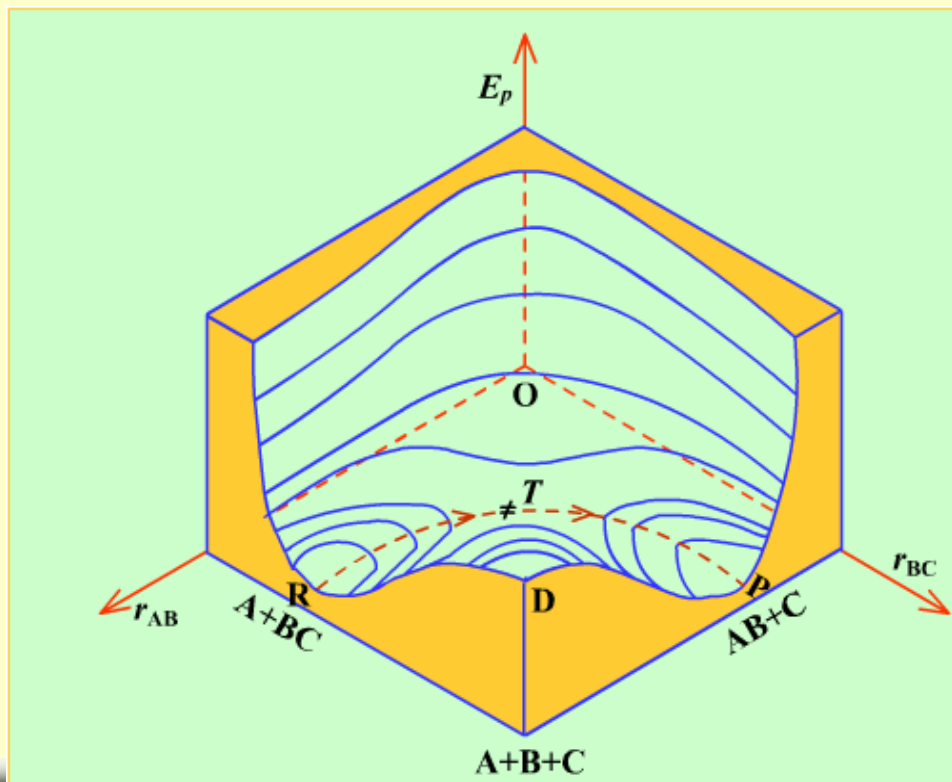
势能面

对于反应: $A + BC \rightleftharpoons [A \cdots B \cdots C]^{\ddagger} \rightarrow AB + C$

令 $\angle ABC = 180^\circ$, $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$ 。

随着核间距 r_{AB} 和 r_{BC} 的变化, 势能也随之改变。

这些不同点在空间构成高低不平的曲面, 称为
势能面

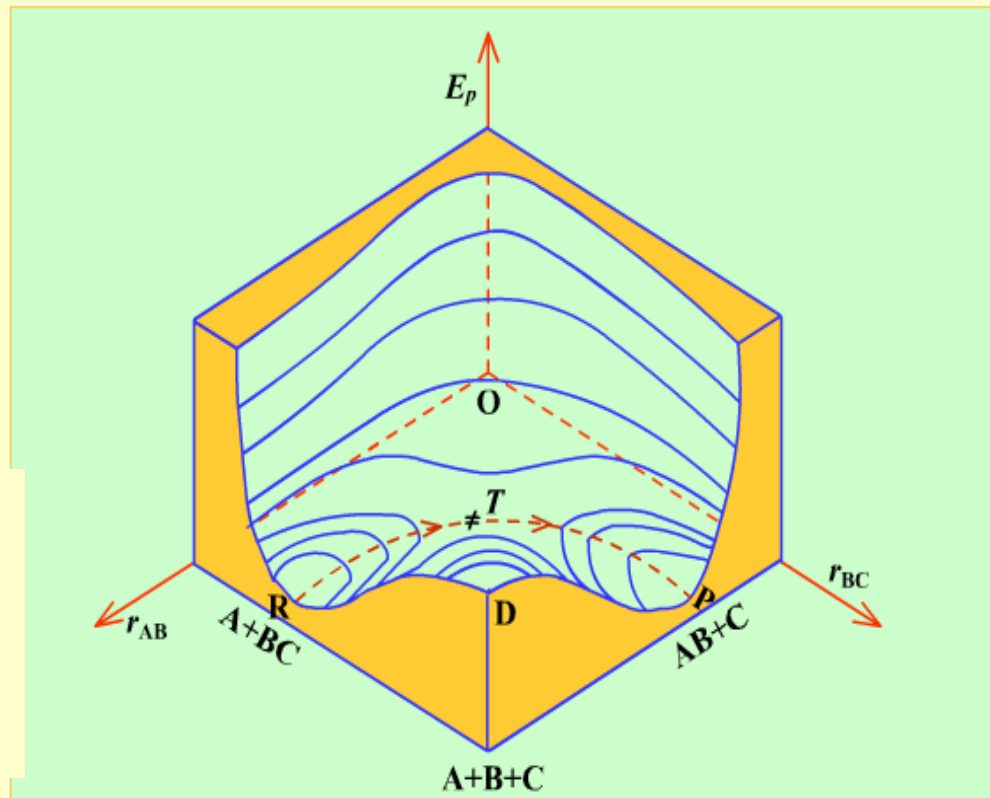


势能面

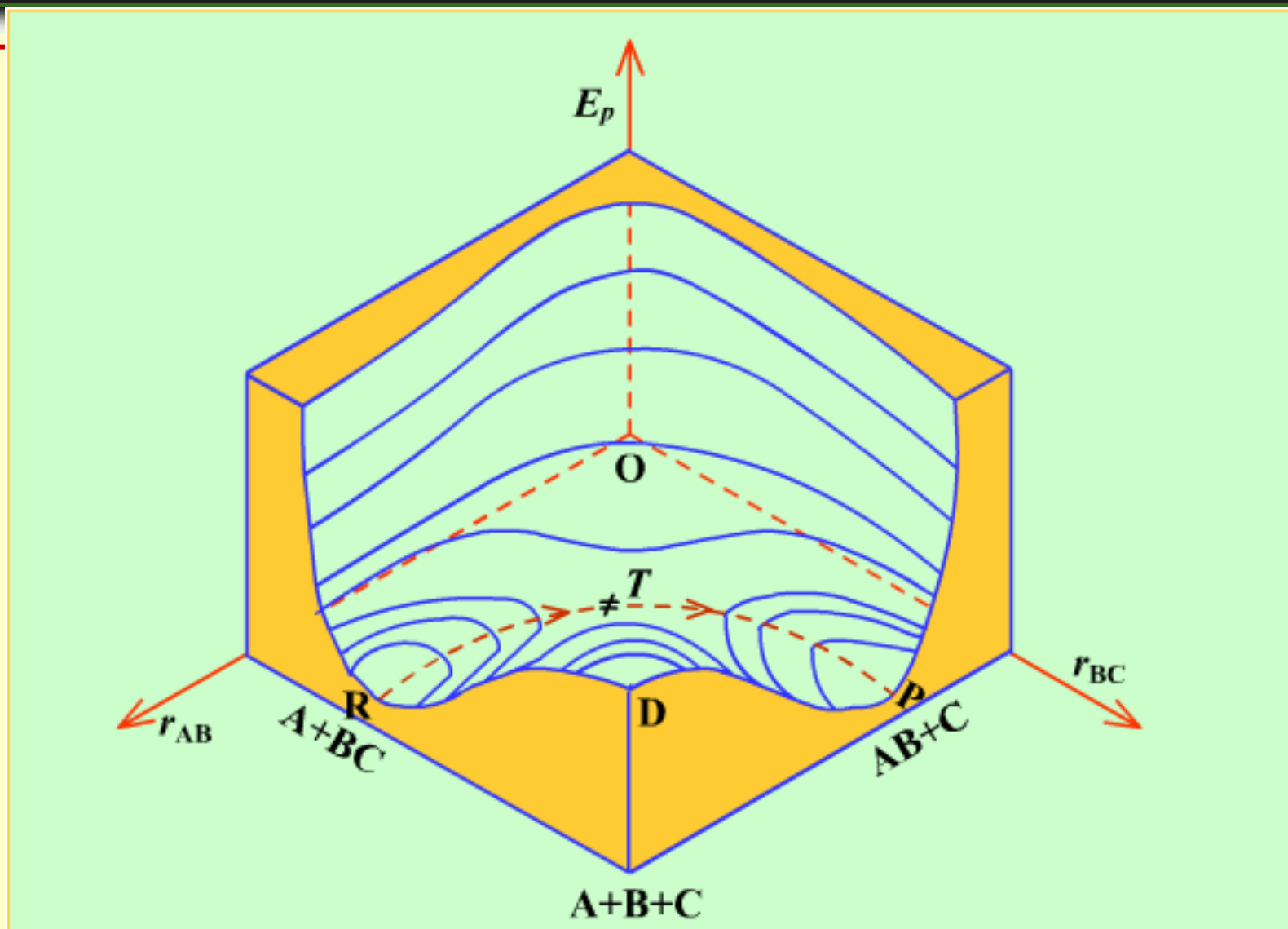
图中R点是反应物BC分子的基态,随着A原子的靠近,势能沿着RT线升高,到达T点形成活化络合物。

随着C原子的离去,势能沿着TP线下降,到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; $0E_p$ 一侧,是原子间的相斥能,也很高。



势能面



势能面的类型

目前常见的势能面有两种:

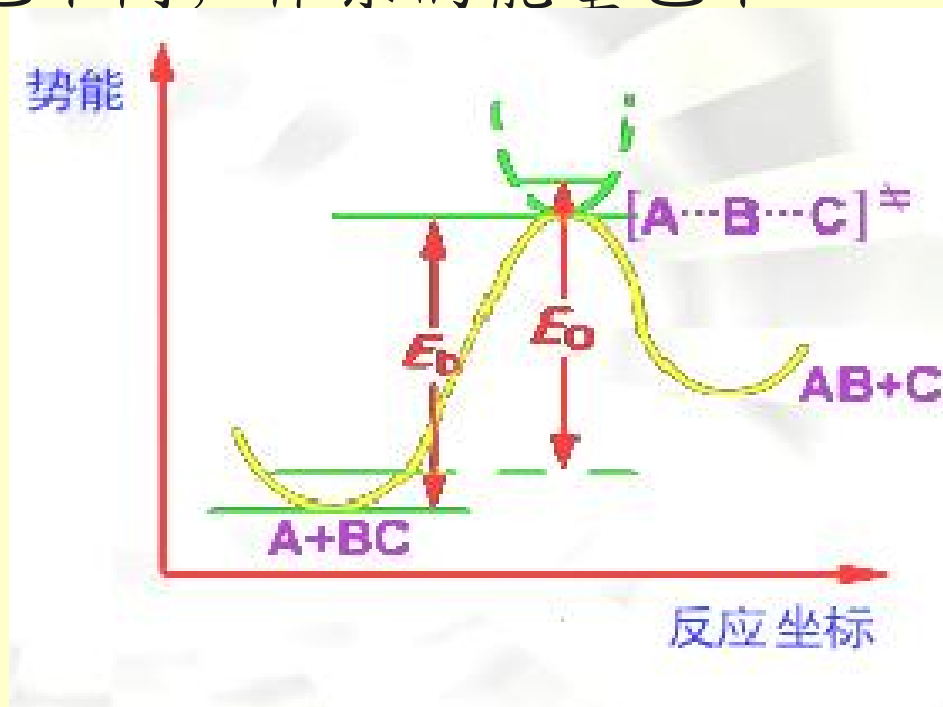
一种是Eyring和Polanyi利用London对三原子体系的量子力学势能近似式画出的势能面称为**LEP势能面**。

另一种是Sato又在这个基础上进行了修正,使势垒顶端不合理的势阱消失,这样得到的势能面称为London-Eyring-Polanyi-Sato势能面,简称**LEPS势能面**。

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体系中各原子的相对位置。如在势能面上，反应沿着RT→TP的虚线进行，反应进程不同，各原子间相对位置也不同，体系的能量也不同。

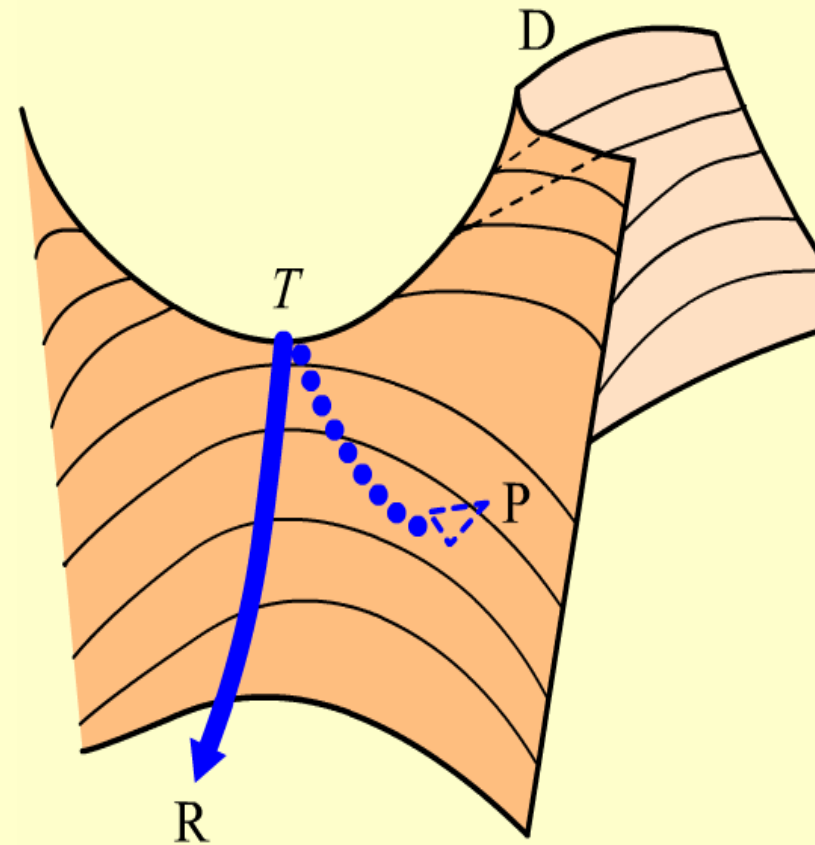
如以势能为纵坐标，反应坐标为横坐标，画出的图可以表示反应过程中体系势能的变化，这是一条**能量最低的途径**。



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**。该点的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**。



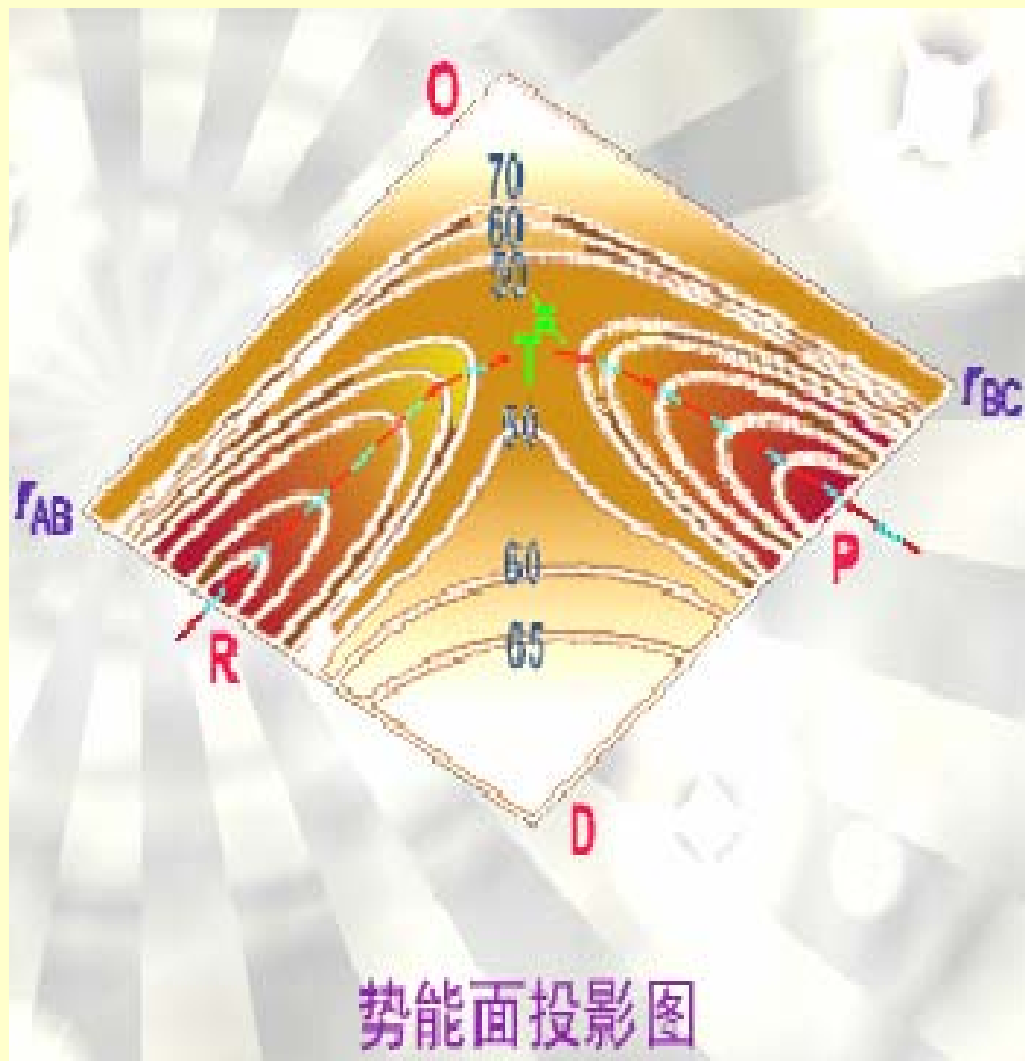
马鞍形

势能面投影图

将三维势能面投影到平面上，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

等势能线的密集度表示势能变化的陡度。

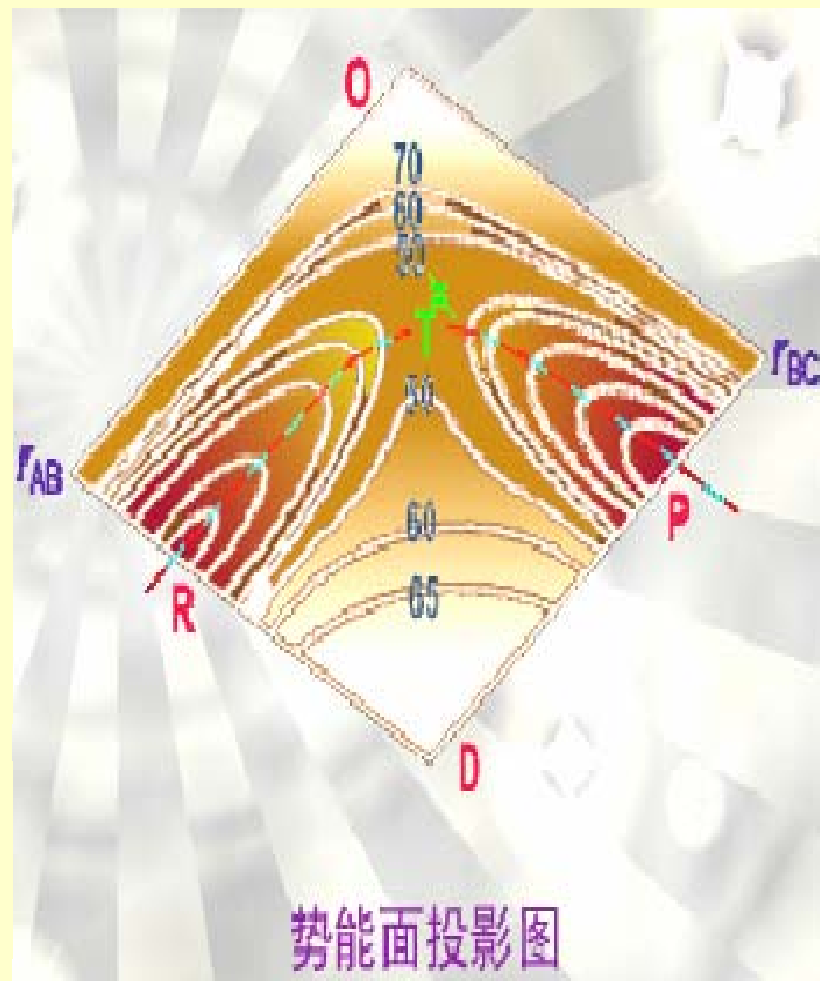


势能面投影图

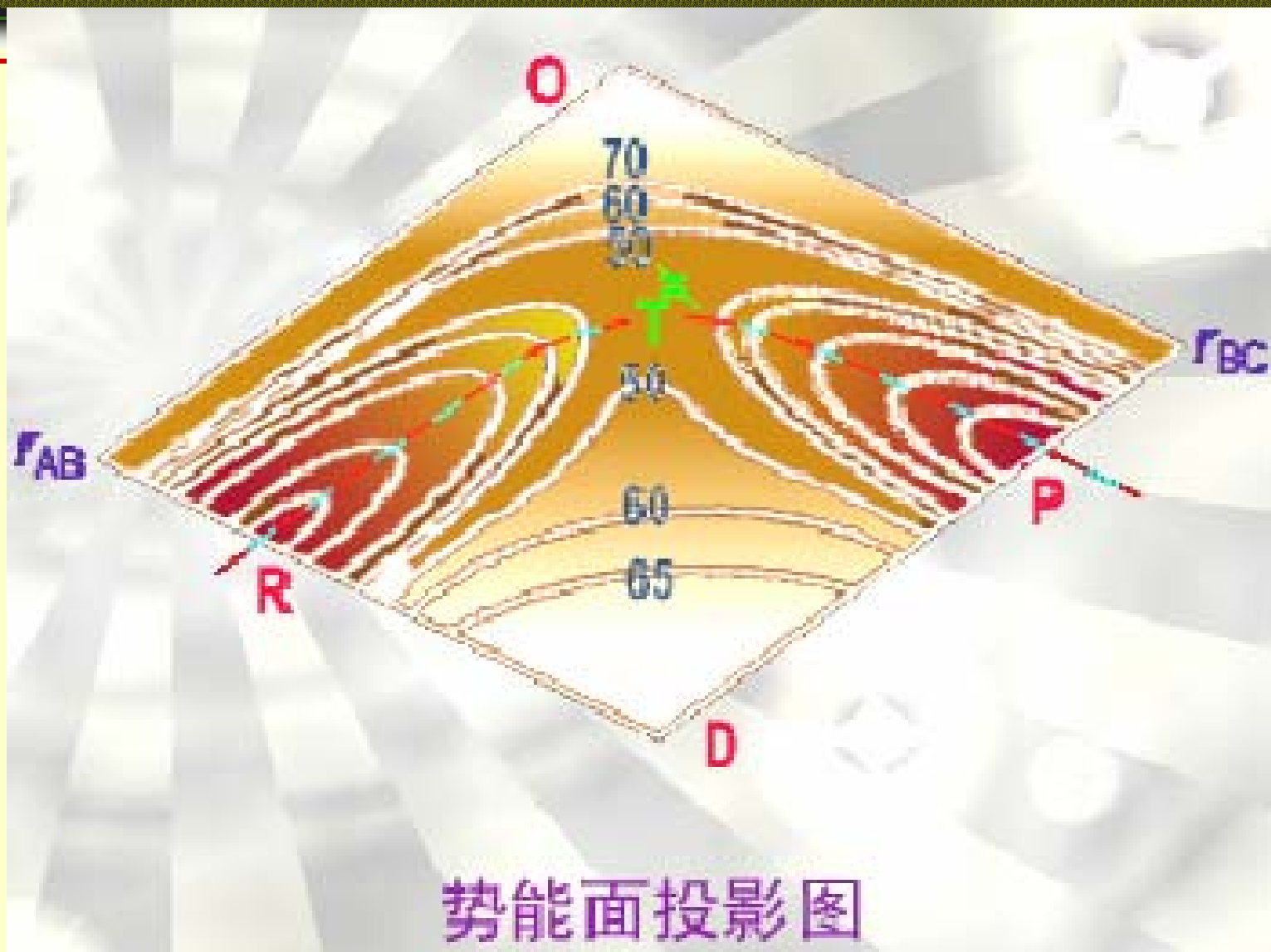
靠坐标原点(0点)一方, 随着原子核间距变小, 势能急剧升高, 是一个陡峭的势能峰。

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。



势能面投影图

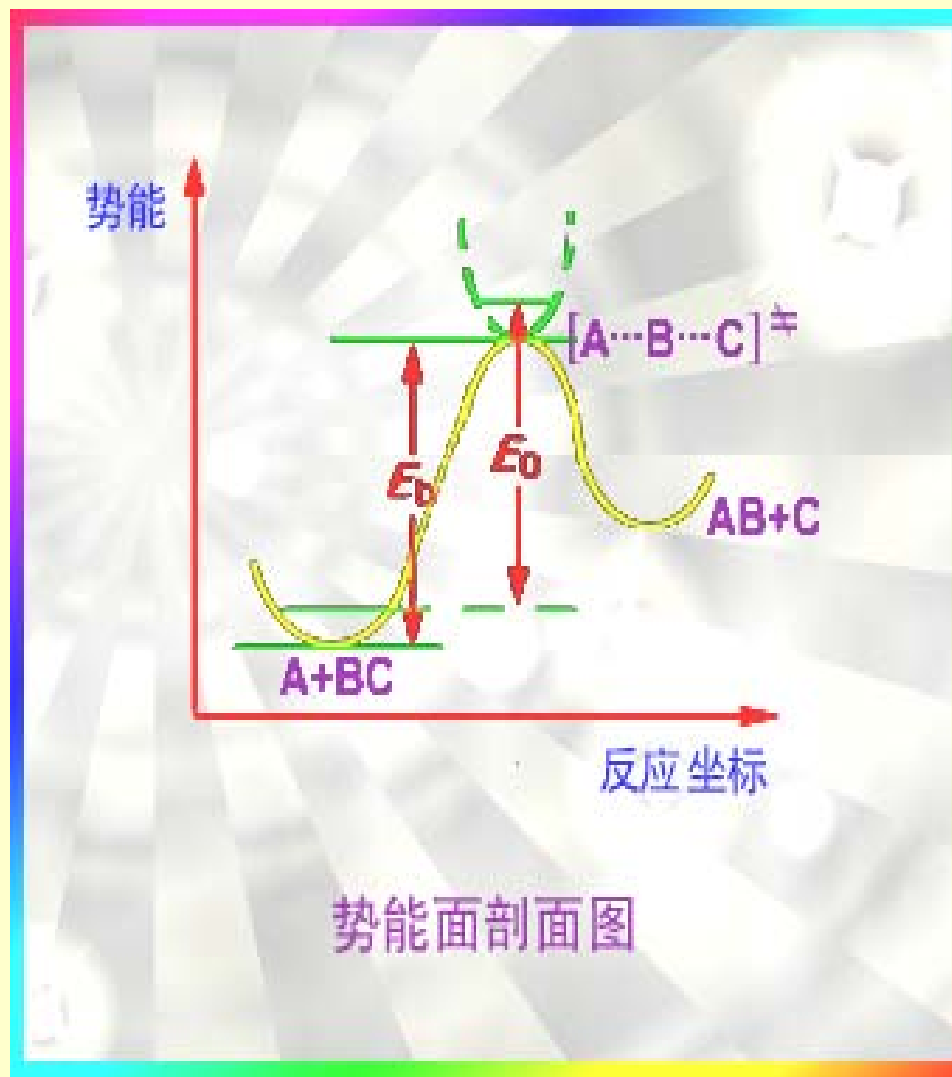


势能面剖面图

从剖面图可以看出：

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_0 。

E_0 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。



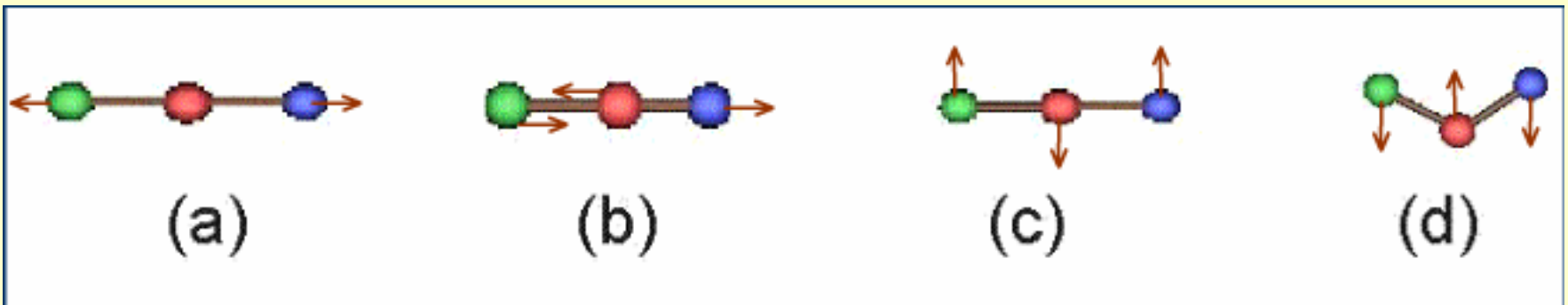
三原子体系振动方式

线性三原子体系有三个平动和两个转动自由度，所以有四个振动自由度：

(a) 为对称伸缩振动， r_{AB} 与 r_{BC} 相等；

(b) 为**不对称伸缩振动**， r_{AB} 与 r_{BC} 不等；

(c)和(d)为弯曲振动，分别发生在相互垂直的两个平面内，但能量相同。

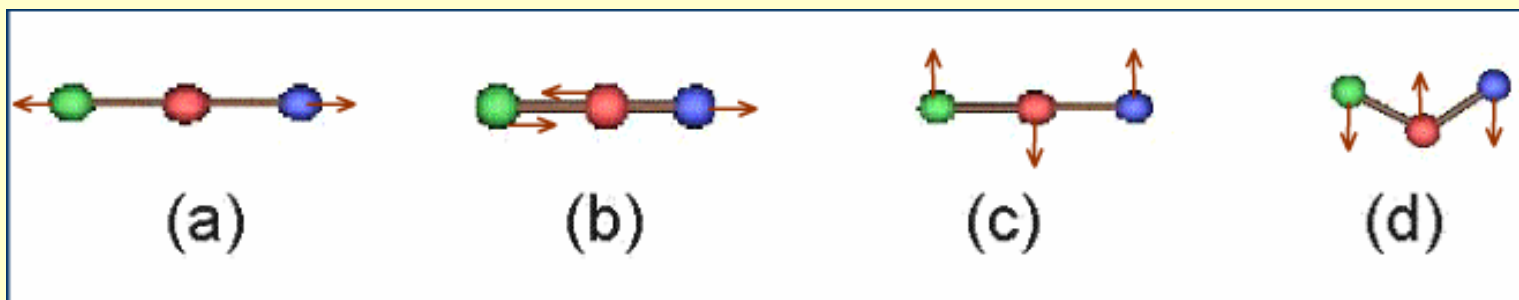


三原子体系振动方式

对于稳定分子，这四种振动方式都不会使分子破坏。

但对于过渡态分子，不对称伸缩振动没有回收力，会导致它越过势垒分解为产物分子。

所以这种不对称伸缩振动每振一次，就使过渡态分子分解，这个振动频率就是过渡态的分解速率常数。



统计热力学方法计算速率系数

根据过渡态理论假设：

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 $h\nu_{\neq} \ll k_{\text{B}}T$ ）。

统计热力学方法计算速率系数



$$(1) K_{\neq}^{\$} = \frac{[ABC]_{\neq} / c^{\$}}{[A] / c^{\$} [BC] / c^{\$}}$$

$$[ABC]_{\neq} = K_{\neq}^{\$} (c^{\$})^{1-n} [A][BC]$$

$$(2) r = \nu_{\neq} [ABC]_{\neq} = \nu_{\neq} K_{\neq}^{\$} (c^{\$})^{1-n} [A][BC]$$
$$= k[A][BC]$$

$$k = \nu_{\neq} K_{\neq}^{\$} (c^{\$})^{1-n}$$

统计热力学方法计算速率系数

根据用统计热力学求平衡常数的公式:

$$K_{\neq}^{\$} = \frac{[ABC]_{\neq}}{[A][BC]} = \frac{q_{\neq}}{q_A q_{BC}} = \frac{f_{\neq}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (\text{分离出零点能})$$

从 f_{\neq} 中分出不对称伸缩振动的配分函数

$$f_{\neq} = f'_{\neq} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{\neq}}{k_B T}\right)} \approx f'_{\neq} \frac{k_B T}{h\nu_{\neq}} \quad (h\nu_{\neq} \ll k_B T)$$

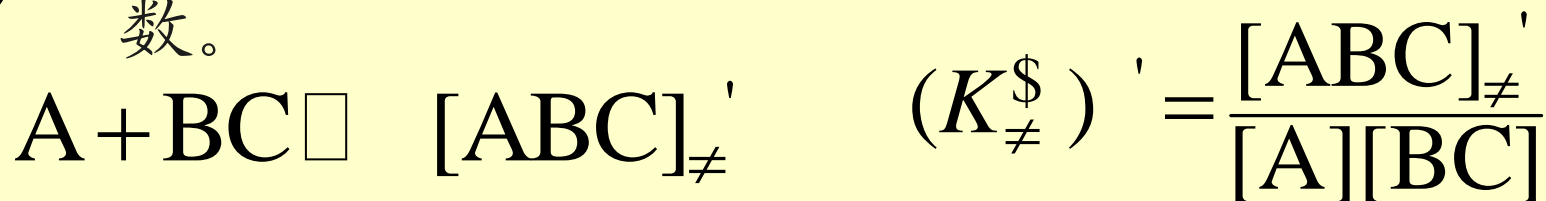
$$K_{\neq}^{\$} = \frac{k_B T}{h\nu_{\neq}} \frac{f'_{\neq}}{f_A f_{BC}} \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$k = \nu_{\neq} K_{\neq}^{\$} (c^{\$})^{1-n} = \frac{k_B T}{h} (c^{\$})^{1-n} \frac{f'_{\neq}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

热力学方法计算速率系数

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \frac{f_\ddagger}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} (K_\ddagger^\ominus)'$$

$(K_\ddagger^\ominus)'$ 是反应物与活化络合物达成平衡时的平衡常数。



$$\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus = -RT \ln (K_\ddagger^\ominus)'$$

$$(K_\ddagger^\ominus)' = \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus}{RT}\right)$$

热力学方法计算速率系数

$$(K_{\neq}^{\$})' = \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m^{\$}}{RT}\right)$$

$$\Delta_r^{\neq} G_m^{\$} = \Delta_r^{\neq} H_m^{\$} - T \Delta_r^{\neq} S_m^{\$}$$

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

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

活化焓与实验活化能的关系

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ddagger)^{1-n} (K_\ddagger^\ddagger)$$

$$\ln k = \ln (K_\ddagger^\ddagger) + \ln T + \ln B$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln (K_\ddagger^\ddagger)}{dT} + \frac{1}{T}$$

$$\frac{d \ln (K_\ddagger^\ddagger)}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ddagger}{RT^2}$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \Delta_r^\ddagger U_m^\ddagger + RT$$

$$= \Delta_r^\ddagger H_m^\ddagger - \Delta(pV) + RT$$

对凝聚相反应:

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ddagger + RT$$

对气相反应:

(设 n 为气相反应物分子数)

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

$$= (1-n)RT$$

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ddagger + nRT$$

过渡态理论的优缺点

- 优点：**
1. 形象地描绘了基元反应进行的过程；
 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. 对阿仑尼乌斯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

 单分子反应理论

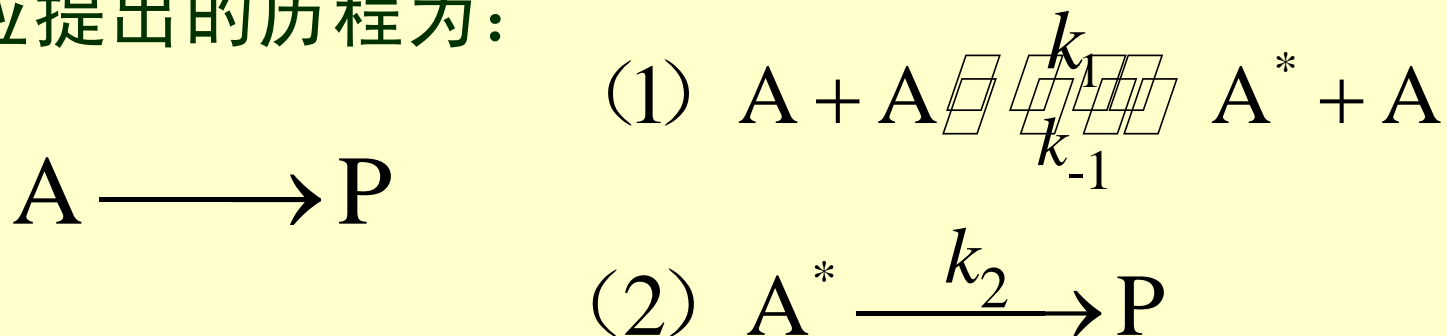
 时滞

 单分子反应级数

 RRKM理论

单分子反应理论

1922年林德曼（Lindemann）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。

根据林德曼观点，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**。

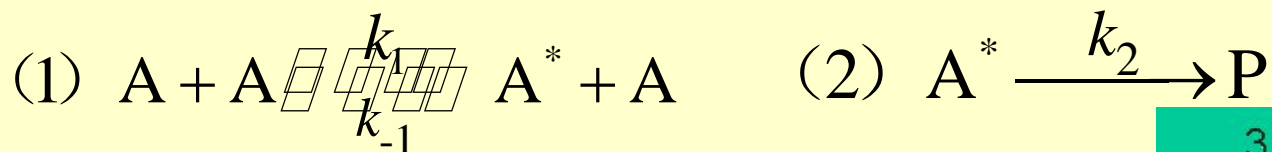
在时滞中，活化分子可能通过碰撞而失活，也可能把所得能量进行内部传递，把能量集中到要破裂的键上面，然后解离为产物。

对多分子的复杂反应，需要的时间要长一点。

林德曼提出的单分子反应理论就是碰撞理论加上时滞假设，很好的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，根据林德曼机理推导速率方程：



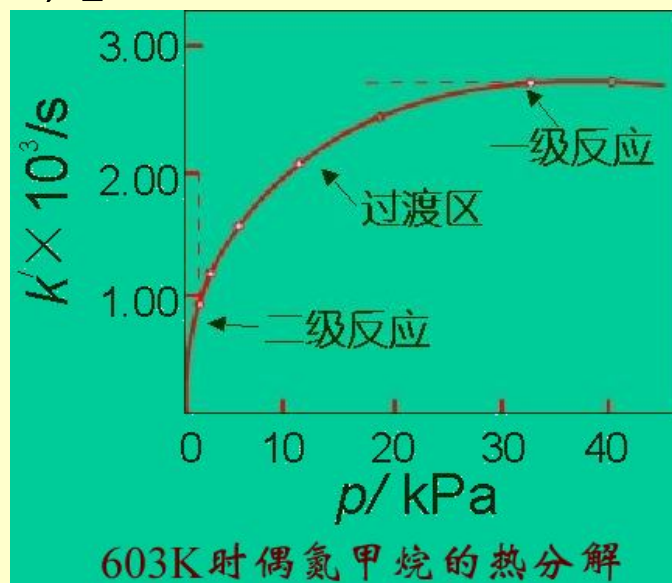
$$r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{A}^*]$$

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

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

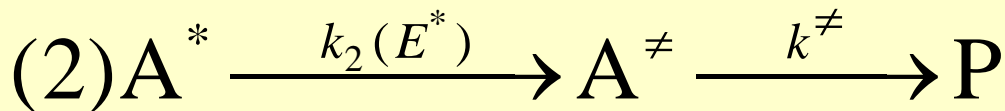
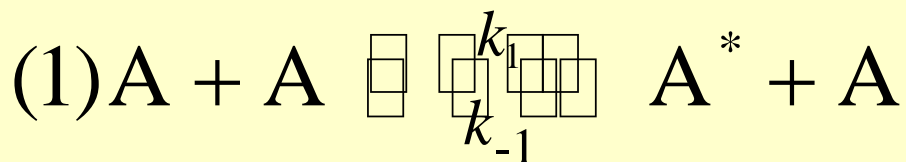
高压时 $k_{-1}[\text{A}] \gg k_2$ $\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]}{k_{-1}}$ 一级反应

低压时 $k_{-1}[\text{A}] \ll k_2$ $\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_1 [\text{A}]^2$ 二级反应



RRKM理论

二十世纪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, 对林德曼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:



富能分子 A^* 要转变成产物 P 必须先变成过渡态 A^\ddagger , 消耗一部分能量来克服势能垒 E_b , 这过程就是林德曼理论中的时滞。他们认为 k_2 是 E^* 的函数, $E_b < E^* < E_b + E_0$, E^* 越大, k_2 也越大。

12.4 分子反应动力学简介

✌ 分子反应动力学

✌ 微观可逆性原理

✌ 态-态反应

✌ 交叉分子束装置示意图

✌ 通-速-角等高图

✌ 直接反应碰撞

✌ 形成络合物的碰撞

✌ 红外化学发光

✌ 激光诱导荧光

向前散射

向后散射

分子反应动态学(molecular reaction dynamics)

分子反应动态学是从微观的角度研究反应分子在一次碰撞行为中的性质。

这种研究起始于二十世纪三十年代，由Eyling, Polanyi 等人开始，但真正发展是在六十年代，随着新的实验技术和计算机的发展，才取得了一系列可靠的实验资料。

D.R.Herschbach和美籍华裔科学家李远哲在该领域做出了杰出的贡献，因而分享了1986年诺贝尔化学奖。

分子反应动态学(molecular reaction dynamics)

分子动态学主要研究:

- (1) 分子的一次碰撞行为及能量交换过程
- (2) 反应几率与碰撞角度和相对平动能的关系
- (3) 产物分子所处的各种平动、转动和振动状态
- (4) 如何用量子力学和统计力学计算速率系数。

态-态反应 (state to state reaction)

在宏观动力学的研究中所取得的结果是大量分子的平均行为，只遵循总包反应的规律。

态-态反应是从微观的角度，观察具有**确定量子态的反应物分子**经过一次碰撞变成**确定量子态的生成物分子**时，研究这种过程的反应特征，需从分子水平上考虑问题。

为了选择反应分子的某一特定量子态，需要一些特殊设备，如激光、产生分子束装置等，对于产物的能态也需要用特殊的高灵敏度监测器进行检测。

交叉分子束装置示意图

交叉分子束装置主要由5部分组成

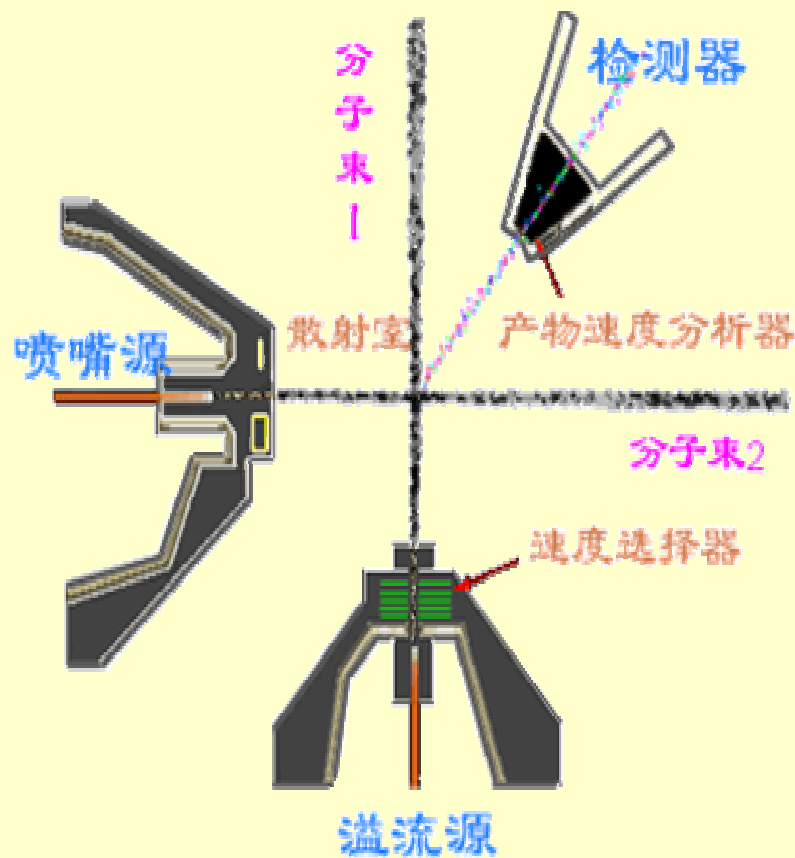
(1) **束源**，用来产生分子束。图中有喷嘴源和溢流源两个束源。

(2) **速度选择器**，在溢流源上方的一组平行线条，表示带有齿孔的选速盘。

(3) **散射器**，两束分子交叉的中部为反应散射室。

(4) **检测器**，在 360° 立体角范围内检测碰撞后的结果。

(5) **速度分析器**，检测产物的速度分布、角分布和平动能分布。



分子束装置示意图

通-速-角等高图

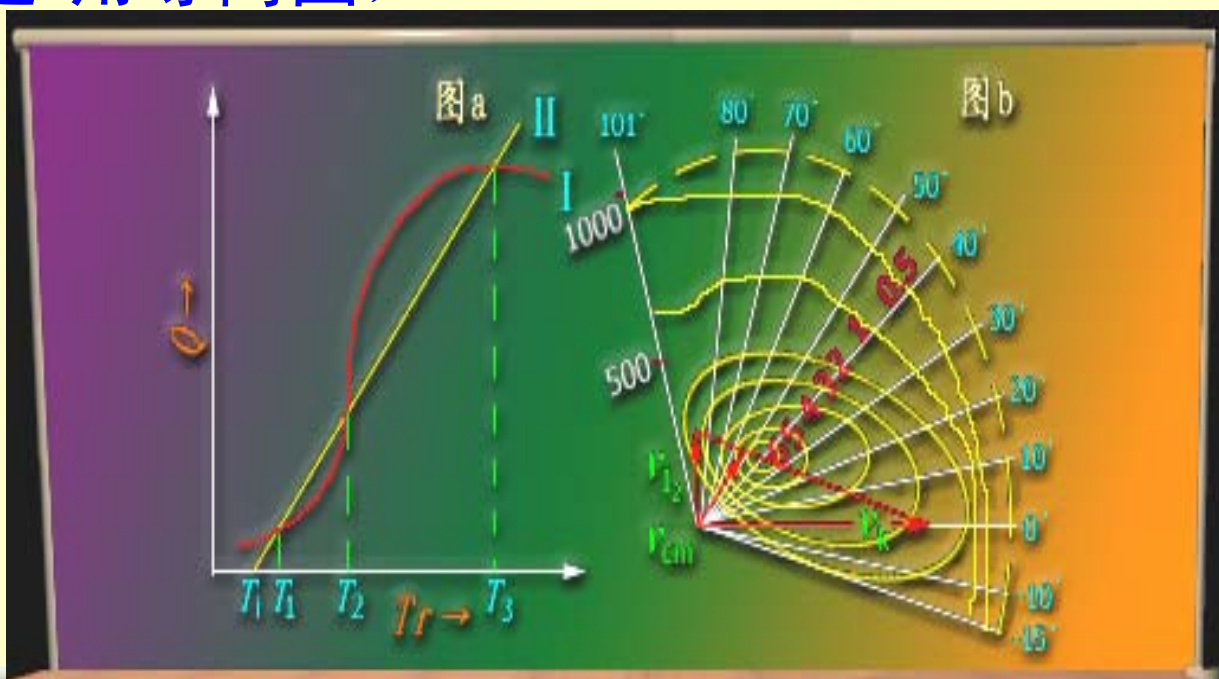
通-速-角等高图是通量-速度-角度等量线图的简

在交叉分子束实验中，测量不同观测角下产物分子

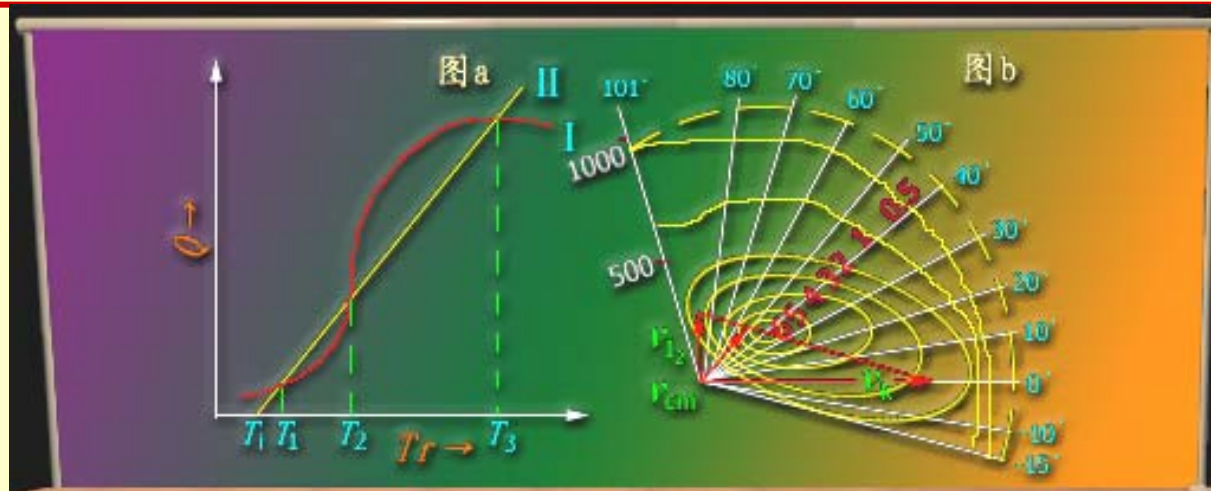
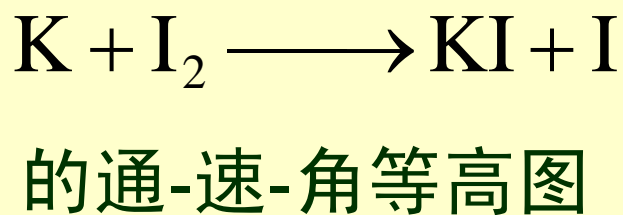
散射通量和平动速度，从而获得产物分子的角度分

布，最后归纳为通-速-角等高图，

在图中将产物
的相对通量归一
化到峰值为10。



通-速-角等高图



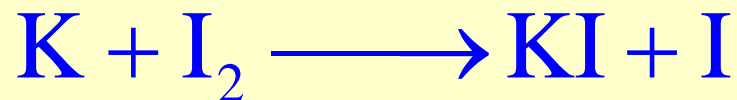
(a) 图用的是实验坐标，(b) 图用的是**质心坐标**，实线为等通量线，线上数值表示通量的相对值，外圈虚线表示按能量守恒所限定的最大速度的极限值。从通-速-角等高图上可以清楚的反应出产物分子**散射的类型**。

直接反应碰撞

在交叉分子束反应中，两个分子发生反应碰撞的时间极短，小于转动周期（ 10^{-12}s ），正在碰撞的反应物还来不及发生转动，而进行能量再分配的反应过程早已结束，这种碰撞称为直接反应碰撞。

在通-速-角等高图上，产物分布对 $\theta = 90^\circ$ 的轴显示不对称，保留了产物原来前进方向的痕迹，呈现向前散射或向后散射的特征。

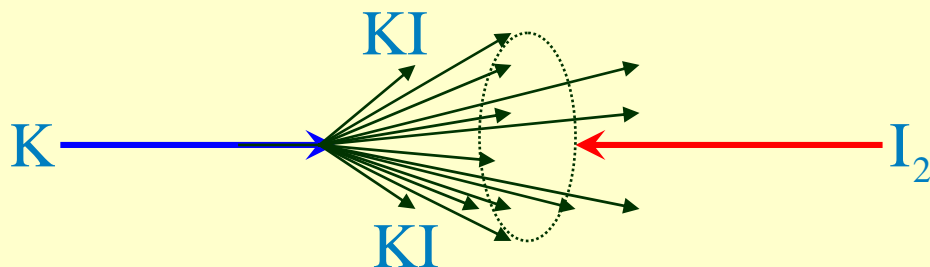
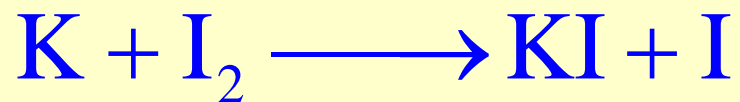
向前散射



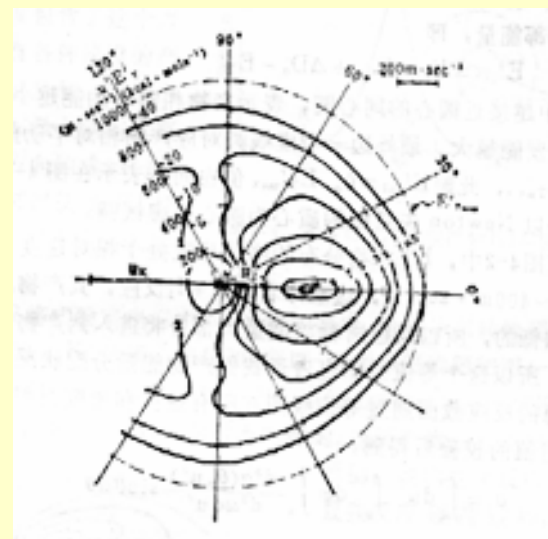
金属钾和碘两束分子在反应碰撞后，在用质心坐标表示的通-速-角等高图上，产物KI的峰值集中在 $\theta=0^\circ$ 的附近，是向前散射的典型例子。

在用质心坐标的碰撞模拟图上，犹如K原子在前进方向上与I₂分子相撞时，夺取了一个碘原子后继续前进，这种向前散射的直接反应碰撞的动态模型称为**抢夺模型**。

向前散射

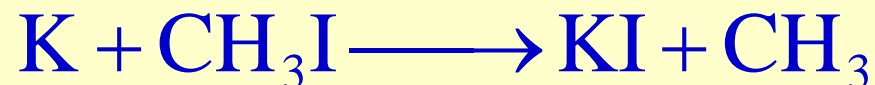


静态图



通-速-角图

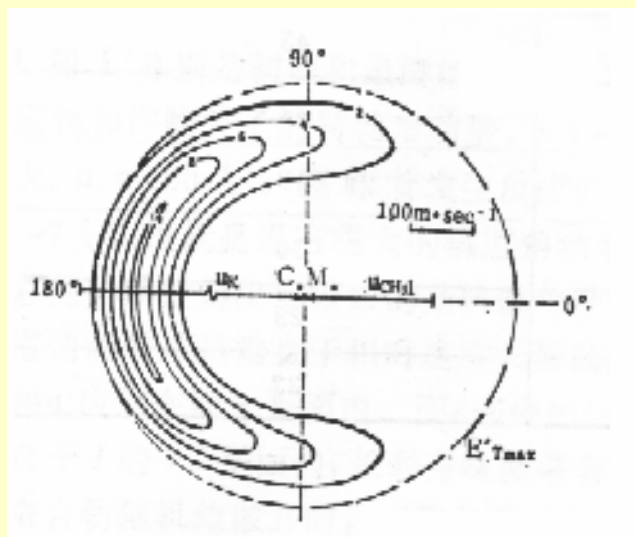
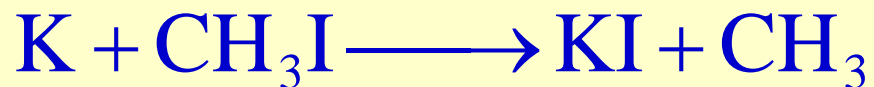
向后散射



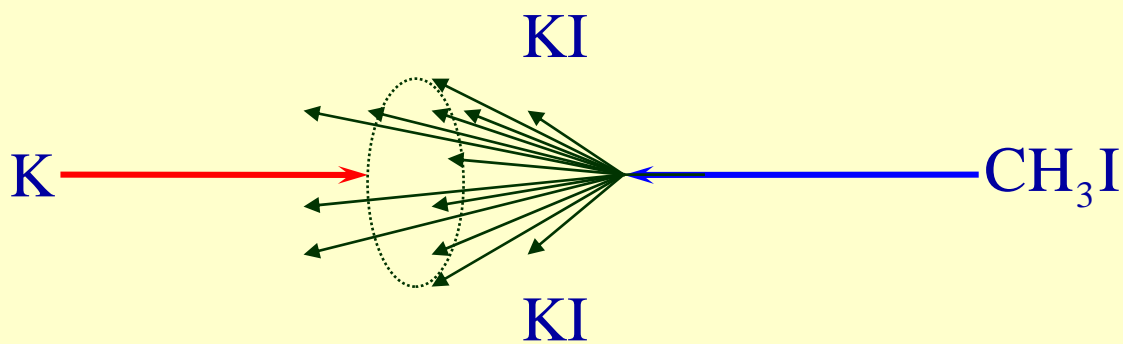
金属钾和碘甲烷两束分子在反应室碰撞后，在用质心坐标表示的通-速-角等高图上，产物KI的分布集中在 $\theta = 180^\circ$ 附近，是向后散射的典型例子。

K原子在前进方向上碰到碘甲烷分子，夺取碘原子后发生回弹，这种直接反应碰撞的类型称为回弹模型。

向后散射



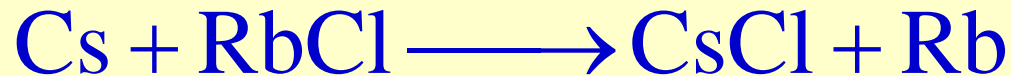
通-速-角图



静态图

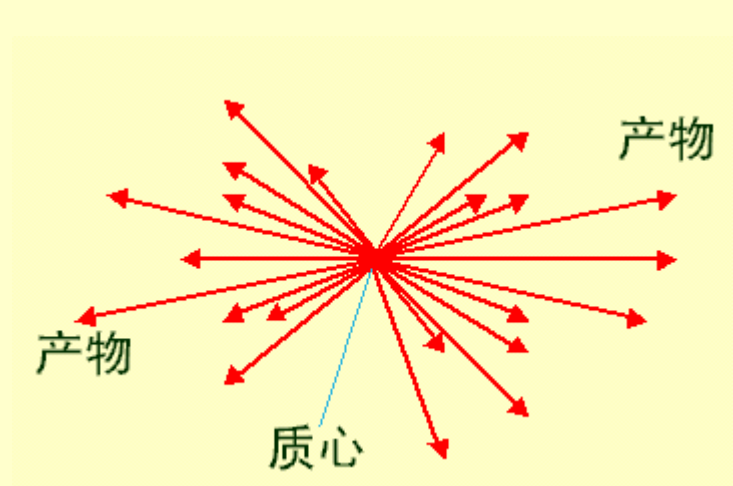
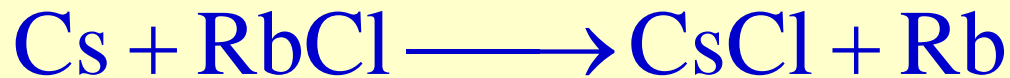
形成络合物的碰撞

两种分子碰撞后形成了中间络合物，络合物的寿命是转动周期的几倍，该络合物经过几次转动后失去了原来前进方向的记忆，因而分解成产物时向各个方向等概率散射。

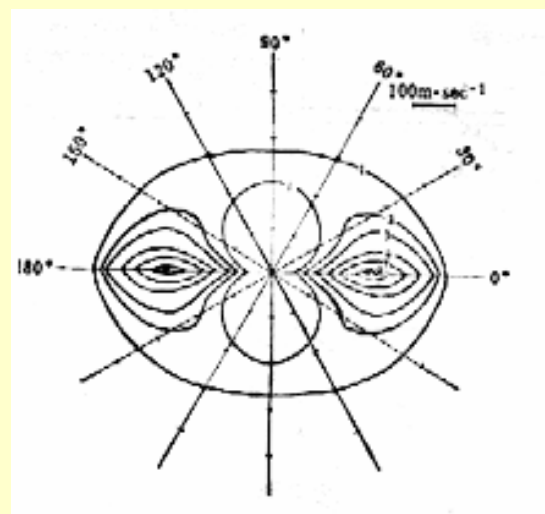


例如金属铯和氯化铷分子碰撞时，在通-速-角等高图上，产物分布以 $\theta = 90^\circ$ 的轴前后对称，峰值出现在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 180^\circ$ 处，这是典型的形成络合物碰撞的例子。

形成络合物的碰撞



静态图



通-速-角图

12.5 在溶液中进行反应

👍 笼效应

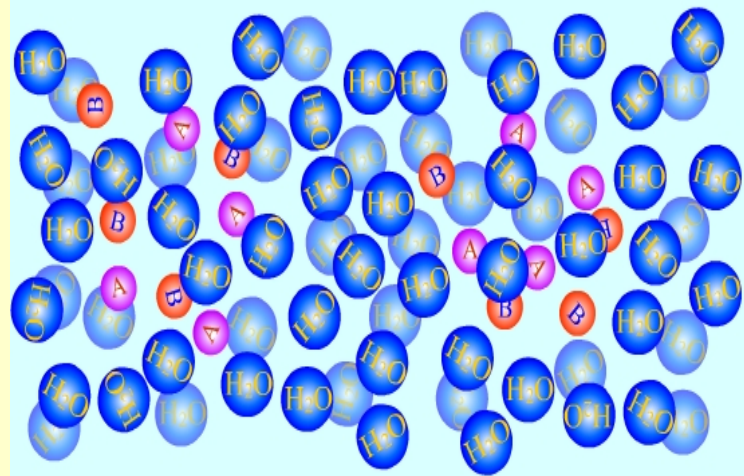
👍 一次遭遇

👍 原盐效应

笼效应 (cage effect)

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。



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 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ s，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

- (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：
$$A^{z_A} + B^{z_B} \rightleftharpoons [AB]_{\neq}^{z_A z_B} \longrightarrow P$$

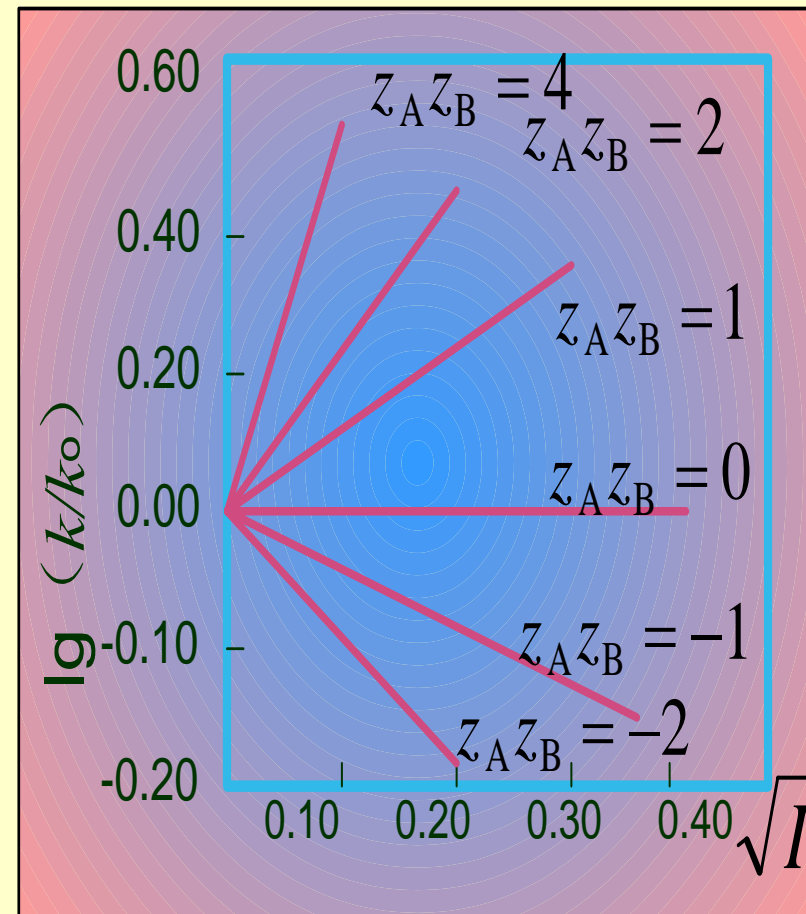
$$\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A \sqrt{I}$$

式中 $k/k_0 = \gamma_A \gamma_B / \gamma_{\neq}$ ，

k_0 和 k 分别为无电解质和有电解质时的速率系数。

原盐效应

- (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**。



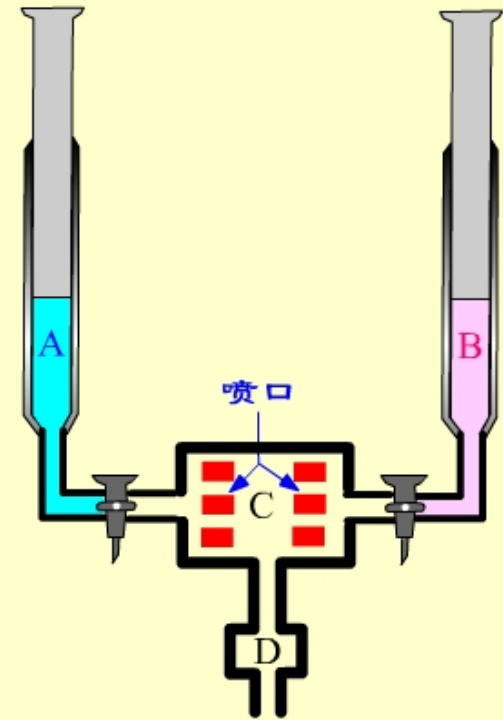
12.6 快速反应的测试

- ③ 阻碍流动技术
- ③ 闪光光解
- ③ 驰豫法

阻碍流动技术

对于混合未完全而已混合的部分反应已完成的快速反应，可以采取这种阻碍流动技术。反应前，两种反应物溶液分置于注射器A及B中。

反应开始时，用机械的方法将注射器活塞迅速推下，两种溶液在反应器C中在 $1/1000\text{s}$ 内快速混合并发生反应，用快速自动记录谱仪或照相技术，拍摄C窗口中与浓度呈线性关系的物理量，如电导、旋光、荧光等，然后进行分析。



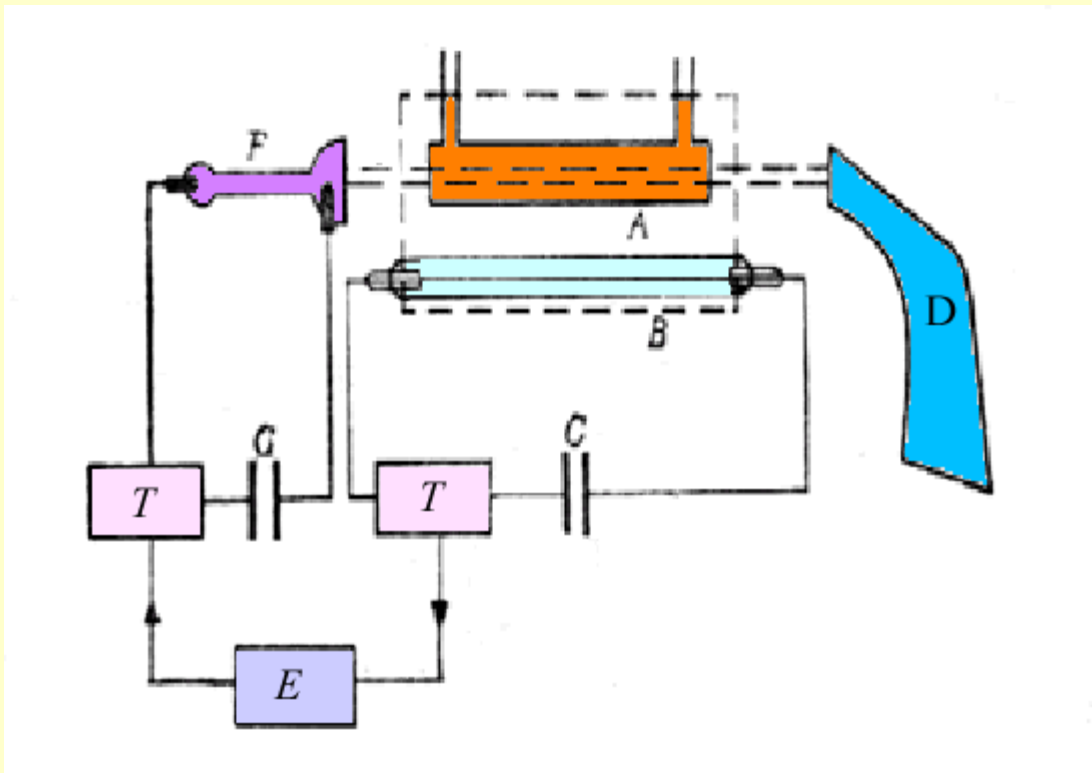
闪光光解(flash photolysis)

闪光光解利用**强闪光**使分子发生光解，产生自由原子或自由基碎片，然后用光谱等技术测定产生碎片的浓度，并监测随时间的衰变行为。

由于所用的闪光强度很高，可以产生比常规反应浓度高许多倍的自由基；闪光灯的闪烁时间极短，可以检测半衰期在 10^{-6} s以下的自由基；

反应管可长达1 m以上，为光谱检测提供了很长的光程。所以闪光光解技术成为鉴定及研究自由基的非常有效的方法。

闪光光解(flash photolysis)



- A: 石英反应管
- B: 石英闪光管
- F: 为另一闪光管
- D: 为检测管

弛豫法(relaxation method)

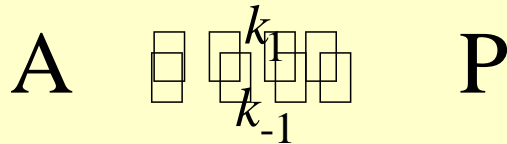
弛豫法是用来测定快速反应速率的一种特殊方法。

当一个快速对峙反应在一定的外界条件下达成平衡，然后突然改变一个条件，给体系一个扰动，偏离原平衡，在新的条件下再达成平衡，这就是弛豫过

用实验求出弛豫时间，就可以计算出快速对峙反应的正、逆两个速率常数。

对平衡体系施加扰动信号的方法可以是脉冲式、阶跃式或周期式。改变反应的条件可以是温度跃变、压力跃变、浓度跃变、电场跃变和超声吸收等多种形式。

以1-1级对峙反应为例



$$t = 0 \quad a \quad 0$$

$$t = t \quad a - x \quad x$$

$$t = t_e \quad a - x_e \quad x_e$$

速率方程 $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x$

平衡时: $k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e$

设 $\Delta x = x - x_e \quad x = \Delta x + x_e$

Δx 为扰动后与新平衡浓度的差值。

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x = k_1[(a - x_e) - \Delta x] - k_{-1}(\Delta x + x_e)$$

$$= -k_1\Delta x - k_{-1}\Delta x = -(k_1 + k_{-1})\Delta x$$

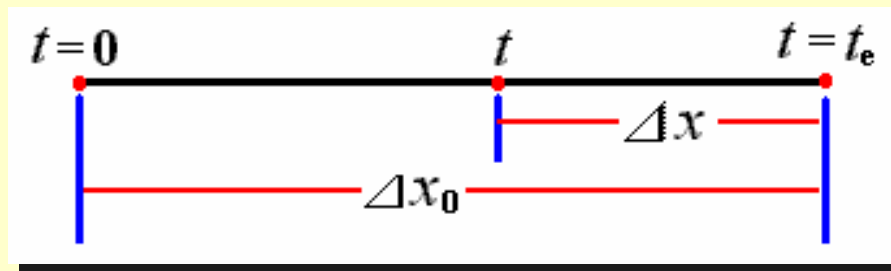
以1-1级对峙反应为例

$$\int_{\Delta x_0}^{\Delta x} -\frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = (k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{\Delta x_0}{\Delta x} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$\text{令 } \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} = \tau \quad \ln \frac{\Delta x_0}{\Delta x} = \frac{t}{\tau}$$

$$\text{当 } \frac{\Delta x_0}{\Delta x} = e \quad t = \tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$



测定弛豫时间 τ

用方程组 $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$, $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 解得 k_1 和 k_{-1}

12.7 光化学反应

光的波长与能量

光化学基本定律

量子效率

量子产率

分子的重度(单重态、三重态)

单重态与三重态的能级比较

激发到 S_1 和 T_1 态的概率

雅布伦斯基图

激发态电子能量的衰减方式

荧光与磷光的异同点

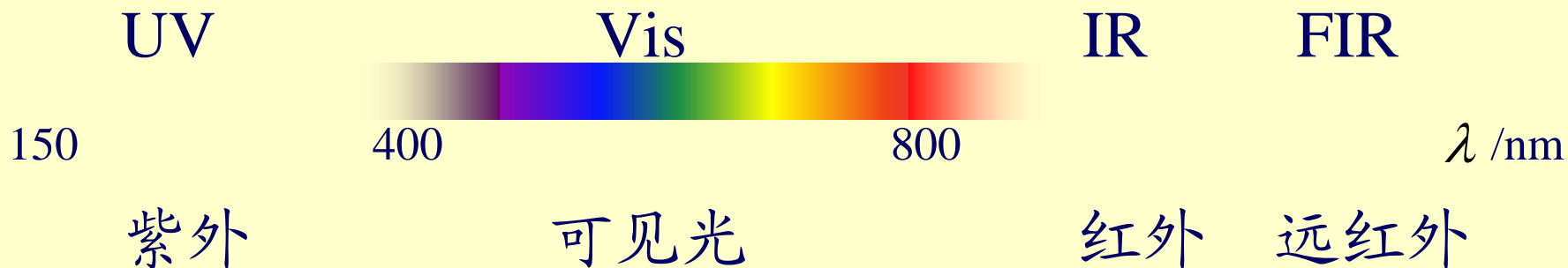
光化学反应动力学

光化学反应特点

光敏剂

化学发光

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Einstein和Stark提出，故又称为 Einstein-Stark定律。

光化学基本定律

3. Beer-Lambert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(ε 为摩尔消光系数)

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

量子效率(quantum efficiency)

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

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。

量子产率(quantum yield)

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

由于受化学反应式中计量系数的影响，量子效率与量子产率的值有可能不等。例如，下列反应的量子效率为2，量子产率却为1。



量子产率(quantum yield)

在光化反应动力学中，用下式定义量子产率更合适：

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

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。

分子的重度(multiplicity of molecule)

分子重度 M 的定义为: $M=2S+1$

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。

$M=1$ 为单重态或单线态;

$M=3$ 为三重态或三线

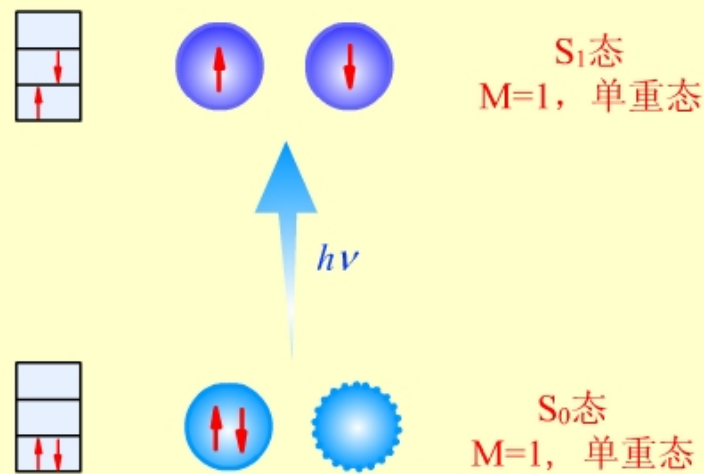
态。

单重态(singlet state)

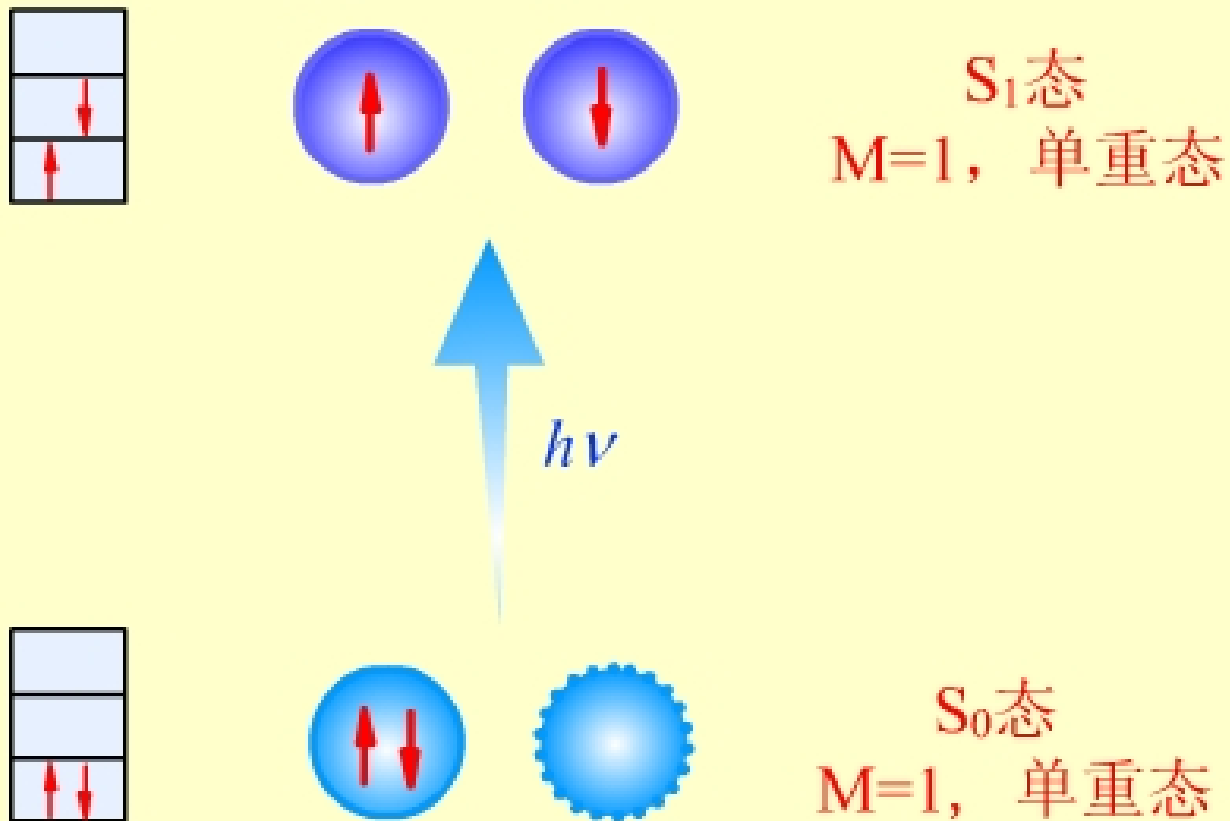
如果分子中一对电子为自旋反平行，则 $S=0$ ， $M=1$ ，这种态被称为单重态或单线态，用 S 表示。

大多数化合物分子处于基态时电子自旋总是成对的，所以是单线态，用 S_0 表示。

在吸收光子后，被激发到空轨道上的电子，如果仍保持自旋反平行状态，则重度未变，按其能量高低可相应表示为 S_1 态 S_2 态.....。



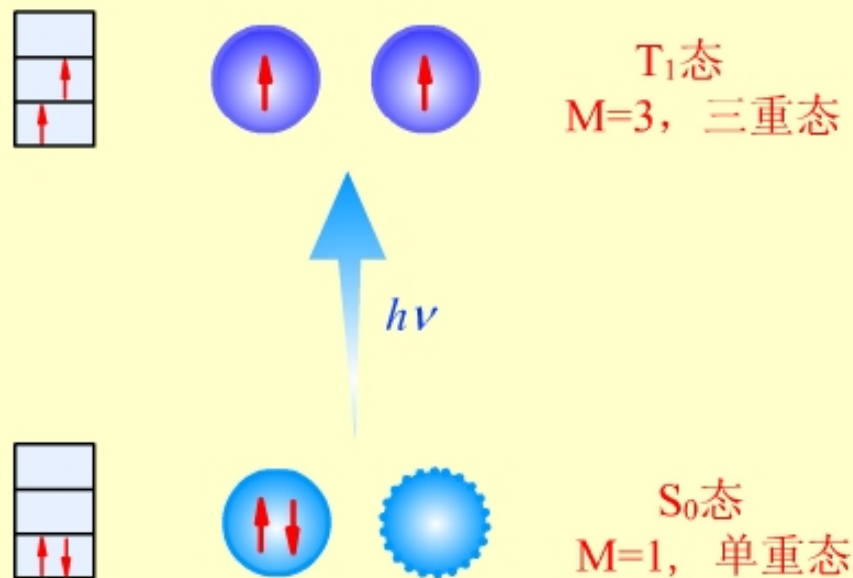
单重态(singlet state)



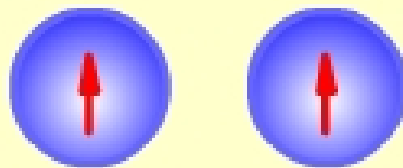
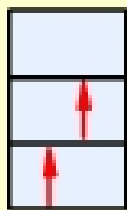
三重态(triplet state)

当处于 S_0 态的一对电子吸收光子受激后，产生了在两个轨道中自旋方向平行的电子，这时 $S=1$ ， $M=3$ ，这种状态称为三重态或三线态。

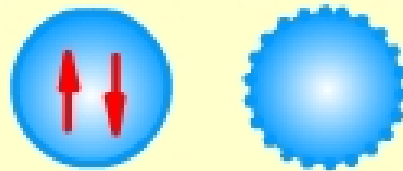
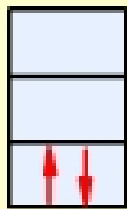
因为在磁场中，电子的总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同值的分量，是三度简并的状态，用 T 表示。按能量高低可表示为 T_1, T_2, \dots 激发态。



三重态(triplet state)



T_1 态
 $M=3$, 三重态



S_0 态
 $M=1$, 单重态

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。



激发到 S_1 和 T_1 态的概率

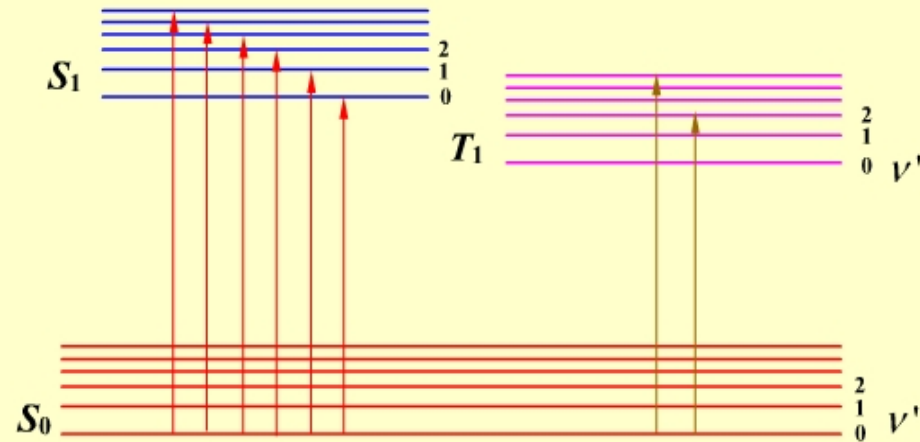
电子由 S_0 态激发到 S_1 态或 T_1 态的概率是很不相同

”

从光谱带的强弱看，从 S_0 态激发到 S_1 态是自旋允许的，因而谱带很宽；而从 S_0 态激发到 T_1 态是自旋禁阻的，一般很难发生，它的概率是 10^{-5} 数量

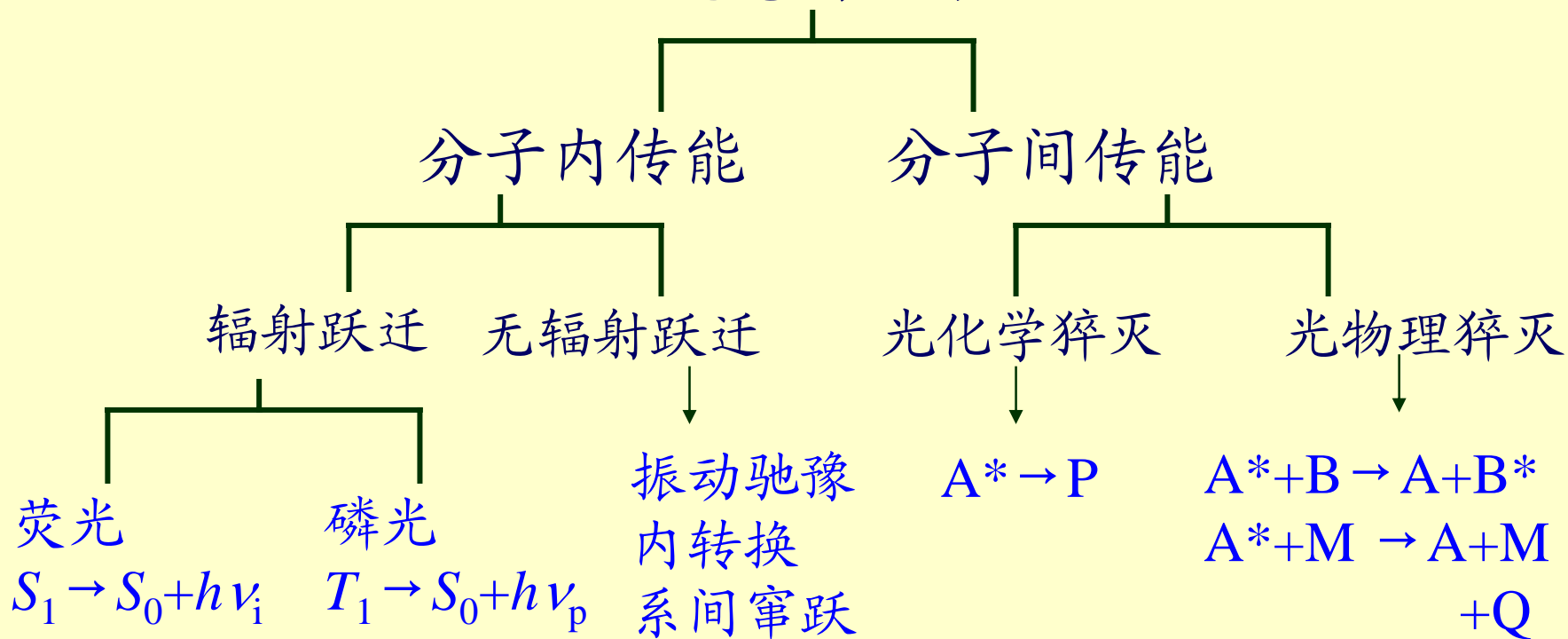
”

但对于顺磁物质，激发到 T_1 态的概率将明显增加。



激发态电子能量的衰减方式

激发态的电子



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。

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

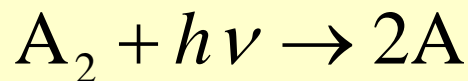
3. 寿命不同。

荧光: $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{s}$, 寿命短。

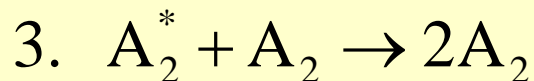
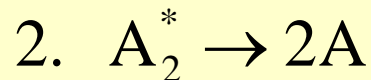
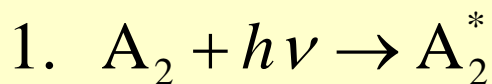
磷光: $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{s}$, 寿命稍长。

光化学反应动力学

总包反应



反应机理



反应(1)中, 速率只与 I_a 有关, 与反应物浓度无关。

动力学方程

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

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

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

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

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

光化学反应的特点

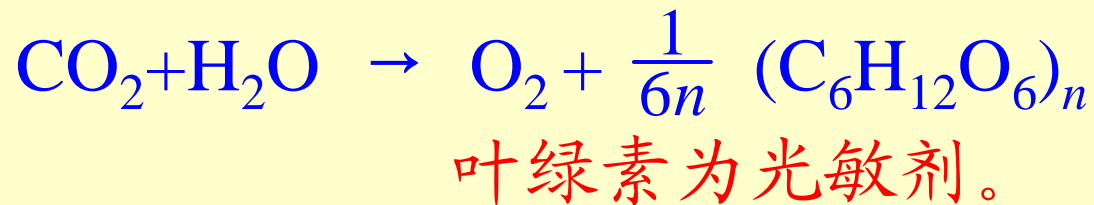
1. 等温等压条件下，能进行 $\Delta_r G > 0$ 的反应。
2. 反应温度系数很小，有时升高温度，反应速率反而下降。
3. 光化反应的平衡常数与光强度有关。

光敏剂(sensitizer)

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。

如果在反应体系中加入另外一种物质，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： $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{H}$ Hg 为光敏剂



化学发光 (chemiluminescence)

化学发光可以看作是光化反应的反面过程。

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

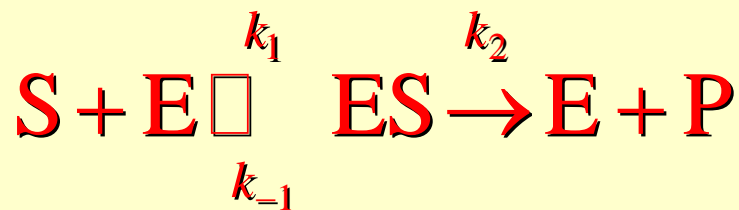
这种辐射的温度较低，故又称**化学冷光**。不同反应放出的辐射的波长不同。有的在可见光区，也有的在红外光区，后者称为**红外化学发光**，研究这种辐射，可以了解初生态产物中的能量分配情况。

12.8 酶催化反应

- 酶催化反应历程
- 用稳态近似法处理
- 酶催化反应的级数
- 酶催化的反应速率曲线
- 米氏常数
- 酶催化反应特点

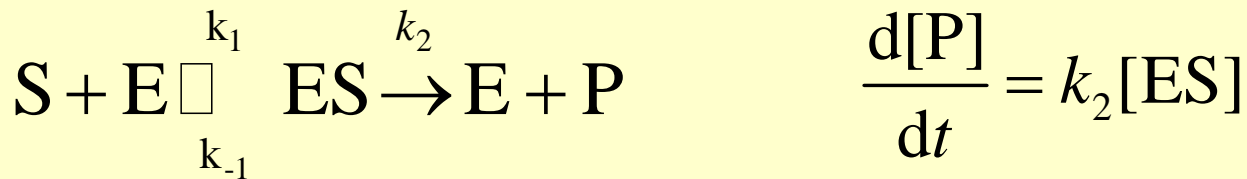
酶催化反应历程

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：



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),整个反应的速控步是第二步。

用稳态近似法处理



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

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

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

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

酶催化反应的级数

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 $[E]$

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

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

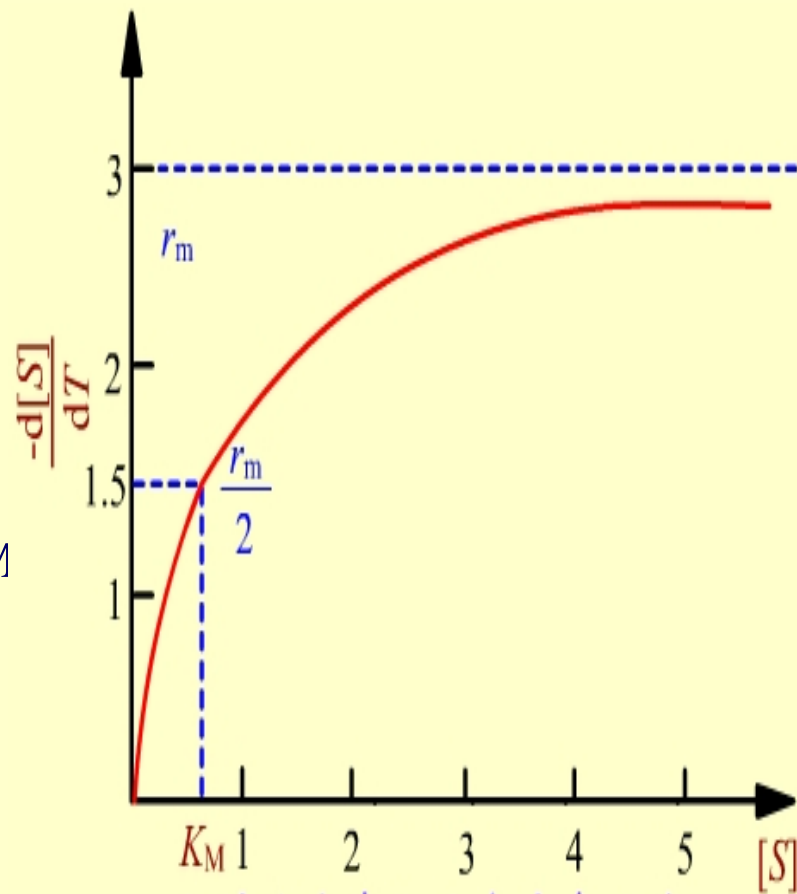
$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

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

酶催化的反应速率曲线

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

1. $[S] \gg K_M$, $r = k_2[E]_0$, 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, $r = r_m = k_2[E]_0$ 。



典型的酶催化反应速率曲线

米氏常数 K_M

为了纪念Michaelis-Menten对酶催化反应的贡献，

将 $K_M=(k_{-1}+k_2)/k_1$ 称为米氏常数，

将 $K_M=[E][S]/[ES]$ 称为米氏公式。

当反应速率达到最大值 r_m 的一半时， $K_M=[S]$ 。

下面的数学处理可以求出 K_M 和 r_m

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]} \\ r_m &= k_2[E_0] \end{aligned} \right\} \frac{r}{r_m} = \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad \text{重排得:} \quad \frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

以 $\frac{1}{r} \sim \frac{1}{[S]}$ 作图，从斜率和截距求出 K_M 和 r_m

酶催化反应特点

酶催化反应与生命现象有密切关系，它的主要特点有：

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 10^9 至 10^{15} 倍。例如一个过氧化氢分解酶分子，在1秒钟内可以分解十万个过氧化氢分子。

3. 反应条件温和 一般在常温、常压下进行。

4. 反应历程复杂 受pH、温度、离子强度影响较大。