

第十章 各类特殊反应的动力学

(教材第十一章)

理学院 化学系

张丽丹 教授 博士

E-mail:zhangld@mail.buct.edu.cn

Tel:010-64434903

§ 10-1 溶液反应

气相反应： 反应物分子可以在空间自由运动

溶液反应： 反应物分子在溶液中扩散、碰撞、反应

溶剂影响

- 1、溶剂和反应物之间不起作用，只起障碍作用
- 2、溶剂和反应物有作用

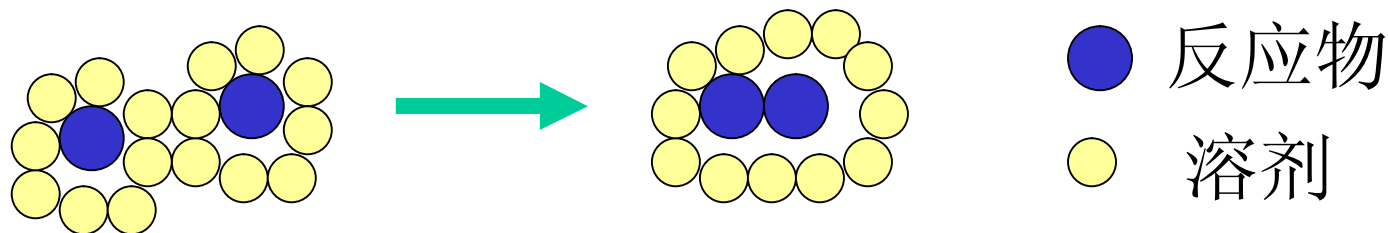


一、溶剂对反应物无明显相互作用

笼罩效应

在一个笼中的时间： 10^{-12} - 10^{-10} s

在一个笼中的碰撞： 10 - 10^5 次



在同一个笼中的两个分子接触称为**遭遇**。



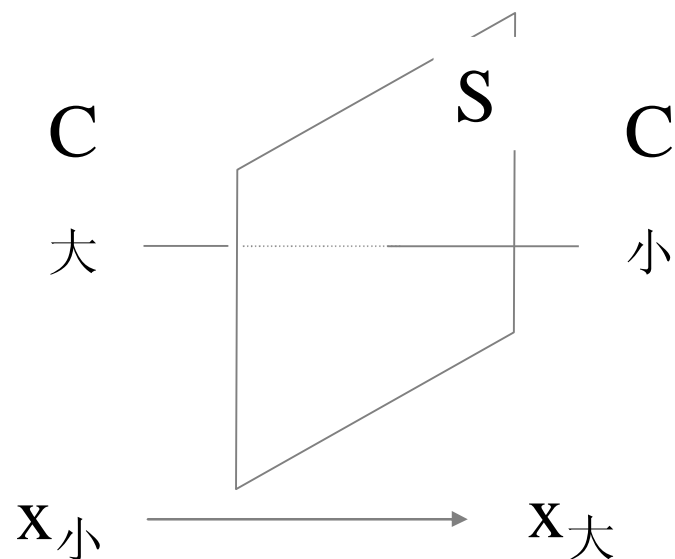
溶液反应为扩散和反应**两个过程**

- 扩散控制：反应活化能小。反应速度快，对温度不敏感。
- 活化控制：反应活化能大，反应速度慢，对温度敏感。



扩散控制的反应

反应速率 $r = r_{\text{扩散}}$



$$r_{\text{扩散}} = \frac{dn_i}{dt} = -DS \frac{dC_i}{dx}$$

D: 为扩散系数

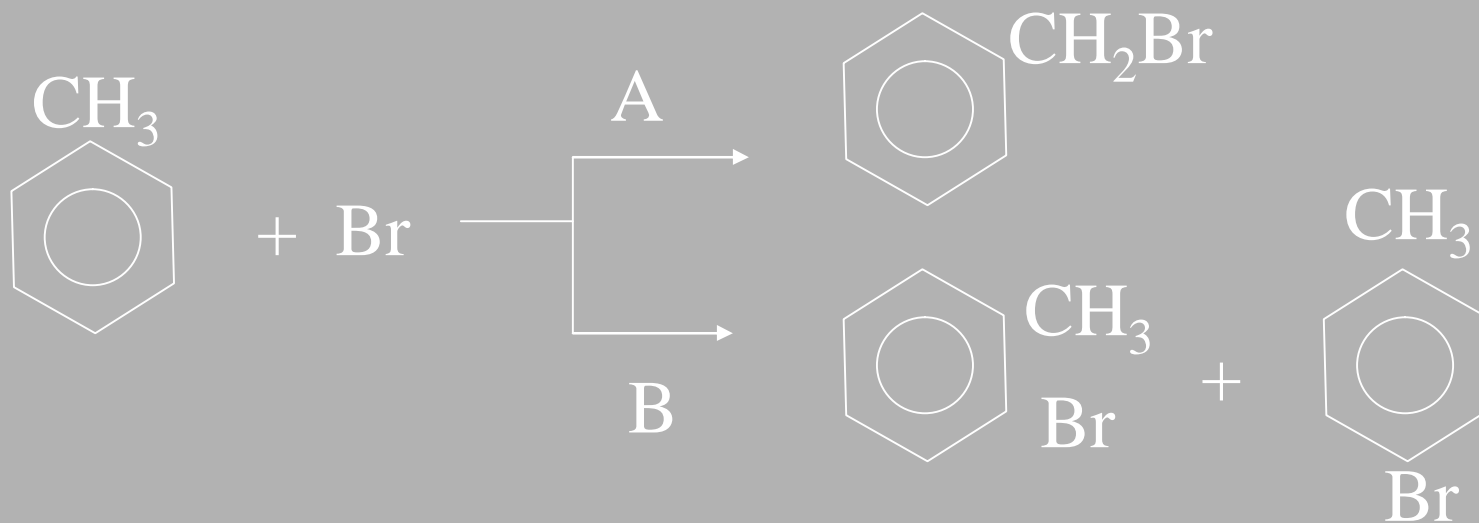
$$D = \frac{RT}{6 L ph r}$$



活化控制的反应

溶液扩散均匀，在笼中碰撞反应，同气相速率关系相似

二、溶剂对反应组分有相互作用

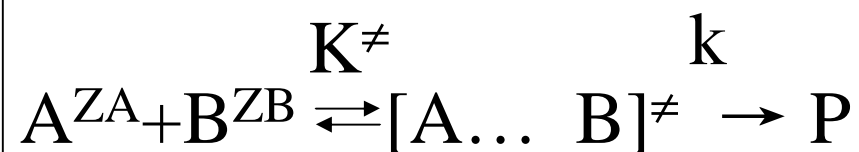


- 1、 CS_2 作溶剂，A占85.2%
- 2、硝基苯作溶剂，B占98%



溶剂性质的影响:

- 1、介电常数的影响: 溶剂的介电常数大, 有利生成离子的反应, 不利于离子间化合反应。
- 2、溶剂极性的影响: 溶剂极性大, 有利生成物是极性物质。
- 3、离子强度的影响:



$\ln k$

A、B同号

A、B不带电荷

A、B异号

\sqrt{I}



§ 10-2

光化学反应

反应、电化学反应、光化学反应比较：

热反应

热运动 → 碰撞 → 动能 $> E_c$ → 反应

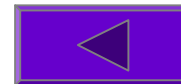
电化学反应

电能 → 化学能

光化学反应

光化：辐射能 → 化学反应

发光：化学反应 → 光能



光化学定律

光化学第一定律: 只有被系统吸收的光, 对化学反应变化才有效.

吸收光的过程称为光化学的**初级过程**。

以后的一系列过程称**次级过程**。

光化学第二定律: 每吸收一个光子活化一个分子。

————— 光化当量定律



1mol光子的能量叫1爱因斯坦Em

$$1\text{爱因斯坦} = Lh n = Lh \frac{c}{l}$$

$$\begin{aligned} 1Em &= \left(6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{2.9979 \times 10^8}{l} \right) J / mol \\ &= \left(\frac{0.1196 m}{l} \right) J / mol \end{aligned}$$

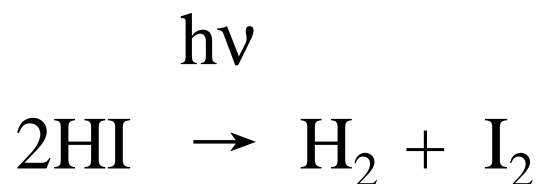


量子效应

$$j = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{发生反应的摩尔数}}{\text{被吸收光的爱因斯坦数}}$$

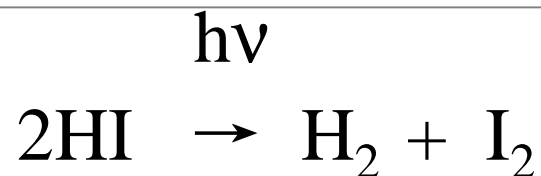
例

用波长为253.7nm的光来光解气体HI。



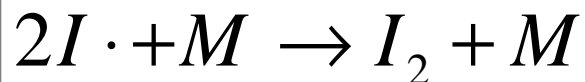
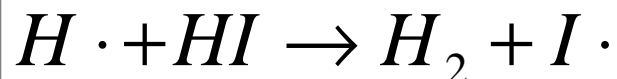
实验表明吸收307J的光能可分解HI $1.30 \times 10^{-3} \text{mol}$ ，试求量子效率？

解



$$\begin{aligned} \text{被吸收的光子数} &= \frac{307 \text{ J}}{Lh \frac{c}{l}} = 307 \times \frac{253.7 \times 10^{-9}}{0.1196} \text{ mol} \\ &= 6.51 \times 10^{-4} \text{ 爱因斯坦 (mol)} \end{aligned}$$

$$j = \frac{1.30 \times 10^{-3}}{6.51 \times 10^{-4}} \approx 2$$



光的吸收和荧光

分子或原子吸收光→激发态

荧光

分子或原子自动地由激发态回到基态而放出光子。

磷光

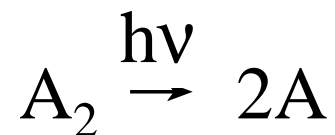
切断电源光继续延长若干秒。

荧光淬灭

激发态的原子或分子，可以通过碰撞传走多余的能量。



光化学反应



机理

- 1、 $A_2 + hn \xrightarrow{k_1} A_2^*$ (活化) 初级过程
 - 2、 $A_2^* \xrightarrow{k_2} 2A$ (解离)
 - 3、 $A_2^* + A_2 \xrightarrow{k_3} 2A_2$ (失活)
- } 次级过程

$$\frac{dC_{A_2^*}}{dt} = k_1 I_a - k_2 C_{A_2^*} - k_3 C_{A_2^*} C_{A_2} = 0$$

$$C_{A_2^*} = \frac{k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = 2k_2 C_{A_2^*} = \frac{2k_2 k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}}$$



温度对光化学反应的影响

温度对光化学反应影响很小

光敏反应

光合作用中叶绿素是 CO_2 和 H_2O 进行光合作用的光敏剂



§ 10-3

催化反应

催化剂

参加化学反应，改变反应速度，反应结果，催化剂复原。

催化反应分类

单相催化(均相催化)
多相反应(非均相催化)

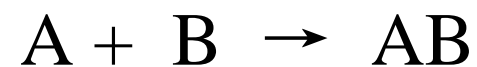


催化剂的基本特征：

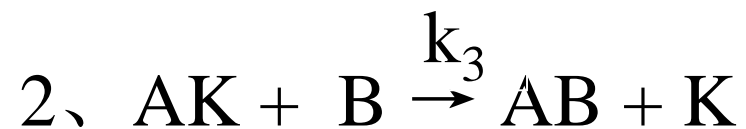
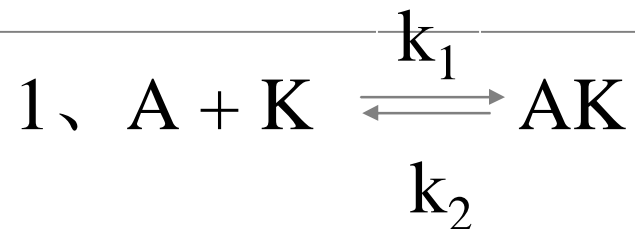
1. 参加反应, 但反应终了催化剂性质与数量不变
2. 只能缩短到达平衡的时间, 不能改变平衡
3. 不能改变反应热, 只能加速热力学可能的过程
4. 具有选择性



催化反应机理



机理

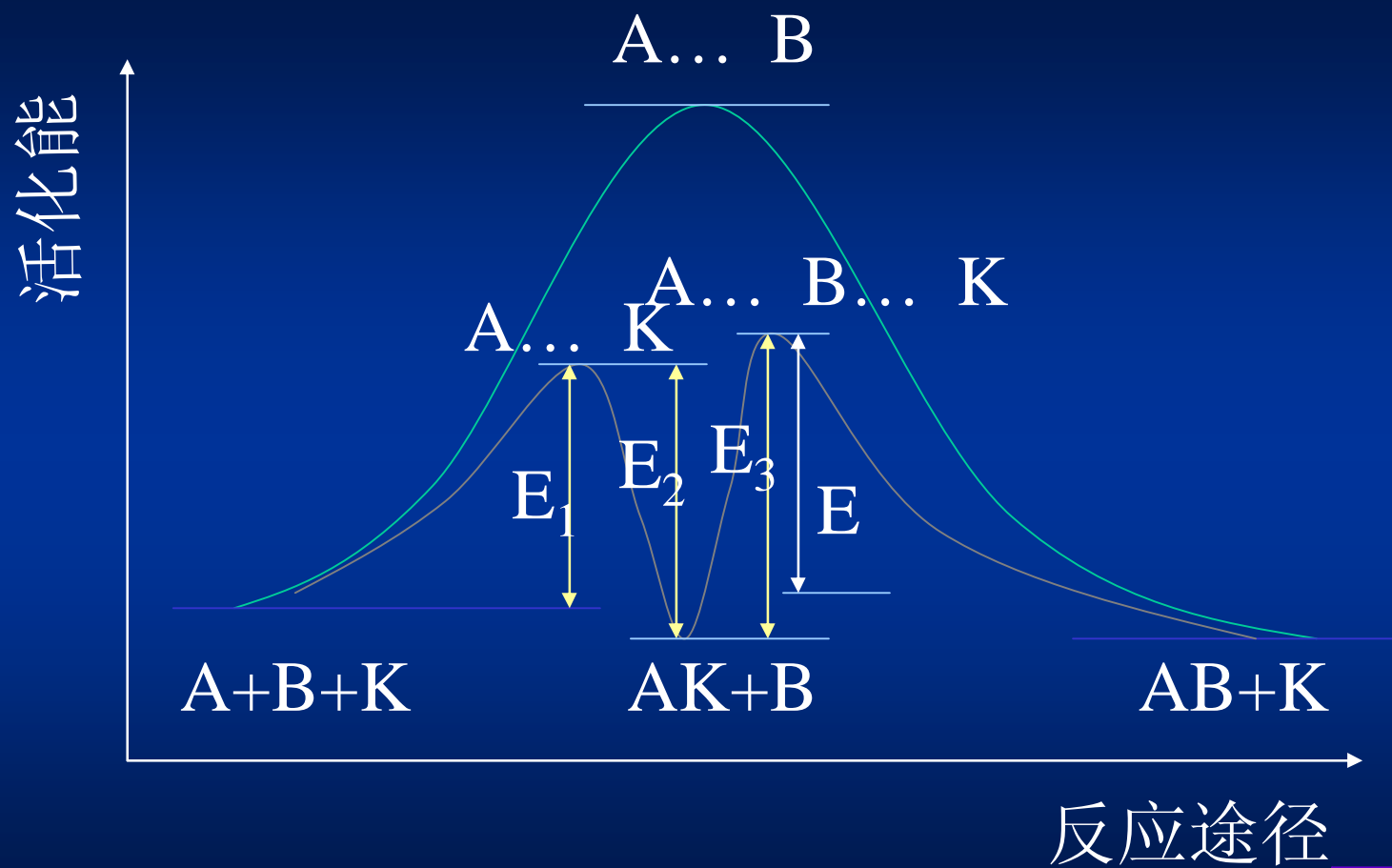


$$\frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{k_1}{k_2} k_3 C_K C_A C_B$$

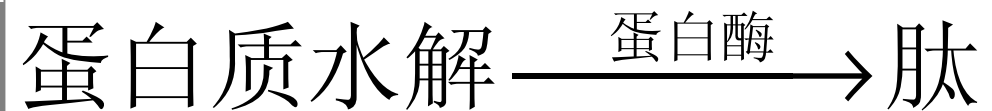
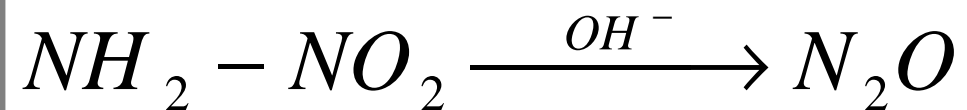
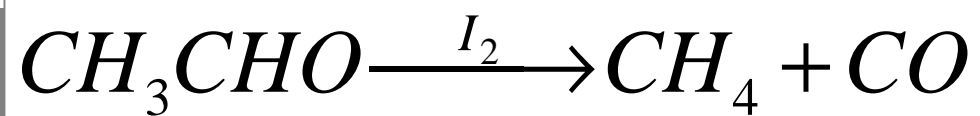
$$E = E_1 - E_2 + E_3$$



$$E = E_1 - E_2 + E_3$$



均相催化反应



酶催化反应和模拟酶催化

酶： 动植物和微生物产生的具有催化能力的蛋白质

酶的特点：

- 1、**活性高：** 一般约为酸碱催化剂的 $10^8 \sim 10^{11}$ 倍；
- 2、**选择性高：** 尿素酶在溶液中只含千万分之一，
 - 可催化尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的水解
 - 不可催化尿素取代物甲脎 $(\text{NH}_2)(\text{CH}_3\text{NH})\text{CO}$ 的水解
- 3、**条件温和。**



应用

- 、发酵、石油脱蜡、脱硫、三废处理等。
- 2、化学模拟生物酶：用过渡金属络合物，常温常压下，象生物固氮酶一样，将大气中的氮还原成氨。



多相催化反应

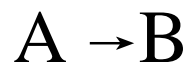
气---固相催化反应
液---固相催化反应

多相催化反应步骤

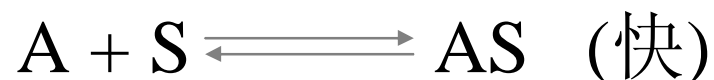
- 1、外扩散：由主体→催化剂外表面；
- 2、内扩散：催化剂外表面→内表面；
- 3、吸附：反应物吸附催化剂表面上；
- 4、表面反应：表面上进行化学反应；
- 5、脱附产物从表面上解吸；
- 6、内扩散：产物从催化剂内表面→外表面；
- 7、外扩散：催化剂外表面→主体。

反应类型： 表面控制，扩散控制。

表面控制气固相催化反应动力学

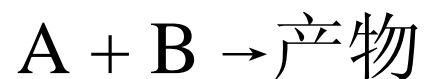


机理



$$-\frac{dp_A}{dt} = kq_A = \frac{kb_A p_A}{1 + b_A p_A}$$





机理



$$r = k_s q_A q_B = k_s \frac{b_A p_A \cdot b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

