

## 第11章 几类特殊反应的动力学

# Kinetics of Some Special Reactions



《物理化学》2-2 第11章 几类特殊反应的动力学

### 内容

- ◆ 溶液中反应的特点和溶剂对反应的影响
- ◆ 光化学反应的特点，量子产率
- ◆ 光化学反应机理和速率方程
- ◆ 催化反应的特点和常见催化反应的类型
- ◆ 酶反应机理和速率方程

### 重点难点

- ◆ 溶液中反应特点和影响因素
- ◆ 催化剂的基本特征
- ◆ 酶催化反应速率方程
- ◆ 光化学反应特征和基本定律
- ◆ 量子产率及量子效率求算
- ◆ 由光化学反应机理推导速率方程

### 本章实际应用

- 溶液中反应是科研和生产中最常见的反应体系，量大面广，且是化学动力学研究的最早的反应类型。
- 研究速率常数随离子强度变化的规律为探讨反应机理提供有用的信息。
- 催化作用几乎遍及整个化学领域，在纺织品、食品、燃料、药品等的制造过程中发挥着巨大作用。工业上大多重要的过程，如合成氨、硫酸和硝酸的制备、石油化工过程（催化裂化、催化加氢、催化脱硫）、聚烯烃等高分子材料的合成、手性药物的合成等均离不开催化作用。据统计，当今化学品生产的60%和化工过程的90%是基于催化作用的合成过程，因此可以说催化是现代化学工业的基石。



《物理化学》2-2 第11章 几类特殊反应的动力学

- 催化作用是生命过程的基本特征之一，酶是生命活动与生物体内的催化剂，酶催化过程的研究对于揭示生命现象、人工合成蛋白质、化学模拟酶催化过程等具有重要意义。
- 催化作用是环境保护的重要方法之一，如汽车尾气净化催化剂对保证城市空气质量起到不可或缺的作用。此外，通过合适的催化剂可以提高目标反应的选择性或构建副产物少的“绿色化学”过程，从而提高资源利用效率、减少废物的排放。
- 光化学对于人类社会具有十分重要的意义。在人类尚未出现以前，地球上已经在发生由太阳光引起的各种光化学过程，生命的起源离不开光化学反应。



《物理化学》2-2 第11章 几类特殊反应的动力学

### § 11.1 溶液反应动力学

## § 11.1 溶液中反应

### 11.1.1 溶剂对速率常数的影响

#### (I) 研究方法

- ◆ 在气相和液相中同时研究同一反应
- ◆ 选择一系列溶剂研究同一反应

#### (II) 溶剂效应

##### ◆ 物理效应

溶剂化效应：对解离反应影响较大

传能与传质作用：粘度影响较大



《物理化学》2-2 第11章 几类特殊反应的动力学



《物理化学》2-2 第11章 几类特殊反应的动力学

## ◆ 化学效应

催化作用：均相酸碱催化

溶剂分子参加反应：出现在计量方程中

(III) 溶剂对速率常数  $k$  的影响

◆ 溶剂介电常数  $D$  的影响

对离子参加的反应（分子解离，离子结合等）

$D \uparrow$ ，离子间引力作用  $\downarrow$ （ $D$  大利于解离反应）



## ◆ 溶剂极性的影响

根据相似相溶原理

若产物极性  $\uparrow$ ，则在极性溶剂中  $k \uparrow$ ；

若反应物极性  $\uparrow$ ，则在极性溶剂中  $k \downarrow$ 。

## ◆ 溶剂化的作用

若生成的溶剂化物使反应的活化能  $\downarrow$ ，则  $k \uparrow$

若生成稳定的溶剂化物，一般使活化能  $\uparrow$ ， $k \downarrow$



## ◆ 氢键的作用

质子性溶剂： $H_2O$ ， $ROH$

## ◆ 粘度的影响

对扩散控制的反应有显著影响



## 11.1.2 笼效应

(I) 笼罩效应

例： $A + B \rightarrow$  产物

(II) 遭遇

$A + B \rightarrow A:B$  遭遇对

(III) 溶液中的反应步骤

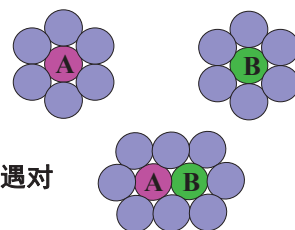
◆ 扩散：形成遭遇对

◆ 化学反应：遭遇对发生反应或分离

◆ 产物的扩散

扩散控制的反应（快反应）

活化控制的反应（慢反应）（动力学控制的反应）



## 11.1.3 活化控制的反应

溶液中，一些慢反应的速率取决于遭遇对发生化学反应的速率，则该反应为活化控制的反应。

溶液中反应  $k$  的热力学表达式

例如： $A+B \rightarrow P$

$$\text{T.S.T: } k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} K_c^{\theta\ddagger}$$

$$K_a^{\theta\ddagger} = \prod_i \left( \frac{\gamma_i c_i}{c^\ominus} \right)^{\nu_i} = \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} \cdot K_c^{\theta\ddagger} = K_\gamma^\ddagger \cdot K_c^{\theta\ddagger}$$



$$\therefore k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \frac{K_a^{\theta\ddagger}}{K_\gamma^\ddagger} \quad \begin{cases} \Delta_r^\ddagger G_{m,c}^\ominus = -RT \ln K_a^{\theta\ddagger} \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S \end{cases}$$

$$k = \frac{k_B T}{h K_\gamma^\ddagger} (c^\ominus)^{1-n} e^{-\Delta_r^\ddagger G_{m,c}^\ominus / RT}$$

$$k = \frac{k_B T}{h K_\gamma^\ddagger} (c^\ominus)^{1-n} e^{\Delta_r^\ddagger S_{m,c}^\ominus / R} e^{-\Delta_r^\ddagger H_{m,c}^\ominus / RT}$$

将  $E_a = \Delta_r^\ddagger H_{m,c}^\ominus + RT$  代入上式

$$A = \frac{e}{K_\gamma^\ddagger} \left( \frac{k_B T}{h} \right) (c^\ominus)^{1-n} e^{\Delta_r^\ddagger S_{m,c}^\ominus / R}$$



**参考态:** 无限稀溶液,  $K_\gamma^\ddagger = 1$  ( $\gamma^\ddagger = 1, \gamma_A = 1, \gamma_B = 1$ )

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

**一般溶液中:**

$$k = \frac{k^\infty}{K_\gamma^\ddagger} = k^\infty \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

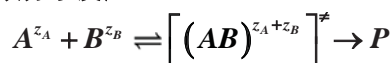
$$\lg(k/k^\infty) = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^\ddagger$$

$k/k^\infty \leftarrow \gamma_i \leftarrow I$  (离子强度)  $\leftarrow$  大量电解质



### 11.1.4 离子强度对速率常数的影响

设有双分子反应:



$$\lg(k/k^\infty) = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^\ddagger$$

稀溶液中, 根据 **Debye-Hückel 极限定律**

$$I < 0.01, \lg \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}, \quad I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$$

$$\lg(k/k^\infty) = 2AZ_A Z_B \sqrt{I}$$

**25 °C, 101325 Pa 下, 水溶液中,  $A = 0.509$**



$$\lg(k/k^\infty) = 2AZ_A Z_B \sqrt{I}$$

$Z_A, Z_B$  同号,  $I \uparrow, k \uparrow$ , 正原盐效应

$Z_A, Z_B$  异号,  $I \uparrow, k \downarrow$ , 负原盐效应

$Z_A$  或  $Z_B$  为零 (中性分子), 原盐效应为零

**用惰性盐 (NaClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> 等) 控制离子强度**

$$I < 0.1, \lg \gamma_i = -AZ_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.30I \right)$$

$$\lg(k/k^\infty) = 2AZ_A Z_B \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.30I \right)$$



## § 11.2 催化反应

### 11.2.1 引言

(I) 催化作用与催化剂

(II) 催化剂类型

◆ **正催化剂:** 加入后使反应速率增加

◆ **负催化剂:** 加入后使反应速率降低

◆ **助催化剂:** 少量加入有催化剂存在的体系, 使催化作用加强。

◆ **自催化剂:** 产物本身具有催化作用



(III) 催化反应的分类

- 均相催化反应
- 非均相催化反应
- 酶催化反应

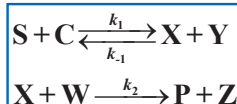
(IV) 催化剂的基本特征

- ◆ 参与反应, 但反应终了时其化学组成及数量均不改变。
- ◆ **能改变到达平衡的时间, 但不能改变平衡状态** (始终状态), 即平衡转化率不变, 反应热不变。
- ◆ 有很强的**选择性**
- ◆ **改变反应历程, 改变活化能**
- ◆ 催化剂中毒



### 11.2.2 均相酸碱催化

(I) Herzfeld-Laidler 机理



S—底物 (反应物)

X—中间物

P—产物

C—催化剂

Y、W—其它组员或可不存在

Z—可为催化剂或不止一种组元



(II) H<sup>+</sup>与OH<sup>-</sup>的催化

若溶液中同时存在：非催化反应( $k_0$ )、  
酸催化反应( $k_{H^+}$ )和碱催化反应( $k_{OH^-}$ )

根据Herzfeld-Laidler机理及稳态近似法

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} \cdot K_w / [H^+]$$

若为非催化反应：  $\lg k_{\text{obs}} = \lg k_0$

若为酸催化反应：  $\lg k_{\text{obs}} = \lg k_{H^+} - pH$

若为碱催化反应：  $\lg k_{\text{obs}} = \lg(k_{OH^-} \cdot K_w) + pH$



## (III) Brønsted酸碱催化

a-广义酸 b-广义碱

催化反应速率常数：  $k_a(H^+)$   $k_b(OH^-)$

酸、碱解离常数：  $K_a$   $K_b$

线性关系：

$$\lg k_a = \alpha_a - \beta_a \lg K_a = \alpha_a + \beta_a pK_a$$

$$\lg k_b = \alpha_b - \beta_b \lg K_b = \alpha_b + \beta_b pK_b$$



根据过渡状态理论：

$$k = \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{1-n} \exp(-\Delta_r^\ddagger G_{m,c}^\ominus / RT)$$

$$\therefore (\ln k) \propto (-\Delta_r^\ddagger G_{m,c}^\ominus)$$

热力学关系：  $\Delta_r G_{m,c}^\ominus = -RT \ln K_C^\ominus$

Brønsted关系可表示为：

$$\Delta_r^\ddagger G_{m,c}^\ominus = \alpha' + \beta' \Delta_r G_{m,c}^\ominus$$

线性自由能关系



## 11.2.3 酶催化反应

特点：高度选择性和很强的活性

## (I) 酶催化的反应机理

## Michaelis机理

1913年由Michaelis和Menten提出。

Michaelis机理认为：反应物S（或称底物）与酶E上的活性中心首先生成络合物ES，然后其分解为产物P和酶。



## (II) 速率方程

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] \quad (1)$$

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

$$[ES] = \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[E][S]}{K_M} \quad (2)$$

Michaelis常数

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$



$$\therefore [E]_0 = [E] + [ES]$$

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

$$\text{代入(2)式, 得: } [ES] = \frac{[E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (3)$$

$$(3) \text{代入(1), 得: } r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (4)$$

Michaelis-Menten公式

$$r_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (5)$$



§ 11.2 催化反应

$$r_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}$$

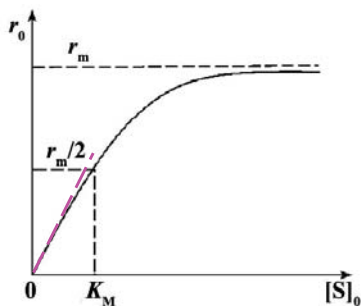
以  $r_0$  对  $[S]_0$  作图

当  $[S]_0$  很小时,

$$r_0 \approx \frac{k_2}{K_M} [E]_0 [S]_0$$

当  $[S]_0$  很大时,

$$r_0 \approx k_2[E]_0 = r_m, \quad r_m \text{ 为最大反应速率}$$



§ 11.2 催化反应

(III)  $K_M$  的物理意义

将  $r_m = k_2[E]_0$  代入(5)式, 可得:

$$r_0 = \frac{r_m [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$\text{若: } r_0 = \frac{1}{2} r_m, \quad K_M = [S]_0$$

当反应速率达到最大反应速率一半时, 米氏常数  $K_M$  等于底物的初始浓度。

$$r_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}$$

§ 11.2 催化反应

(IV) Lineweaver-Burk公式

$$\frac{1}{r_0} = \frac{K_M}{k_2[E]_0} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2[E]_0}$$

$$r_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$[E]_0$  一定时, 由  $r_0 \sim [S]_0$  数据作图

$$\frac{1}{r_0} \sim \frac{1}{[S]_0} \quad \text{直线}$$

由直线的斜率和截矩可求  $k_2$  和  $K_M$

§ 11.2 催化反应

(V) 酶变率

**定义** 单位时间内, 1mol酶所形成的产物的最大物质的量; 或单位时间内, 一个酶分子所形成的产物的最大分子数。

$$\text{酶变率定义式: } r_m / [E]_0 \quad (r_m / [E]_0 \approx k_2)$$

(VI) 酶催化反应的阻化作用 (抑制作用)

**竞争性抑制剂**: 其结构与底物相似, 占据酶的活性位点, 但几乎不发生反应, 作用可逆。

**非竞争性抑制剂**: 作用不可逆, 稀释或加入大量底物也不能防止抑制作用的发生。

§ 11.2 催化反应

11.2.4 不对称催化简介

许多化合物的结构是对映性的, 好像人的左右手一样, 这被称作**手性**。通常化学合成得到的是**外消旋体**(即具有相同量不同构型的对映体混合物)。而药物中也存在这种特性。在有些药物成份里只有一种对映体有治疗作用, 而另一种对映体没有药效甚至有副作用。例如: *S,S* 构型的**乙醇丁胺**是抗结核的良药, 而其**对映体 *R,R* 构型**却可导致失明。另一个有名的例子是“**畸形胎儿悲剧**”——从1959到1963年, 世界范围内由于孕妇服用**反应停**(消除妊娠反应)而诞生了1万多名畸形婴儿。

§ 11.2 催化反应

沙利度胺 (反应停) —— 人间悲剧

化学家们对此进行深入研究后发现：市场上销售的反应停为**外消旋体**，其中起**镇静**作用的是**R-构型**的对映体，而**S-构型**的对映体则是此悲剧的罪魁祸首。

在“不对称合成技术”发展起来之前，人们只能先制取外消旋体，然后再通过拆分得到光学纯品，既费钱又容易污染环境。2001年的3位诺贝尔化学奖获奖者开办的不对称催化反应技术，使我们能够方便地制取较纯净的、想要的对映体的化工产品和药物，这是化学合成方法的一次重大突破。



2001年10月10日，瑞典皇家科学院将2001年度诺贝尔化学奖授予在不对称催化反应领域做出突出贡献的3位科学家：已退休的美国孟山都公司的研究人员**威廉·诺尔斯**(William S. Knowles)博士、日本名古屋大学的**野依良治**教授和美国克利夫斯研究所的**巴里·夏普莱斯**(K. Barry Sharpless)教授。其中，诺尔斯与野依良治由于在不对称催化氢化反应领域的杰出成就而获得总奖金的一半，夏普莱斯由于在不对称催化氧化反应领域的出色工作而独享总奖金的另一半。



所谓**不对称催化**(asymmetric catalysis)是指使用一种对映体试剂或手性催化剂，把外消旋分子中没有作用的一部分剔除，只利用有效用的一部分，就像分开人的左右手一样，分开左旋和右旋体，得到以一个对映体为主的产物。有效的对映体作为新的药物使用。这又称作**不对称合成**。在不对称催化中，反应物与手性催化剂形成两个非对映异构中间络合物，经进一步转化，得到一个对映体为主的产物。**手性催化剂**可以是含旋光性配体如磷、碳等的过渡金属络合物、手性金属卟啉、手性聚合物、生物酶等。



## § 11.3 光化学

### 11.3.1 引言

#### (I) 反应类型

- ◆ 光化学反应：反应的活化源于辐射能
- ◆ 热化学反应：反应的活化源于分子间碰撞
- ◆ 电化学反应：反应的活化源于电能

#### (II) 光化学反应的特征

- ◆ 电子处于激发态，易反应且选择性高
- ◆ 反转分布（高能粒子占大多数）



- ◆  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} > 0$  的反应可以发生
- ◆ 温度影响很小（影响次级反应）

### 11.3.2 光化学基本定律

#### (I) 光化学第一定律

只有被分子吸收的光才能引起光化学反应



一个光子的能量： $\varepsilon = h\nu = hc / \lambda$

光化学初级过程：有激发态分子参加的过程  
光化学次级过程：除激发态分子参加的过程外的后续过程



(II) 光化学第二定律

在光化学的初级过程，每吸收一个光子只活化一个分子（或原子）。



1mol 光子的能量称1爱因斯坦 (E)

$$1kw \cdot h = 3.6 \times 10^6 J$$

$$1E = Lh\nu = Lh \frac{c}{\lambda} = \frac{0.1196}{\lambda / m} J \cdot mol^{-1}$$



11.3.3 光吸收结果



光物理过程  
光化学过程

(I) 光物理过程

(i) 分子内传能

◆ 辐射跃迁

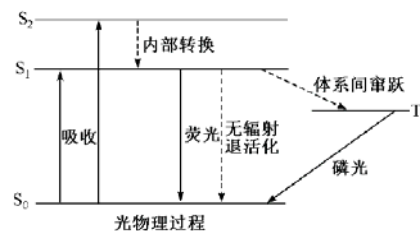
激发态分子通过放射光子而退活化至基态的过程



荧光



磷光



◆ 荧光、磷光的发光寿命

Fluorescence lifetime

激发光照射物质以后，分子会在 $10^{-9}$ — $10^{-6}$ 秒内完成发射，即所谓荧光寿命。

phosphorescence lifetime

激发光照射物质以后，分子会在 $10^{-4}$ — $10$ 秒内完成发射，即所谓磷光寿命。

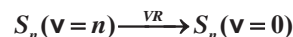
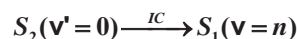


◆ 无辐射跃迁

内转变 IC

系间窜跃 ISC

振动弛豫 VR

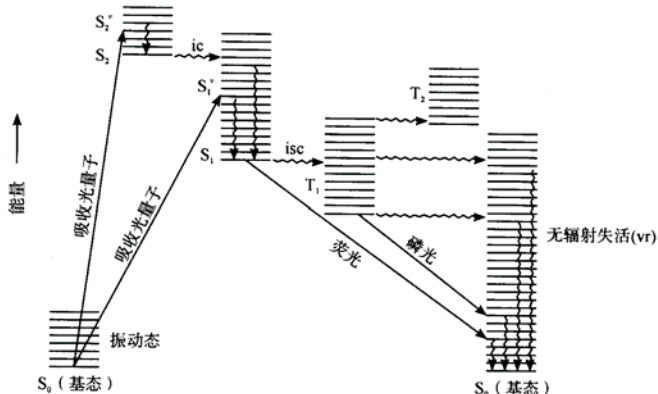
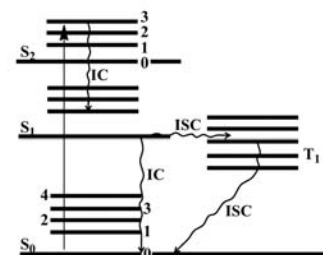


(ii) 分子间传能

(无辐射退活化)



B—猝灭剂

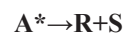


雅布隆斯基 (Jablonski) 图

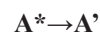


(II) 光化学过程

◆ 离解



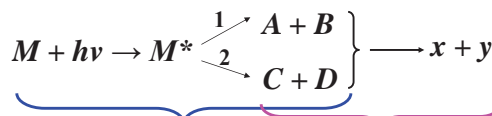
◆ 异构化



◆ 双分子反应



光化学初级过程 { 光吸收过程  
A\*的能量衰变过程 } 光化学过程  
光物理过程



初级过程

次级过程



## 11.3.4 量子产率

(I) 初级过程的量子产率  $\phi$ 

根据光化当量定律:  $\phi = \sum \phi_i = 1$

对每一个  $\phi_i$ , 必须指明是哪一步骤的

定义

## 产物A的量子产率

$$\phi_{1,A} = \frac{\text{生成分子A的数目} / dm^3 \cdot \text{sec}}{M \text{所吸收的光子数目} / dm^3 \cdot \text{sec}} = \frac{d[A]/dt}{I_a}$$

$I_a$ : 单位体积单位时间内吸收光子的数目  
(吸收光子的物质的量, 或: 爱因斯坦数)

同理,  $\phi_{1,B} = \frac{d[B]/dt}{I_a}$

## 过程的量子产率

过程1的量子产率

$$\phi_1 = \frac{r_1}{I_a} = \frac{\frac{1}{\nu_A} d[A]/dt}{I_a}$$

过程2的量子产率

$$\phi_2 = \frac{r_2}{I_a} = \frac{\frac{1}{\nu_C} d[C]/dt}{I_a}$$

## 初级过程的量子产率

$$\phi = \sum_i \phi_i = \phi_1 + \phi_2$$

初级过程中, 激发态分子的一切衰减过程的量子产率的总和为1。

(II) 总包反应的量子产率  $\Phi_{\text{yield}}$  (产物)

产物x的量子产率:  $\Phi_x = \frac{d[x]/dt}{I_a}$

总包反应的量子产率:  $\Phi_{\text{yield}} = \frac{\frac{1}{\nu_x} d[x]/dt}{I_a}$

(III) 总包反应的量子效率  $\Phi_{\text{eff}}$  (反应物)

反应物M的量子效率:  $\Phi_M = -\frac{d[M]/dt}{I_a}$

总包反应的量子效率:  $\Phi_{\text{eff}} = -\frac{\frac{1}{\nu_M} d[M]/dt}{I_a}$

## (V) 机理信息

- (i)  $\Phi \ll 1$ , 退活化、荧光或其它光物理步骤是主要的
- (ii)  $\Phi \gg 1$ , 链反应, 例:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$ ,  $\Phi \approx 10^6 \sim 10^7$
- (iii) 产物的  $\Phi \approx$  常数, 且不随实验条件改变, 产物在初级过程生成

## 11.3.5 光化学反应动力学

## (I) 光化学反应的机理和速率方程

- 注意:**
- ◆ 激发态分子可采用稳态近似方法处理
  - ◆ 光吸收过程速率只取决于光强度  $I_a$

## 例1: 不包含次级过程的光化学反应—光异构化反应

过程	名称	速率
$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	光吸收	$r_1 = I_a$
$S_1 \rightarrow S_0 + \text{热}$	内部转换(IC)	$r_{\text{IC}} = k_{\text{IC}}[S_1]$
$S_1 \rightarrow T_1 + \text{热}$	系间窜跃(ST)	$r_{\text{ST}} = k_{\text{ST}}[S_1]$
$T_1 \rightarrow S_0 + \text{热}$	系间窜跃(TS)	$r_{\text{TS}} = k_{\text{TS}}[T_1]$
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	发射磷光(P)	$r_P = k_P[T_1]$
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	发射荧光(F)	$r_F = k_F[S_1]$
$S_1 \rightarrow S'_0 + \text{热}$	光异构化(R)	$r_R = k_R[S_1]$

光物理退活化过程

## 光化学过程

总包反应速率方程:  $r = \frac{d[S'_0]}{dt} = k_R[S_1]$

对  $S_1, T_1$  作稳态近似:

$$d[S_1]/dt = I_a - k_{\text{IC}}[S_1] - k_{\text{ST}}[S_1] - k_F[S_1] - k_R[S_1] = 0$$

$$[S_1] = \frac{I_a}{k_{\text{IC}} + k_{\text{ST}} + k_F + k_R} = \frac{I_a}{k}$$

$$k = k_{\text{IC}} + k_{\text{ST}} + k_F + k_R$$

$$d[T_1]/dt = k_{\text{ST}}[S_1] - k_{\text{TS}}[T_1] - k_P[T_1] = 0$$

$$[T_1] = \frac{k_{\text{ST}}[S_1]}{k_{\text{TS}} + k_P} = \frac{k_{\text{ST}} I_a}{(k_{\text{TS}} + k_P)k}$$



总包反应的量子产率:

$$r = \frac{d[S_0']}{dt} = k_R[S_1] = \frac{k_R I_a}{k}, \quad \Phi = \frac{r}{I_a} = \frac{k_R}{k} < 1$$

各过程的量子产率:

$$\varphi_F = \frac{r_F}{I_a} = \frac{k_F[S_1]}{I_a} = \frac{k_F}{k} < 1$$

$$\varphi_P = \frac{r_P}{I_a} = \frac{k_P[T_1]}{I_a} = \frac{k_P k_{ST}}{(k_{TS} + k_P)k} < 1$$

$$\varphi_{IC} = \frac{r_{IC}}{I_a} = \frac{k_{IC}}{k} < 1, \quad \varphi_{ST} = \frac{r_{ST}}{I_a} = \frac{k_{ST}}{k} < 1, \quad \varphi_R = \frac{r_R}{I_a} = \frac{k_R}{k} < 1$$

$$\varphi_{TS} = \frac{r_{TS}}{I_a} = \frac{k_{TS} k_{ST}}{(k_{TS} + k_P)k} < 1$$

应有:  $\varphi_F + \varphi_P + \varphi_{IC} + \varphi_R + \varphi_{TS} = 1$

若无光物理过程, 则:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_a - k_R[S_1] = 0 \quad [S_1] = \frac{I_a}{k_R}$$

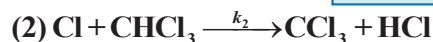
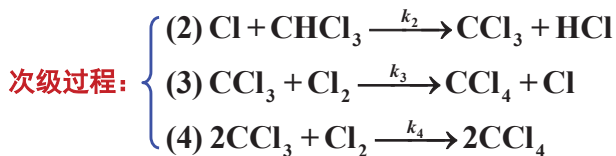
$$r_R = k_R[S_1] = I_a$$

$$\varphi_R = \frac{r_R}{I_a} = \frac{k_R[S_1]}{I_a} = 1$$

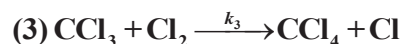
例2: 光引发链反应—氯仿气相光化学氯化反应



反应机理:



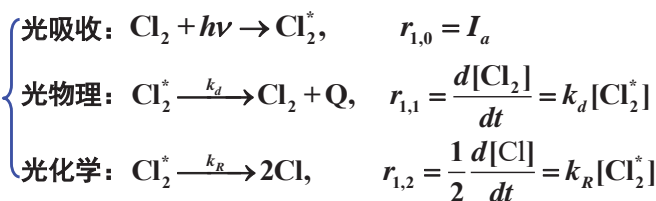
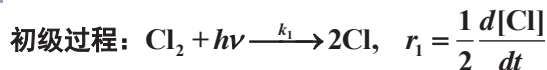
$$r_2 = d[\text{CCl}_3] / dt = k_2 [\text{Cl}][\text{CHCl}_3]$$



$$r_3 = d[\text{CCl}_4] / dt = k_3 [\text{CCl}_3][\text{Cl}_2]$$



$$r_4 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_4 [\text{CCl}_3]^2 [\text{Cl}_2]$$



对光化学过程用稳态近似处理

$$\frac{d[\text{Cl}_2^*]}{dt} = I_a - k_d [\text{Cl}_2^*] - k_R [\text{Cl}_2^*] = 0$$

可得:  $[\text{Cl}_2^*] = \frac{I_a}{k_d + k_R}$

$$\therefore r_{1,2} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_R}{k_d + k_R} I_a$$

对整个初级过程:  $r_1 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_R I_a}{k_d + k_R} = k_1 I_a$

$$k_1 = \frac{k_R}{k_d + k_R} < 1$$

若无光物理过程:  $k_d = 0$ ,  $\therefore k_1 = 1$ ,  $r_1 = I_a$

## 总包反应的反应速率:

$$r_{\text{CCl}_4} = \frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_3[\text{CCl}_3][\text{Cl}_2] + 2k_4[\text{CCl}_3]^2[\text{Cl}_2]$$

对 $\text{CCl}_3$ 和 $\text{Cl}$ 用稳态近似:

$$\frac{d[\text{CCl}_3]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0 \quad [\text{CCl}_3] = \left( \frac{k_1 I_a}{k_4 [\text{Cl}_2]} \right)^{\frac{1}{2}}$$

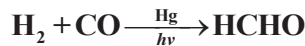
$$r_{\text{CCl}_4} = \frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_3 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} + 2k_4 I_a$$

$$\Phi_{\text{CCl}_4} = \frac{r_{\text{CCl}_4}}{I_a} = k I_a^{-\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} + 2k_4$$

## (II) 光敏反应

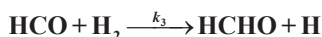
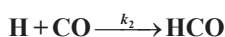
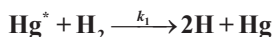
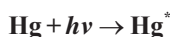
在反应物对光不敏感、不吸收的反应体系中, 引入能吸收光的粒子, 其激发态将能量传给反应物使其活化, 该过程称作**光敏**或**感光**。这种能吸收光的物质称作**光敏剂**。

例: 光敏气相反应



Hg蒸气光的波长: 253.7 nm

## 反应机理:



采用稳态近似法:

$$\frac{d[\text{Hg}^*]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{HCO}]}{dt} = 0$$

$$r = \frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = k_3[\text{HCO}][\text{H}_2] + k_4[\text{HCO}]^2$$

$$= k_3(I_a / k_4)^{1/2} [\text{H}_2] + I_a$$

## (III) 光稳态 (光化学平衡)

对于光化学对峙反应, 当正逆向反应速率相等时, 称为**光稳态**或**光平衡**。

## 11.3.6 激光化学

激光: 受激辐射而强化的光称为激光。

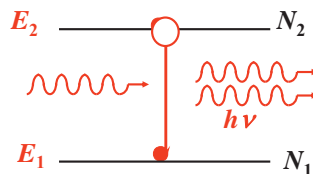


特点: 高强度、高单色性、高方向性和高相干性。

产生: 受激辐射的光子在谐振腔中反复反射、强化, 使工作物质产生新的光子, 引起更多的受激辐射, 产生更多的光子。所以在刹那间把频率、方向等完全相同的光子增加到极高的强度, 从反射镜输出极强的光。

## 受激辐射

处于高能级的原子, 受外来光子的作用, 当外来光子的频率正好与它的跃迁频率一致时, 它就会从高能级跳到低能级, 并发出与外来光子完全相同的另一光子。新发出的光子不仅频率与外来光子一样, 而且发射方向、偏振态、位相和速率也都一样。于是, 一个光子变成了两个光子。如果条件合适, 光就可以象雪崩一样得到放大和加强。



激光化学(Laser Chemistry)是激光应用于化学领域而产生的一门新的**边缘学科**,始于20世纪70年代初,它包括**激光诱导化学反应**和**激光光谱学**两部分。主要研究物质分子在激光作用下呈现激发态时的精细结构、性质、化学反应、能量传递规律及其运动变化的微观过程。在化学合成、分离提纯、原子分子检测、光助催化等工程方面以及在生物学、医学、军事等方面得到广泛应用,为研制新材料、开发新能源、揭示某些生命过程的奥秘提供科学启示,前景十分诱人。



传统的化学过程,一般是把反应物混合在一起,然后常需要**加热**(或还需**加压**)。加热的缺点在于分子因增加能量而产生不规则运动,这种运动**破坏原有化学键**,结合成新键,而这些不规则运动会阻碍预期的化学反应的进行。但是如果**用激光来指挥化学反应**,不仅能克服上述不规则运动,而且还具有更大的优点。这是因为激光携带着高度集中而均匀的能量,**可精确地打在分子的键上**,比如利用不同波长的紫外激光,打在硫化氢等分子上,改变两激光束的相位差,控制该分子的断裂过程。**也可利用改变激光脉冲波形的方**法,十分精确和有效地触发某种预期的反应。



为了能有效地引发各种化学反应,达到一定的规模,首先必须具备从真空紫外到红外波段的一系列相应的多种可调谐的激光器。这些激光器要求具有足够的能量与功率、频率稳定以及窄频带输出。重要的激光器有:

◆ **固体激光器**。以晶体为工作物质,如红宝石激光器( $\text{Cr}^{3+}\text{-Al}_2\text{O}_3$ )等。波长范围在0.8至50 $\mu\text{m}$ 左右,功率很低,只能用于分析,很难引发化学反应。



- ◆ **气体激光器**。在可见光区常用的有He-Ne 激光器、He-Cd激光器和 $\text{Ar}^+$ 激光器等;在紫外区常用的有准分子激光器,如AeF、KrF、XeCl和 $\text{F}_2$ 激光器;在红外区常用的是电子激发的分子激光器,主要有 $\text{CO}_2$ 激光器和CO激光器。
- ◆ **化学激光器**。一类特殊的气体激光器,其泵浦源为化学反应所释放的能量。该激光器大部分以分子跃迁方式工作,典型波长范围为近红外到中红外谱区。常见有 $\text{I}_2$ 光解离激光器,氯化氢(HCl)激光器。常用的有氟化氢(HF)和氟化氘(DF)两种化学激光器。



◆ **染料激光器**。这是以染料溶液为工作物质的液体激光器。波长范围为308.5–1.850 nm。

总之,激光化学反应的研究有着巨大的意义,它既可能成为对于混合物进行选择分离的全新技术手段,也可能按照人们的需要选择性合成某种化合物,从而引起化学及化工工业的全面革命。

