

❖ 1. 概论

❖ 光化反应: 在光的作用下进行的反应

❖ 与热反应的不同之处:

❖ a. 可以让在恒温, 恒压下 $\Delta G > 0$ 的反应发生

❖ b. 光化反应的活化能来源于光子的能量.

❖ c. 光化反应受温度的影响较小.

❖ 光合作用的人工模拟:

❖ . 人工固碳

❖ b. 光解水制氢

2.光化学定律

光化学第一定律: 只有被物质吸收的光才能有效地引起化学反应

光化学第二定律: 光化学反应中, 初级过程是一个光子活化一个分子

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

量子效率— φ

$$\varphi = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{被吸收的光子物质的量}}$$



入射光 $\lambda = 253.7\text{nm}$ ，吸收光能为 307 J ，

$$n_{\text{HI}(\text{分解})} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

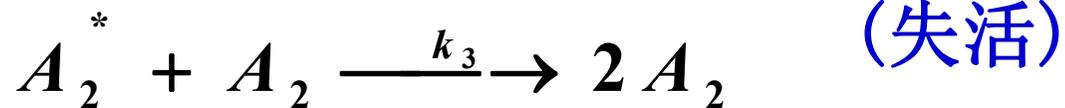
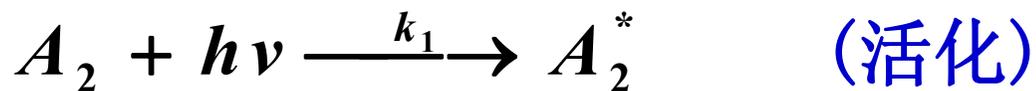
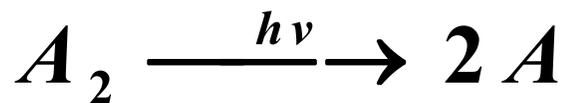
$$\phi = \frac{n_{\text{HI}(\text{分解})}}{n_{\text{HI}(\text{吸收光能})}} = \frac{1.30 \times 10^{-3}}{\left(\frac{307 \lambda}{Lhc} \right)} = 1.99$$

3. 光化反应机理与速率方程

光化反应机理中的初级过程属于零级反应

被活化反应物分子按稳态法处理

反应机理:



$$\frac{dc_A}{dt} = 2k_2c_{A_2^*}$$

稳态法:

$$\frac{dc_{A_2^*}}{dt} = k_1I_a - k_2c_{A_2^*} - k_3c_{A_2^*}c_{A_2} = 0$$

$$c_{A_2^*} = \frac{k_1I_a}{k_2 + k_3c_{A_2}}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{2k_2k_1I_a}{k_2 + k_3c_{A_2}}$$

I_a — 吸收光的强度，为单位时间、单位体积内吸收光的物质的量。

$$-\frac{dc_{A_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt}$$

$$\varphi = \frac{\text{光化反应的速率}}{\text{吸收光的速率}} = \frac{-\frac{dc_{A_2}}{dt}}{I_a} = \frac{dc_A}{2I_a dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_3 c_{A_2}}$$

$$\varphi = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_3 c_{A_2}}$$

§ 11.13 催化作用的通性

The Characters of Catalysis

1. 催化剂与催化作用

催化剂——一种只要少量存在就能显著加快反应速率，而其本身反应后没有被消耗的物质

例如：反应 $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$ 加入 NO 后能使反应加速

其步骤为： $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$

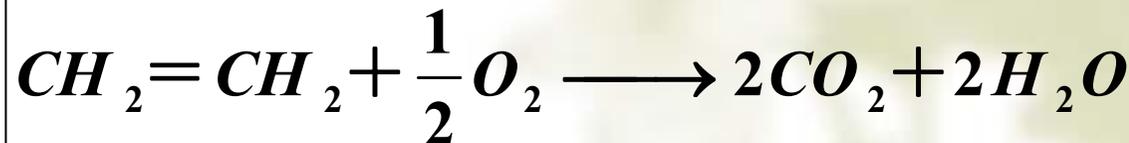
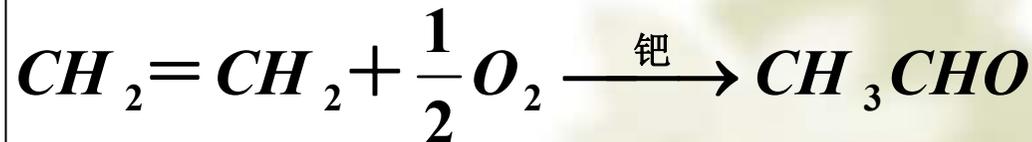
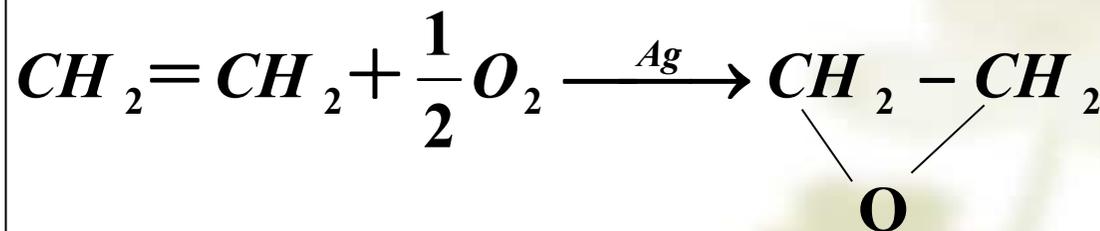
$NO_2 + SO_2 \rightarrow NO + SO_3$

$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$

- ◆ 能改变反应途径，降低活化能，从而使反应加速。
- ◆ 同等地加速正反应和逆反应，不改变化学反应的平衡常数。

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

- ◆ 具有明显的选择性，只加速某一个或几个反应。



❖ 2. 催化作用的分类

❖ 按催化剂对反应速率的影响分类

❖ (1) 正催化作用

❖ (2) 负催化作用

❖ (3) 自动催化作用

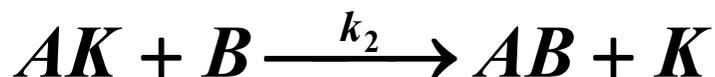
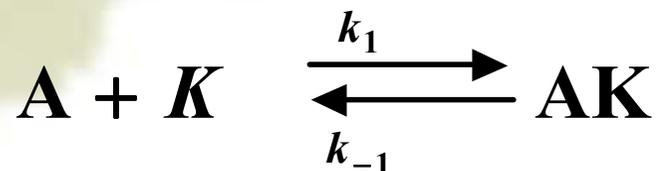
❖ 按催化剂与反应系统的相态分类

❖ (1) 匀相催化

❖ (2) 多相催化

❖ 3. 催化反应的机理

❖ 设催化剂K能加速反应 $A+B \rightarrow AB$, 其机理为



$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{c_{AK}}{c_A c_K} \Rightarrow c_{AK} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_K c_A$$

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 c_B c_{AK} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_K c_A c_B = k c_A c_B$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_K = A c_K e^{-E_a / RT} \Rightarrow E_a = E_{a1} - E_{a-1} + E_{a2}$$

由图可知：催化剂的加入改变了反应途径，降低了活化能，因此使反应加速

由图还可看出：

1. 催化剂应易于与反应物作用，即 E_1 要小；
2. 中间化合物 AK 不应太稳定，即 AK 的能量不应太大。

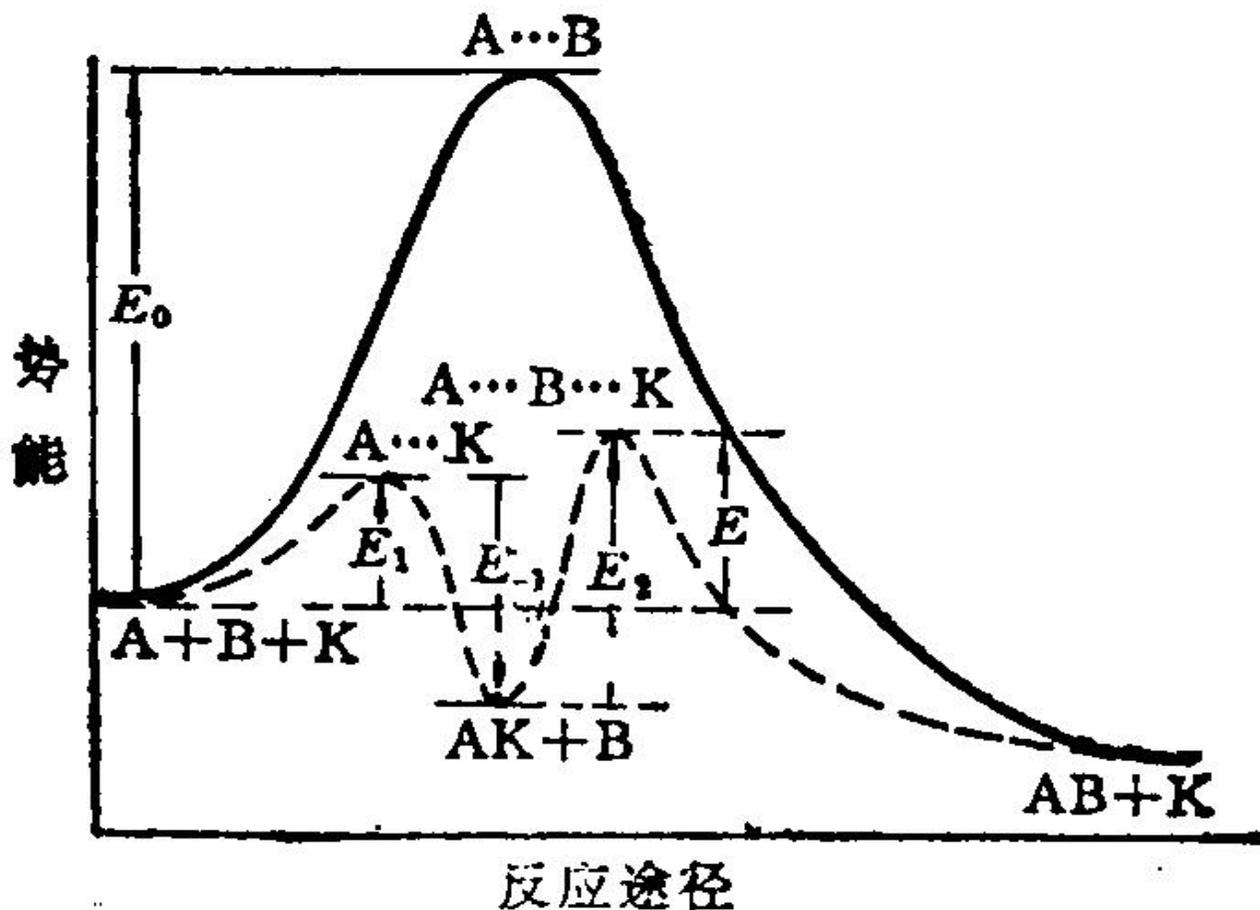


图 11.6.1 活化能与反应途径示意图

§ 11.14 多相催化

The Heterogeneous Catalytic Reactions

主要为固体催化剂催化气相反应或液相反应

1. 多相催化反应的基本步骤

(气—固相反应)

七步连串反应:



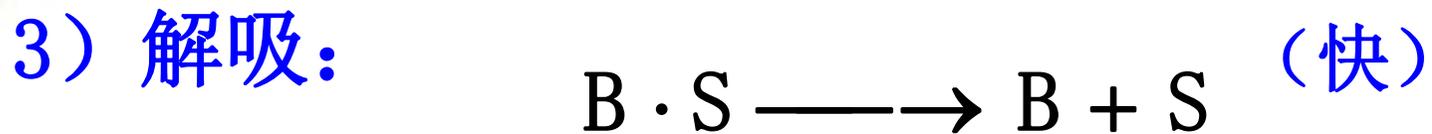
速率大小受阻力最大的 慢步骤控制

- (1) 外扩散控制 - 加大气体流速，消除外扩散控制
- (2) 内扩散控制 - 减小催化剂颗粒、增加孔径，可消除内扩散控制
- (3) 表面反应控制 - 动力学控制，由催化剂活性决定

2. 表面反应动力学（表面质量作用定律）

1) 只有一种反应物的表面反应:





S表示吸附剂表面活性中心

表面上, 分子A的单分子反应的速率正比于分子A对表面的覆盖率 θ_A :

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A$$

吸附平衡时，按(Langmuir吸附等温式)：

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

(b_A 为吸附平衡常数)

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

分析：

1) 反应物吸附很弱：即 b_A 很小， $b_A P_A \ll 1$ ，上式可简化为：

$$-\frac{dP_A}{dt} = kb_A P_A$$

为一级反应

2) 若反应物的吸附很强：即 b_A 很大， $b_A P_A \gg 1$ ， $\theta_A \approx 1$ ，固体表面几乎全被复盖，上式可简化为：

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \quad \text{为零级反应}$$

3) 反应物的吸附介于强弱之间：

$$-\frac{dP_A}{dt} = kb_A \frac{P_A}{1 + b_A P_A} = k' \frac{P_A}{1 + b_A P_A} = k' P_A^n$$

$$0 < n < 1$$

例如： SbH_3 在锑表面上的解离，为 0.6 级

第十二章 胶体化学

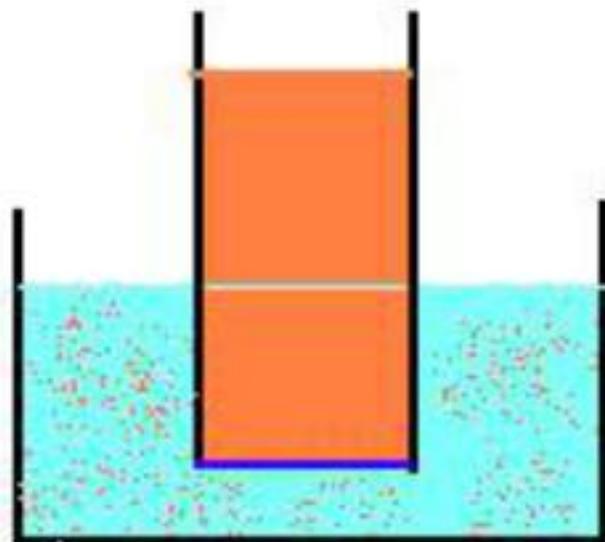
Chapter 12 Colloidal Chemistry

“胶体”这个名词是英国化学家
*Graham*于1861年提出的

胶体(*colloid*)

凝晶质(*crystalloid*)

任一质点, 其某个线度
在 10^{-7} 和 10^{-9} m之间即认为是胶
体分散系统



(一) 胶体分散系统及其基本性质

胶体是一种分散系统

分散系统：一种或几种物质分散在另一种物质之中

分散相：被分散的物质 (*dispersed phase*)

分散介质：另一种连续分布的物质
(*dispersing medium*)

分子分散系统

胶体分散系统

粗分散系统