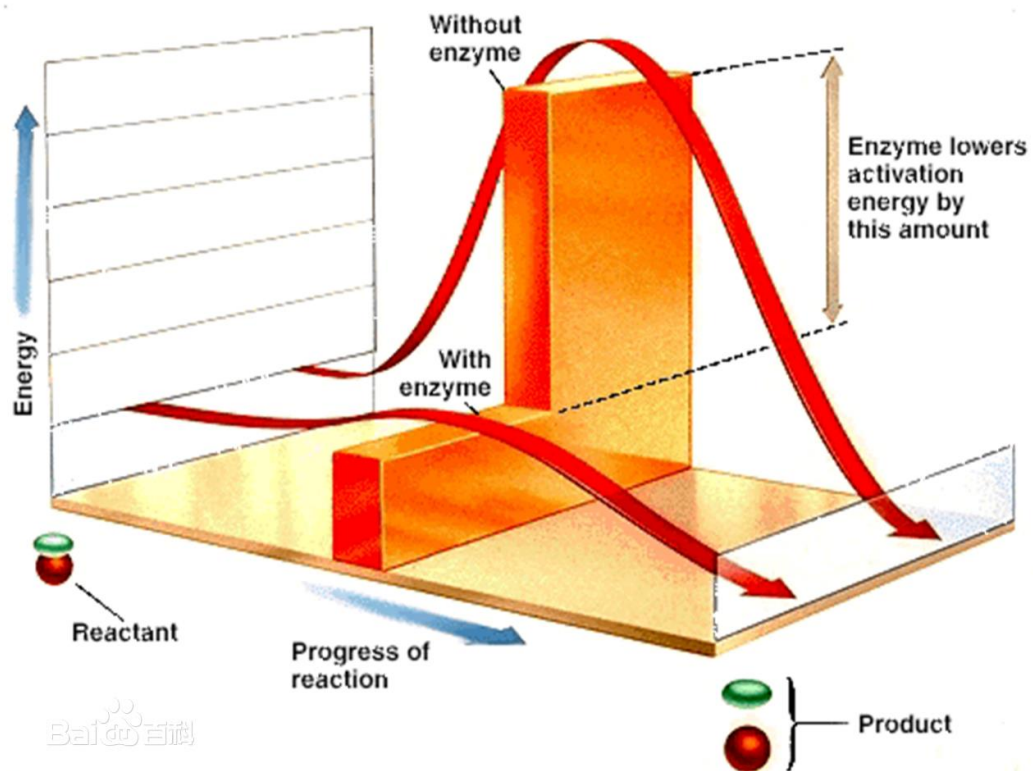




化学动力学





本章重点难点

- (1) 掌握反应速率、基元反应、反应级数等基本概念。
- (2) 掌握零级反应、一级反应、二级反应的基本特点及应用，学会计算反应的速率常数、半衰期。
- (3) 掌握典型复杂反应的速率方程及其计算。
- (4) 重点掌握阿伦尼乌斯公式，学会计算活化能以及不同温度下的速率常数。
- (5) 了解链式反应的基本步骤。



第十章 化学反应动力学

10.1 化学动力学的任务和目的

10.2 化学反应速率

10.3 化学反应的速率方程

10.4 具有简单级数的反应

10.5 几种典型的复杂反应

10.6 温度对反应速率的影响

10.7 化学反应动力学数据的获得与处理

10.8 链反应（了解）

10.9 碰撞理论（自学）

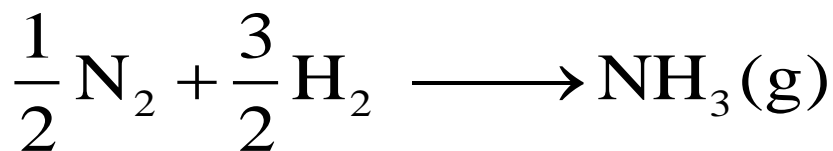
10.10 过渡态理论（自学）



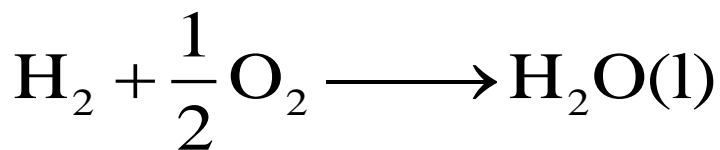
10.1 化学动力学的任务和目的

化学热力学的研究对象和局限性

研究化学变化的方向、能达到的最大限度以及外界条件对平衡的影响。化学热力学只能预测反应的可能性，但无法预料反应能否发生？反应的速率快慢？反应的机理如何？例如：



$$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$-16.63$$



$$-237.19$$

热力学只能判断这两个反应可能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。



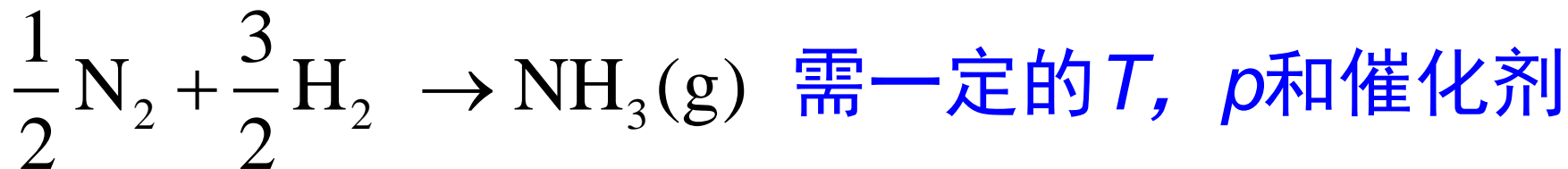
10.1 化学动力学的任务和目的

化学动力学的研究对象

化学动力学研究化学反应的**速率**和反应的**机理**以及温度、压力、催化剂、溶剂和光照等外界因素对反应速率的影响，把热力学的反应可能性变为**现实性**。

例如：

动力学认为：





10.1 化学动力学的任务和目的

化学热力学

- 反应方向
- 反应限度

可能性

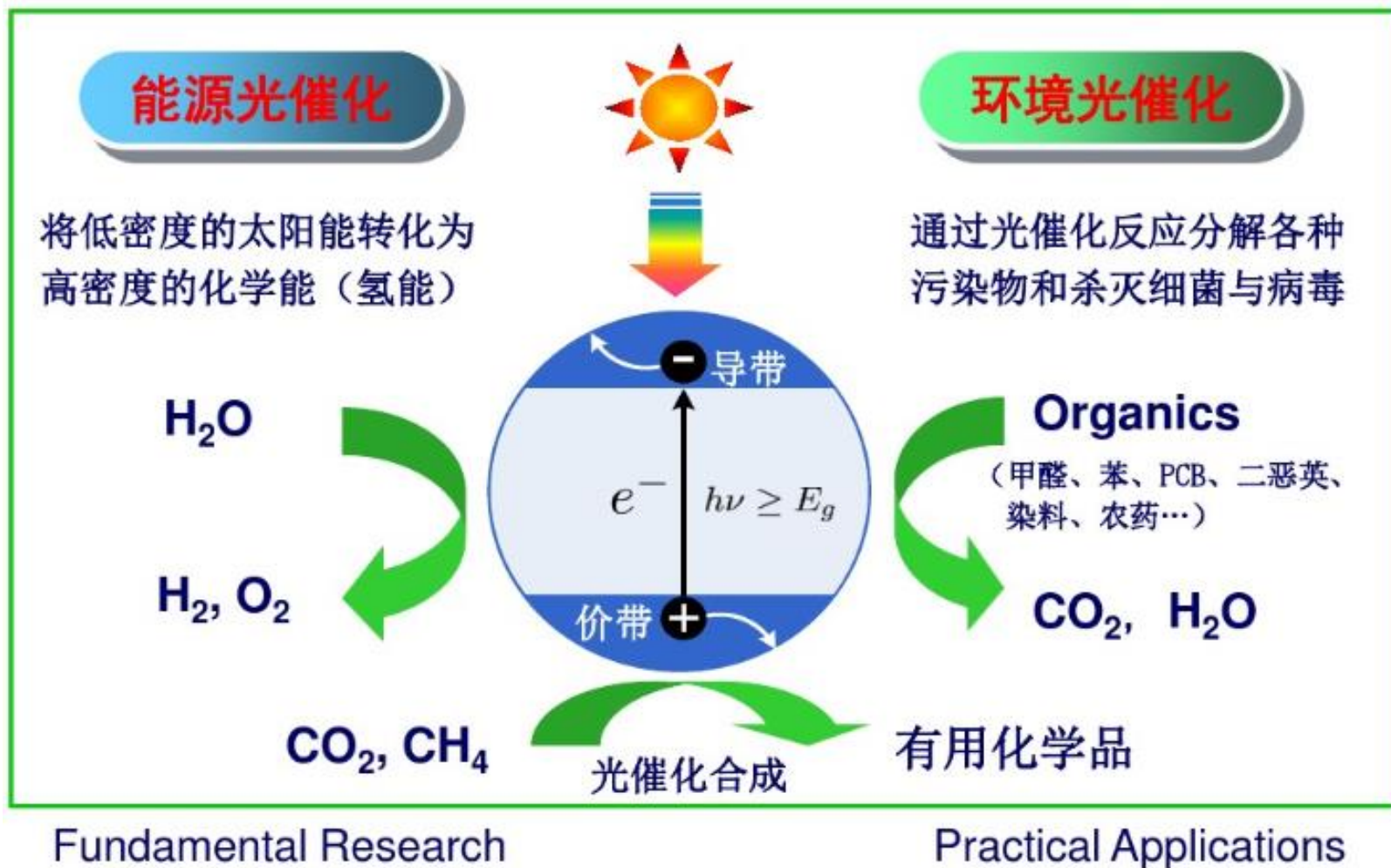
化学动力学

- 反应速率
- 反应机理

现实性



从光合作用到光催化





10.2 化学反应速率

化学反应速率：单位时间内反应物或生成物物质的量的变化量，表示化学反应的快慢程度。

设在一个体积为 V 的容器内发生下列化学反应：

在 dt 时间内，物质A、B、D
量的变化分别为：

$$aA + bB = dD$$
$$dn_A \quad dn_B \quad dn_D$$

则它们随时间的变化率为： $\frac{dn_A}{dt}, \frac{dn_B}{dt}, \frac{dn_D}{dt}$



10.2 化学反应速率



根据反应的定量关系，这些变化率之间存在着如下的比例关系：
化学反应进度 ξ :

$$-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad \left(d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \right)$$

通常的反应速率都是指定容反应速率，定义为：

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{1}{V} \frac{dn_D}{dt}$$

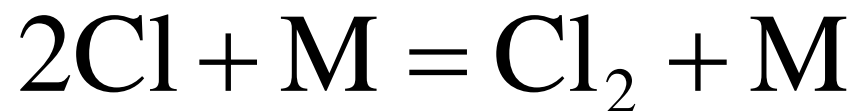
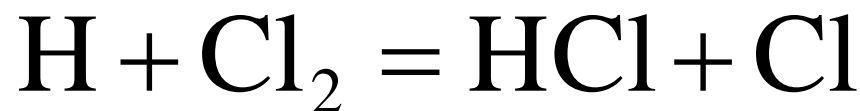
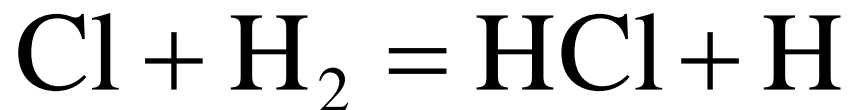
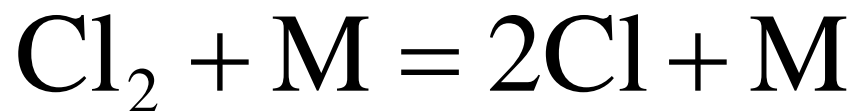
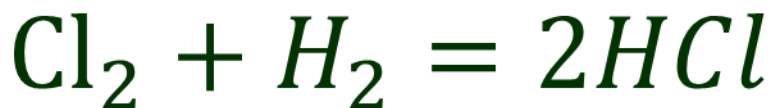
$$v = \frac{1}{\nu_B} \boxed{\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$



10.3 化学反应的速率方程

基元反应简称元反应，如果一个化学反应，反应物分子在碰撞中相互作用**直接转化**为生成物分子，这种反应称为**基元反应**。——直接反映反应机理

例如：





质量作用定律

对于基元反应，反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。幂指数就是基元反应方程中各反应物的化学计量数。这就是质量作用定律，它只适用于基元反应。

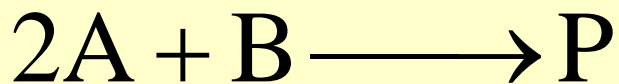
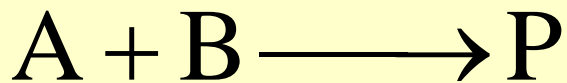
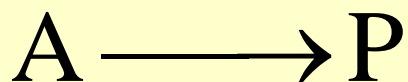
例如：	基元反应	反应速率 r
(1)	$\text{Cl}_2 + \text{M} = 2\text{Cl} + \text{M}$	$k_1[\text{Cl}_2][\text{M}]$
(2)	$\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$	$k_2[\text{Cl}][\text{H}_2]$
(3)	$\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$	$k_3[\text{H}][\text{Cl}_2]$
(4)	$2\text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	$k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}]$



反应分子数

在基元反应中，实际参加反应的分子数目称为反应分子数。反应分子数可区分为单分子反应、双分子反应和三分子反应，四分子反应目前尚未发现。反应分子数只可能是简单的正整数1，2或3。

基元反应



反应分子数

单分子反应

双分子反应

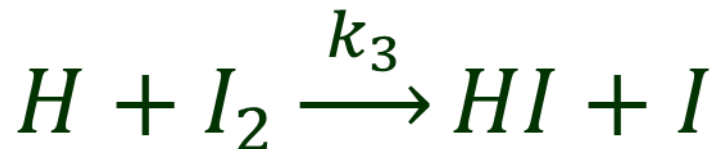
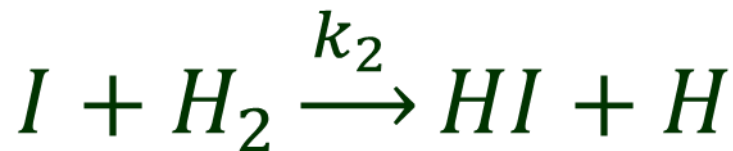
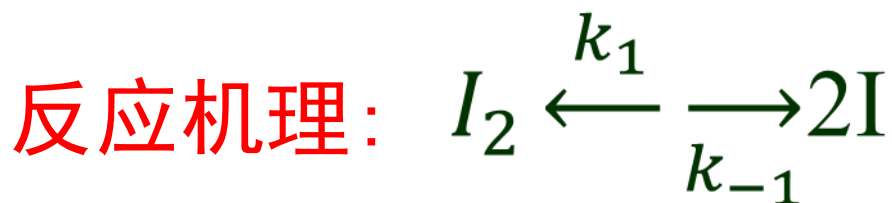
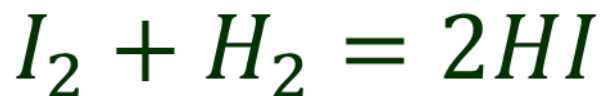
三分子反应



复杂反应

我们通常所写的化学方程式只代表反应的化学计量式，而并不代表反应的真正历程。如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结结果，那这种反应称为复杂反应。构成复杂反应的基元反应称为反应机理或反应步骤。

例如，下列反应为复杂反应：





复杂反应的速率方程

复杂反应的速率方程**不能**直接根据反应方程式得到，必须从实验得到。它表明了反应速率与浓度等参数之间的关系。速率方程可表示为微分式或积分式。

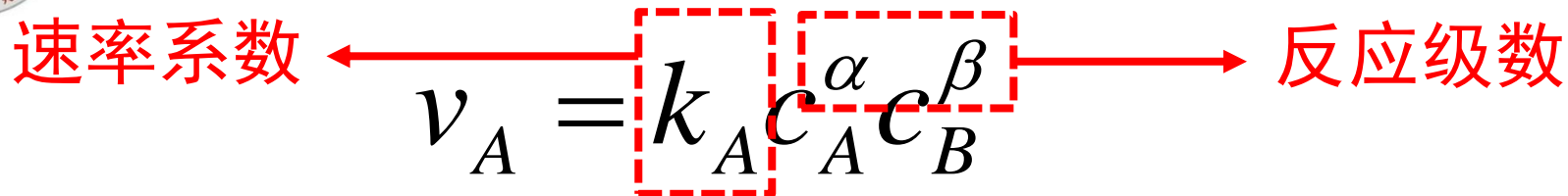
- 对于反应： $aA + bB \rightarrow yY + zZ$

其反应速率与**反应物**的物质的量浓度的关系可通过实验测定得到：

$$v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$$



复杂反应的速率方程



(1) 反应级数

式中 α ， β 分别叫对反应物A及B的反应级数，若令 $\alpha + \beta = n$ 叫反应的总级数（overall order of reaction）。

反应级数是反应速率方程中反应物的物质的量浓度的幂指数，它的大小表示反应物的物质的量浓度对反应速率影响的程度，级数越高，表明浓度对反应速率影响越强烈。



反应级数

速率方程中各反应物**浓度项上的指数**称为该反应物的**级数**；

所有浓度项指数的代数和称为该反应的**总级数**，通常用 n 表示。 n 的大小表明浓度对反应速率影响的大小。

反应级数可以是正数、负数、整数、分数或零，有的反应无法用简单的数字来表示级数。

反应级数是由实验测定的，**反应方程式中的计量数不代表反应级数**。



反应级数

例如：

$$r = k_0$$

零级反应

$$r = k[A]$$

一级反应

$$r = k[A][B]$$

二级,对A和B各为一级

$$r = k[A]^2[B]$$

三级,对A为二级,对B为一级

$$r = k[A][B]^{-2}$$

负一级反应

$$r = k[A][B]^{1/2}$$

1.5级反应

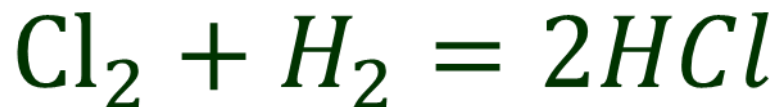
$$r = k[A][B]/(1-[B]^{1/2})$$

无简单级数



反应级数

例如：



$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

1.5级反应



$$v = k c_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

一级反应



复杂反应的速率方程

速率系数 $\leftarrow v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta \rightarrow$ 反应级数

(2) 反应速率系数

式中， k_A 叫对反应物A的表观反应速率系数（rate coefficient）。 k_A 的物理意义是当反应物A、B的物质的量浓度 c_A 、 c_B 均为单位物质的量浓度时的反应速率。

它与反应物的物质的量浓度无关，当催化剂等其它条件确定时，只是温度的函数。显然 k_A 的单位与反应总级数有关，即 $[k_A] = [t]^{-1} \cdot [c]^{1-n}$ 。要注意，用反应物或生成物等不同组分表示反应速率时，其速率系数的值一般是不一样的。



准级数反应

在速率方程中，若某一物质的浓度远远大于其他反应物的浓度，或是出现在速率方程中的催化剂浓度项，在反应过程中可以认为没有变化，可并入速率系数项，这时反应总级数可相应下降，下降后的级数称为准级数反应。例如：

$$(1) \quad r = k[A][B] \quad [A] \gg [B]$$

$$r = k'[B] \quad (k' = k[A]) \text{ 准一级反应}$$

$$(2) \quad r = k[H^+][A] \quad H^+ \text{ 为催化剂}$$

$$r = k'[A] \quad (k' = k[H^+]) \text{ 准一级反应}$$



10.4 具有简单级数的反应

10.4.1 零级反应

10.4.2 一级反应

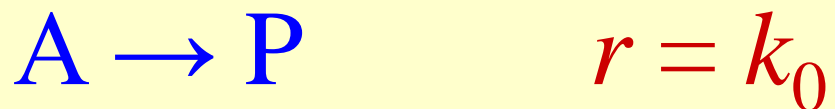
10.4.3 二级反应

10.4.4 n 级反应



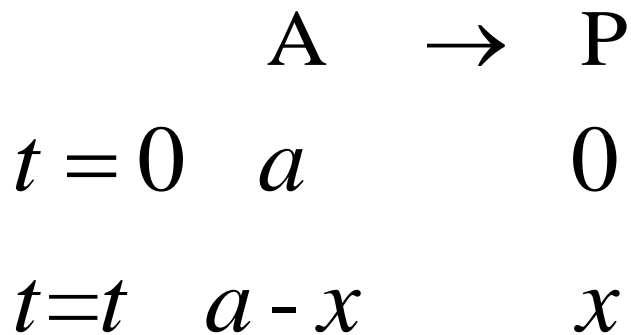
10.4.1 零级反应

反应速率方程中，反应物浓度项不出现，即反应速率与反应物浓度无关，这种反应称为零级反应。常见的零级反应有表面催化反应和酶催化反应，这时反应物总是过量的，反应速率决定于固体催化剂的有效表面活性位或酶的浓度。





零级反应的微分和积分式



$$\int_0^x dx = \int_0^t k_0 dt$$

$$x = k_0 t$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

半衰期：反应物浓度消耗一半的时间：

$$x = \frac{a}{2} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k_0} = \frac{c_{A0}}{2k_0}$$



零级反应的特点

1. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}][\text{时间}]^{-1}$
2. 半衰期与反应物起始浓度成正比：

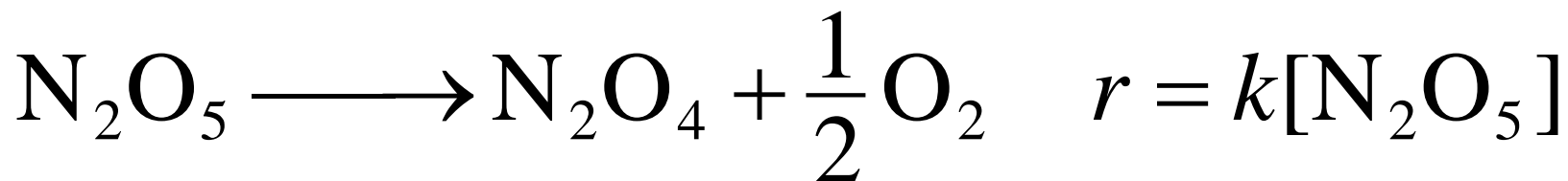
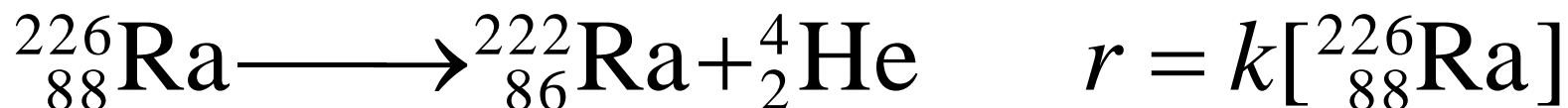
$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

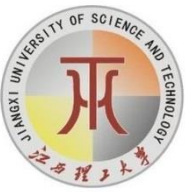
3. x 与 t 呈线性关系



1.4.2 一级反应

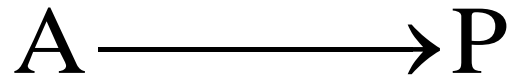
反应速率只与反应物浓度的一次方成正比的反应称为一级反应。常见的一级反应有放射性元素的蜕变、分子重排、化合物的分解（五氧化二氮的分解）等。





一级反应的微分速率方程

反应：



$$t = 0 \quad c_{A,0} = a \quad 0$$

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

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

或

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)$$



一级反应的积分速率方程

定积分式

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k_1 dt \quad \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_1 t$$

或

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t k_1 dt \quad \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

令 $y = x/a$

$$\ln \frac{1}{1-y} = k_1 t$$

当 $y = \frac{1}{2}$ 时

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$



一级反应的特点

1. 速率系数 k 的单位为时间的负一次方，时间 t 可以是秒(s)，分(min)，小时(h)，天(d)和年(a)等。
2. 半衰期是一个与反应物起始浓度无关的常数， $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$ 。
3. $\ln c_A$ 与 t 呈线性关系。



例1：某反应， $A \rightarrow Y$ ，其速率系数 $k_A = 6.93 \text{ min}^{-1}$ ，则该反应物A的浓度从 $1.0 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 变到 $0.5 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 所需时间是：(**B**)

(A) 0.2min

(B) 0.1min

(C) 1min

(D) 以上答案均不正确

例2：某化学反应经证明是一级反应，它的速率系数在298K时是 $k = (2.303/3600) \text{ s}^{-1}$ ， $c_0 = 1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ 。该反应的半衰期 $t_{1/2} = \underline{\text{1083s}}$ 。

例3：某反应的速率系数 $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，则反应的半衰期为 **15min**。



例4：某金属钚的同位素进行 β 放射，14d后，同位素活性下降了6.85%。试求该同位素的：

(1) 蜕变常数，(2) 半衰期，(3) 分解掉90%所需时间。

解：

$$(1) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{14\text{d}} \ln \frac{100}{100-6.85} = 0.00507\text{d}^{-1}$$

$$(2) \quad t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 136.7\text{d}$$

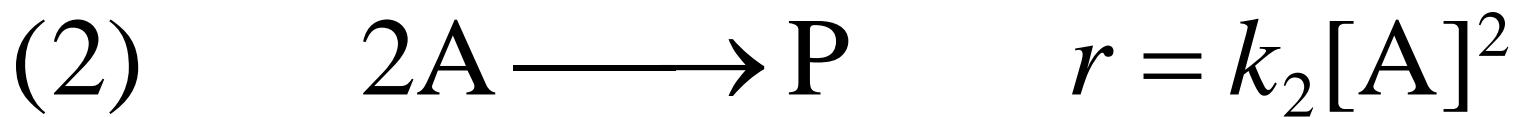
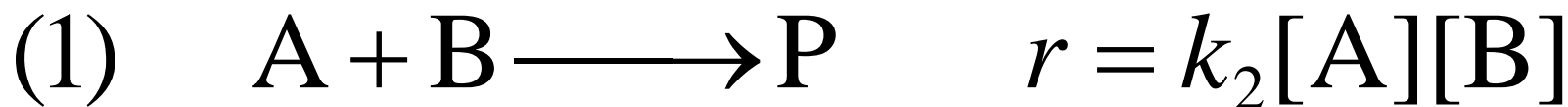
$$(3) \quad t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0.9} = 454.2\text{d}$$



1. 4. 3 二级反应

反应速率方程中，浓度项的指数和等于2的反应称为二级反应。常见的二级反应有乙烯、丙烯的二聚作用，乙酸乙酯的皂化，碘化氢的热分解反应等。

例如，有基元反应：





二级反应的微分速率方程



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

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

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x)$$

当 $a = b$ 时

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2$$



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

$$t = t \quad a - 2x \quad x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - 2x)^2$$



二级反应的积分速率方程

(1) $a = b$

不定积分式: $\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int k_2 dt \quad \frac{1}{a-x} = k_2 t + \text{常数}$

定积分式: $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k_2 dt$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad \frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$$

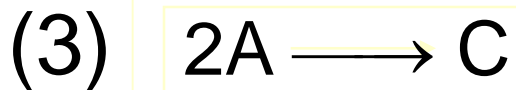
$$\frac{y}{1-y} = k_2 a t \quad \left(y = \frac{x}{a}\right) \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$



二级反应的积分速率方程

(2) $a \neq b$
不定积分式: $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + \text{常数}$

定积分式: $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$



定积分式: $\int_0^x \frac{dx}{(a-2x)^2} = \int_0^t k_2 dt$

$$\frac{x}{a(a-2x)} = k_2 t$$



二级反应 ($a=b$) 的特点

1. 速率系数 k 的单位为[浓度] $^{-1}$ [时间] $^{-1}$

2. 半衰期与起始物浓度成反比

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

3. $\frac{1}{a-x}$ 与 t 成线性关系。



1.4.4 n 级反应

仅由一种反应物A生成产物的反应，反应速率与A浓度的 n 次方成正比，称为 n 级反应。

从 n 级反应可以导出微分式、积分式和半衰期表示式等一般形式。这里 n 不等于1。



$$r = k[A]^n$$



n级反应的微分式和积分式



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

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

(1) 速率的微分式:

$$r = dx/dt = k(a-x)^n$$

(2) 速率的定积分式: ($n \neq 1$)

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{1-n} \left[\frac{1}{a^{n-1}} - \frac{1}{(a-x)^{n-1}} \right] = kt$$

(3) 半衰期的一般式:

$$t = t_{1/2}, a-x = \frac{1}{2}a,$$

$$\frac{1}{1-n} \times \frac{1}{a^{n-1}} \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}} \right] = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$$



n 级反应的特点

1. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{1-n}[\text{时间}]^{-1}$

2. $\frac{1}{(a-x)^{n-1}}$ 与 t 呈线性关系

3. 半衰期的表示式为：
$$t_{\frac{1}{2}} = A \frac{1}{a^{n-1}}$$

当 $n=0, 2, 3$ 时，可以获得对应的反应级数的积分式。但 $n \neq 1$ ，因一级反应有其自身的特点，当 $n=1$ 时，有的积分式在数学上不成立。



例1：反应， $A \rightarrow Y$ ，如果反应物A的浓度减少一半，它的半衰期也缩短一半，则该反应的级数为（ **A** ）：

- (A) 零级
- (B) 一级
- (C) 二级
- (D) 以上答案均不正确

例2：300K，某反应在起始浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，半衰期均为30分钟，该反应为（ **B** ）

- (A) 零级反应
- (B) 一级反应
- (C) 二级反应
- (D) 三级反应



上次课程回顾

- 化学反应速率：单位时间内反应物或生成物物质的量的变化量，表示化学反应的快慢程度

$$v = \frac{1}{\nu_B} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

- 基元反应：服从质量作用定律，**反应速率与反应物浓度的化学计量数幂乘积成正比**
- 复杂反应：若干个基元反应的总结果，**构成复杂反应的基元反应称为反应机理或反应步骤**

速率系数 \leftarrow $v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$ \rightarrow 反应级数



上次课程回顾

• 零级反应：
$$\frac{dx}{dt} = k_0 \quad \int_0^x dx = \int_0^t k_0 dt \quad x = k_0 t$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

• 一级反应：

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad \int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k_1 dt \quad \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_1 t$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$



10.5 几种典型的复杂反应

• 对峙反应

- 对峙反应的微分式
- 对峙反应的积分式
- 对峙反应的特点

• 平行反应

- 两个一级平行反应的微分、积分式
- 两个二级平行反应的微分、积分式
- 平行反应的特点

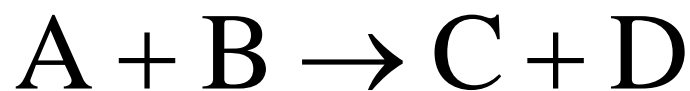
• 连串反应

- 连串反应的微分、积分式
- 连串反应的近似处理
- 连串反应的 $c \sim t$ 关系图
- 中间产物极大值的计算



对峙反应 (Opposing Reaction)

在正、逆两个方向同时进行的反应称为**对峙反应**，俗称**可逆反应**。正、逆反应可以为相同级数，也可以为具有不同级数的反应；可以是基元反应，也可以是非基元反应。例如：





对峙反应的微分式

为简单起见，考虑1-1级对峙反应



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

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

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

$$(1) r = \frac{dx}{dt} = r_f - r_b = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

对峙反应的净速率等于正向速率减去逆向速率，当达到平衡时，净速率为零。

$$k_1(a-x_e) - k_{-1}x_e = 0$$

$$k_{-1} = \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}$$

$$(2) \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}x$$
$$= \frac{k_1a(x_e-x)}{x_e}$$



对峙反应的积分式

$$(1) \int_0^x \frac{dx}{k_1(a-x) - k_{-1}x} = \int_0^t dt$$

$$\int_0^x -\left(\frac{1}{k_1 + k_{-1}}\right) \frac{d[k_1a - (k_1 + k_{-1})x]}{k_1a - (k_1 + k_{-1})x} = \int_0^t dt$$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{k_1a}{k_1a - (k_1 + k_{-1})x}$$

这样的积分式就是测定了不同时刻产物的浓度 x ，也无法把 k_1 和 k_{-1} 的值计算出来。



对峙反应的积分式

$$(2) \quad \int_0^x \frac{x_e dx}{(x_e - x)} = k_1 a \int_0^t dt$$

$$x_e \ln \frac{x_e}{x_e - x} = k_1 a t \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{x_e}{a t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

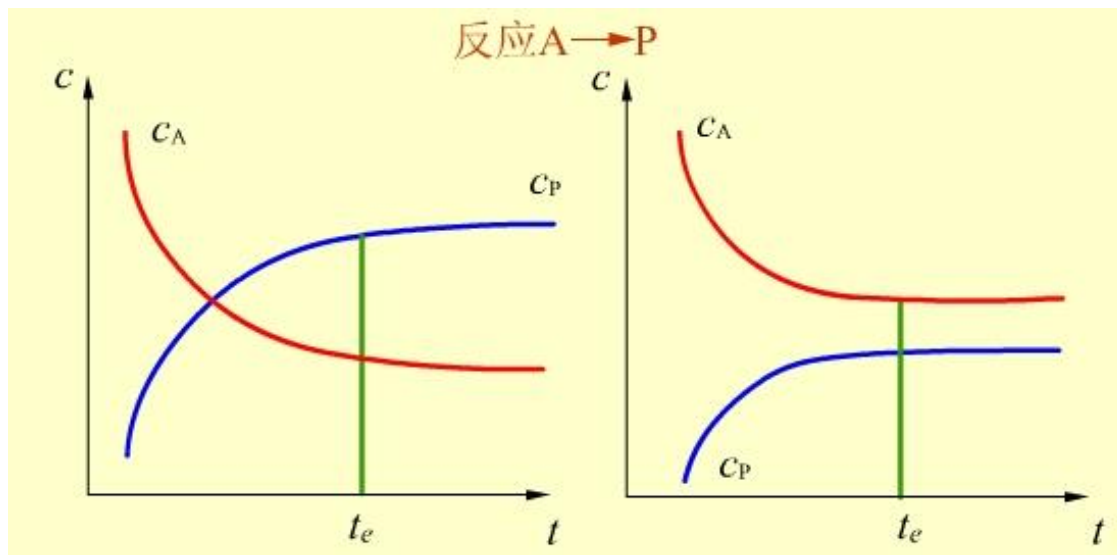
$$k_{-1} = \frac{a - x_e}{a t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

测定了 t 时刻的产物浓度 x ，已知 a 和 x_e ，就可分别求出 k_1 和 k_{-1} 。



对峙反应的特点

1. 净速率等于正、逆反应速率之差值
2. 达到平衡时，反应净速率等于零
3. 正、逆速率系数之比等于平衡常数 $K=k_f/k_b$
4. 在 $c \sim t$ 动力学曲线图上，达到平衡后，反应物和产物的浓度不再随时间而改变





平行反应

相同反应物**同时进行**若干个不同的反应称为平行反应。

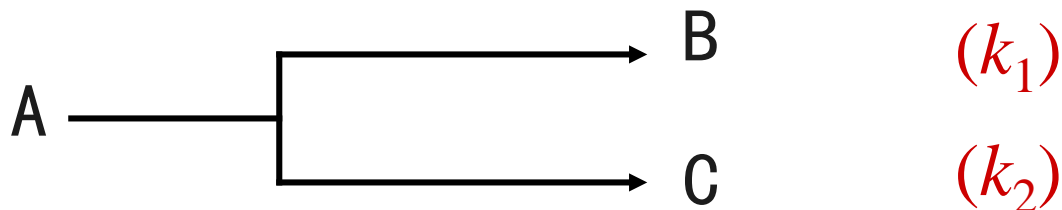
这种情况在有机反应中较多，通常将生成期望产物的一个反应称为**主反应**，其余为**副反应**。

总的反应速率等于所有平行反应速率之和。

平行反应的级数可以相同，也可以不同，前者数学处理较为简单。



两个一级平行反应的微、积分公式



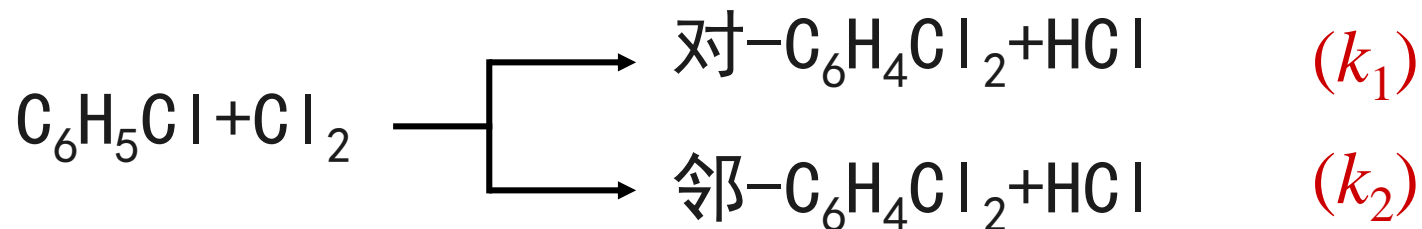
	[A]	[B]	[C]	
$t=0$	a	0	0	
$t=t$	$a-x_1-x_2$	x_1	x_2	令 $x=x_1+x_2$

$$\begin{aligned} r = \frac{dx}{dt} &= \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) \\ &= (k_1 + k_2)(a-x) \end{aligned}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt \quad \ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)t$$



两个二级平行反应的微、积分公式



	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{对-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]$	$[\text{邻-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]$
$t=0$	a	b	0	0
$t=t$	$a-x_1-x_2$	$b-x_1-x_2$	x_1	x_2

$$\text{令 } x = x_1 + x_2$$



两个二级平行反应的微、积分公式

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt$$

$$a = b \text{ 时: } \frac{x}{a(a - x)} = (k_1 + k_2)t$$

$$a \neq b \text{ 时: } \frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = (k_1 + k_2)t$$



平行反应的特点

1. 平行反应的总速率等于各平行反应速率之和
2. 速率方程的微分式和积分式与同级的简单反应的速率方程相似，只是速率系数为各个反应速率系数的和。
3. 当各产物的起始浓度为零时，在任一瞬间，各产物浓度之比等于速率系数之比，

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$$

若各平行反应的级数不同，则无此特点。



连串反应

有很多化学反应是经过连续几步才完成的，前一步生成物中的一部分或全部作为下一步反应的部分或全部反应物，依次连续进行，这种反应称为连续反应或连串反应。

连续反应的数学处理极为复杂，我们只考虑最简单的由两个单向一级反应组成的连续反应。



连串反应的微、积分式



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

$$t=t \quad x \quad y \quad z$$

$$x+y+z=a$$

$$(1) \quad -\frac{dx}{dt} = k_1 x$$

$$\int_a^x -\frac{dx}{x} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{a}{x} = k_1 t$$

$$x = ae^{-k_1 t}$$



连串反应的微、积分式

$$(2) \quad \frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 y$$

解线性微分方程得: $y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

$$(3) \quad \frac{dz}{dt} = k_2 y \quad z = a - x - y$$

$$z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$



连串反应的近似处理

由于连串反应的数学处理比较复杂，一般作近似处理。当其中某一步反应的速率很慢，就将它的速率近似作为整个反应的速率，这个慢步骤称为连串反应的速率控制步骤 (rate determining step)。

(1) 当 $k_1 \gg k_2$ ，第二步为速控步 $Z = a(1 - e^{-k_2 t})$

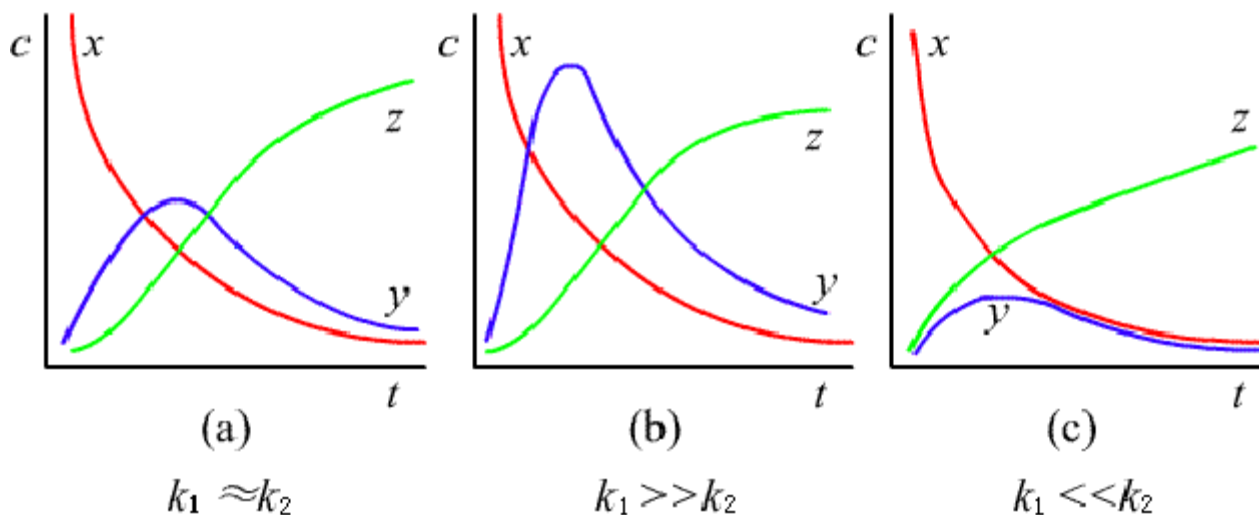
(2) 当 $k_2 \gg k_1$ ，第一步为速控步 $Z = a(1 - e^{-k_1 t})$



连串反应的 $c \sim t$ 关系图

因为中间产物既是前一步反应的生成物，又是后一步反应的反应物，它的浓度有一个先增后减的过程，中间会出现一个**极大值**。

这极大值的位置和高度决定于两个速率系数的相对大小，如下图所示：





中间产物极大值的计算

在中间产物浓度 y 出现极大值时，它的一阶导数为零。

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}] = 0$$

因为 $a \neq 0$, $k_1 \neq 0$, 这时 $t = t_m$

$$t_m = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}$$

所以 $[k_2 e^{-k_2 t_m} - k_1 e^{-k_1 t_m}] = 0$

$$y_m = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_m} - e^{-k_2 t_m}) = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \exp \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)$$



10.6 化学反应动力学数据的获得与处理

1、绘制动力学曲线

动力学曲线就是反应中各物质浓度随时间的变化曲线。有了动力学曲线才能在 t 时刻作切线，求出瞬时速率。测定不同时刻各物质浓度的方法有：

(1)化学方法

不同时刻取出一定量反应物，设法用骤冷、冲稀、加阻化剂、除去催化剂等方法使反应立即停止，然后进行化学分析。



绘制动力学曲线

(2)物理方法

用各种物理性质测定方法(蒸气压、折射率、电导率、电动势、粘度等)或现代谱仪(IR、UV-VIS、ESR、NMR、ESCA等)监测与浓度有定量关系的物理量的变化，从而求得浓度变化。

物理方法有可能做**原位反应**。

2、**确定反应级数**



积分法确定反应级数

积分法又称**尝试法**。当实验测得了一系列 $c_A \sim t$ 或 $x \sim t$ 的动力学数据后，作以下两种尝试：

1. 将各组 c_A , t 值代入具有简单级数反应的速率定积分式中，计算 k 值。

若得 k 值基本为常数，则反应为所代入方程的级数。若求得 k 不为常数，则需再进行假设。



积分法确定反应级数

2. 分别用下列方式作图：

$\ln c_A \sim t$	$\frac{1}{a-x} \sim t$	$\frac{1}{(a-x)^2} \sim t$
一级	二级	三级

如果所得图为一一直线，则反应为相对应的级数。

积分法适用于具有简单级数的反应。



微分法确定反应级数



$$t=0 \quad c_{A,0} \quad 0$$

$$t=t \quad c_A \quad x$$

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

$$\ln r = \ln \left(-\frac{dc_A}{dt} \right) = \ln k + n \ln c_A$$

以 $\ln \left(-\frac{dc_A}{dt} \right) \sim \ln c_A$ 作图

从直线斜率求出 n 值。

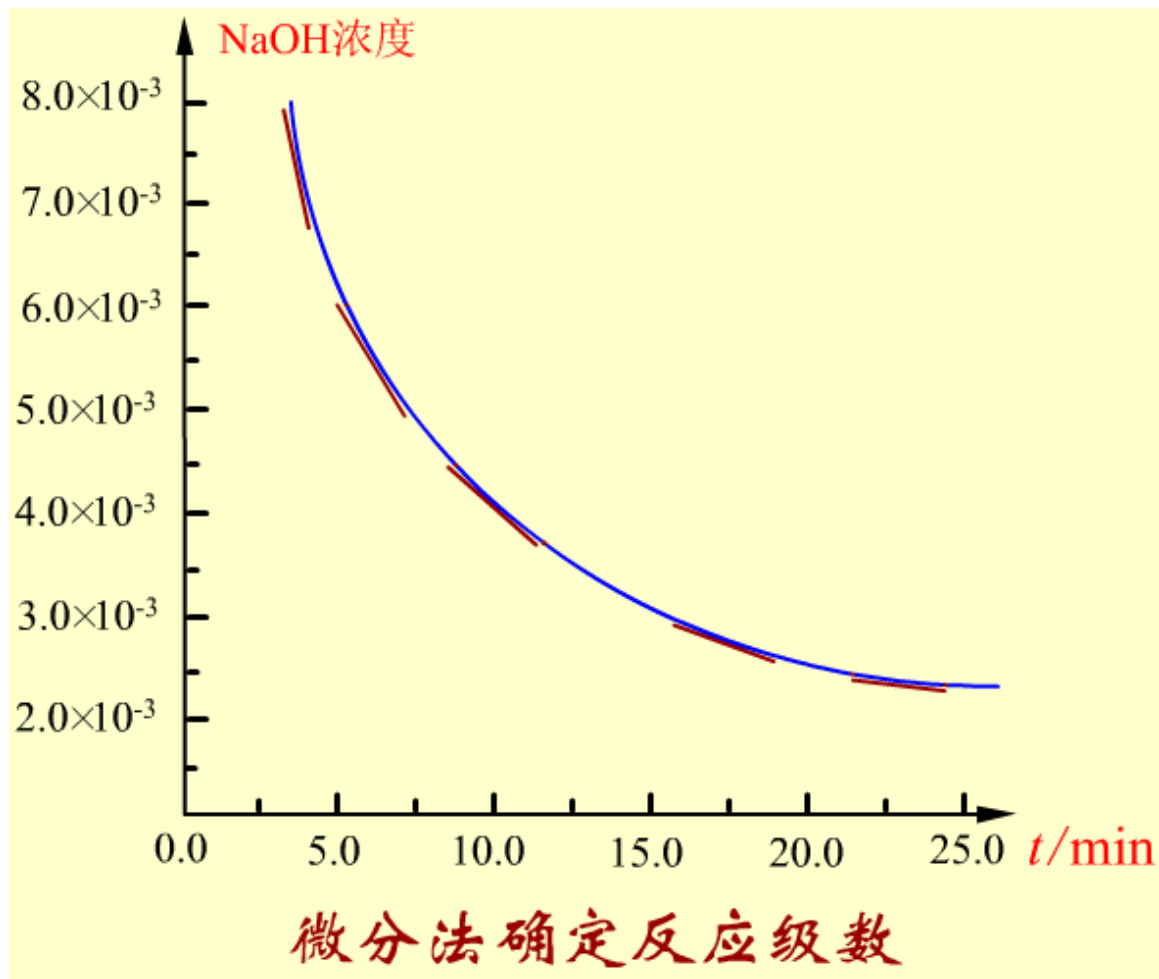
具体作法：

- 根据实验数据作 $c_A \sim t$ 曲线。
- 在不同时刻 t 求 $-dc_A/dt$
- 以 $\ln(-dc_A/dt)$ 对 $\ln c_A$ 作图

微分法要作三次图，引入的误差较大，但可适用于非整数级数反应。



微分法确定反应级数



这步作图引入的
误差最大。



半衰期法确定反应级数

用半衰期法求除一级反应以外的其它反应的级数。

根据 n 级反应的半衰期通式： $t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$ 取两个不同起始浓度 a , a' 作实验，分别测定半衰期为 $t_{1/2}$ 和 $t'_{1/2}$ ，因同一反应，常数 A 相同，所以：

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{a'}{a} \right)^{n-1} \quad \text{或} \quad n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2} / t'_{1/2})}{\ln(a' / a)}$$

$$\text{或} \quad \ln t_{1/2} = \ln A - (n-1) \ln a$$

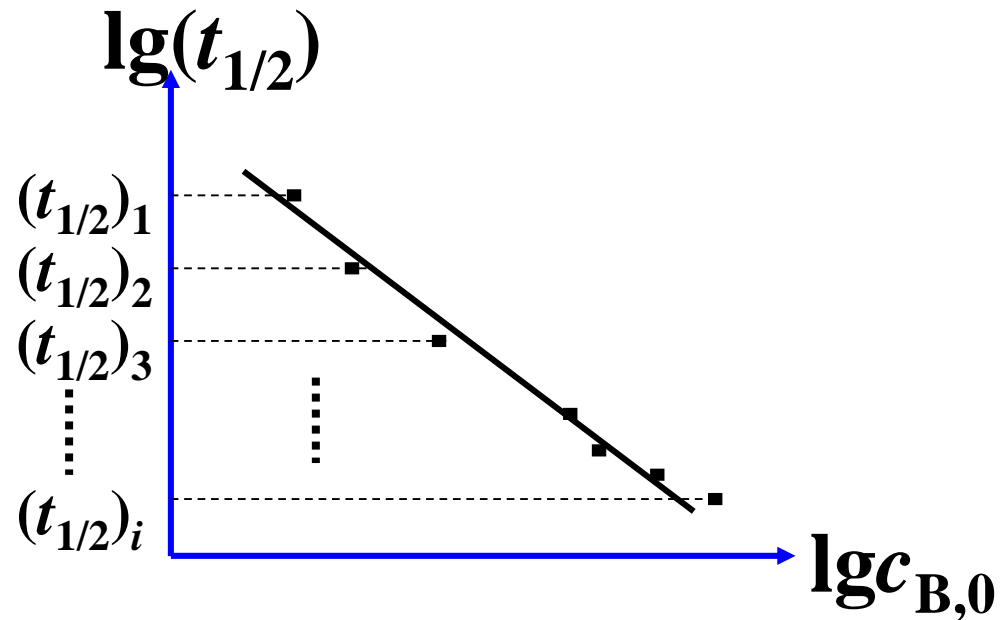
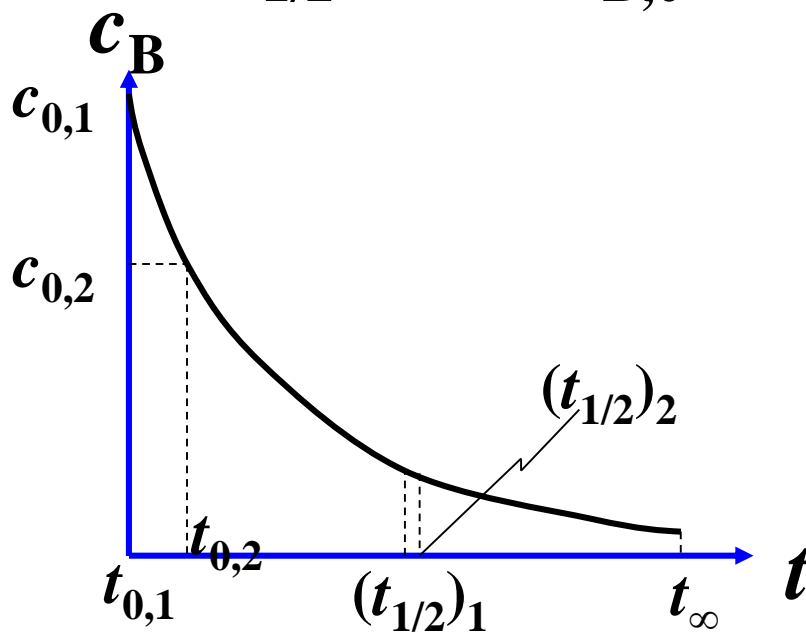
以 $\ln t_{1/2} \sim \ln a$ 作图从直线斜率求 n 值。从多个实验数据用作图法求出的 n 值更加准确。



▲
$$n = 1 + \frac{\lg[(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2]}{\lg[(c_{B,0})_2 / (c_{B,0})_1]}$$

▲
$$\lg(t_{1/2}) = \lg K_0 + (1-n)\lg(c_{B,0})$$

即： $\lg(t_{1/2})$ 与 $\lg(c_{B,0})$ 呈线性关系，由斜率得 n 。





10.7 温度对反应速率的影响

☞ 范霍夫近似规律

☞ 温度对反应速率影响的类型

☞ 阿仑尼乌斯公式

☞ 活化能的物理意义

☞ 热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法的矛盾



范霍夫 (van' t Hoff) 近似规律

范霍夫根据大量的实验数据总结出一条经验规律：**温度每升高10 K，反应速率近似增加2~4倍**。这个经验规律可以用来估计温度对反应速率的影响。

例如：某反应在390 K时进行需10 min。若降温到290 K，达到相同的程度，需时多少？

解：

取每升高10 K，
速率增加的下
限为2倍。

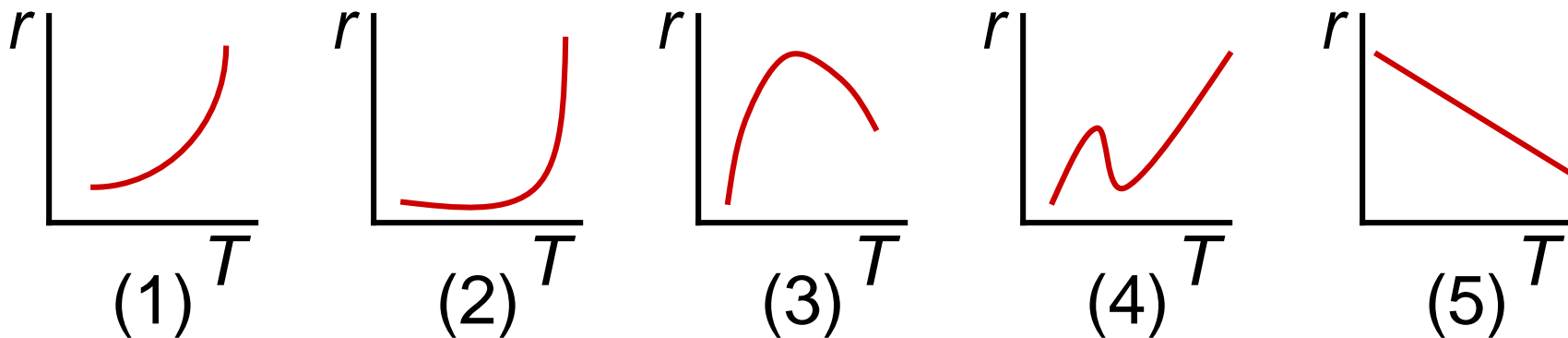
$$\frac{k(390 \text{ K})}{k(290 \text{ K})} = \frac{t(290 \text{ K})}{t(390 \text{ K})} = 2^{10} = 1024$$

$$t(290 \text{ K}) = 1024 \times 10 \text{ min} \approx 7 \text{ d}$$



温度对反应速率影响的类型

通常有五种类型：

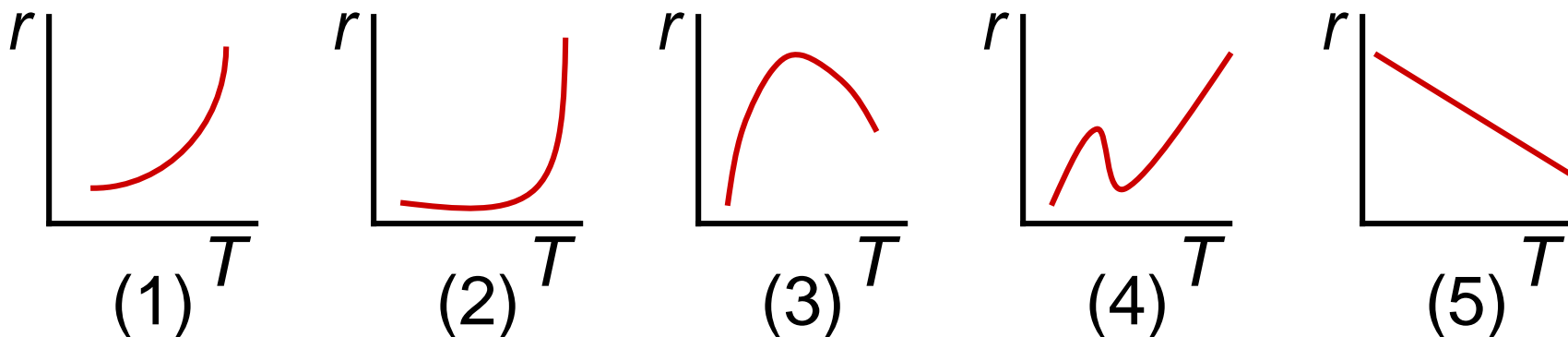


(1) 反应速率随温度的升高而逐渐加快，它们之间呈指数关系，这类反应最为常见。

(2) 开始时温度影响不大，到达一定极限时，反应以爆炸的形式极快的进行。



温度对反应速率影响的类型



(3) 在温度不太高时，速率随温度的升高而加快，到达一定的温度，速率反而下降。如多相催化反应和酶催化反应。

(4) 速率在随温度升到某一高度时下降，再升高温度，速率又迅速增加，可能发生了副反应。

(5) 温度升高，速率反而下降。这种类型很少，如一氧化氮氧化成二氧化氮。



阿伦尼乌斯公式

(1) 微分式
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

k 值随 T 的变化率决定于 E_a 值的大小。 E_a 称为活化能，单位是 J/mol，表征温度对反应速率的影响程度。

(2) 对数式：
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$$

描述了速率系数与 $1/T$ 之间的线性关系。可以根据不同温度下测定的 k 值，以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，从而求出活化能 E_a 。



阿伦尼乌斯公式

(3) 定积分式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

设活化能与温度无关，根据两个不同温度下的 k 值求活化能。

(4) 指数式：
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

描述了速率随温度而变化的指数关系。 A 称为**指前因子**，阿伦尼乌斯认为 A 和 E_a 都是与温度无关的常数。



阿仑尼乌斯公式

$E_a < 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 快反应;

$E_a > 400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应困难;

多数反应: $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E_a < 400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;



活化能的求算

(1) 用实验值作图

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，从直线斜率 $-E_a / R$ 算出 E_a 值。
作图的过程是计算平均值的过程，比较准确。

(2) 从定积分式计算：

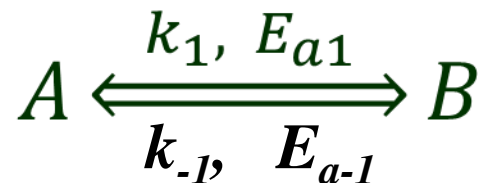
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

测定两个温度下的 k 值，代入计算 E_a 值。如果 E_a 已知，也可以用这公式求另一温度下的 k 值。



活化能的物理意义

一级对峙反应



反应平衡时: $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \quad -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} \quad k_1 C_A = k_{-1} C_B$

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$$

两边同时取对数并对温度微分得:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT}$$



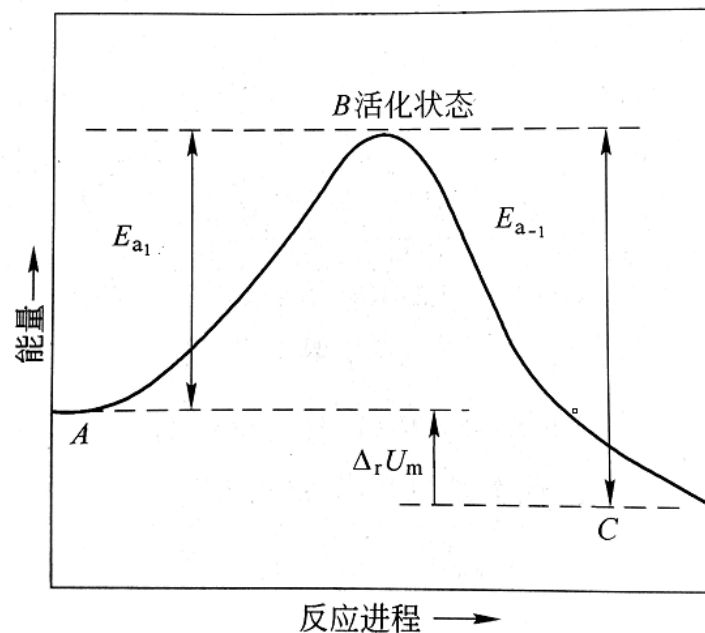
活化能的物理意义

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{d\ln K_c}{dT}$$

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_{a1}}{RT^2} \quad \frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{a-1}}{RT^2} \quad \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

代入得：

$$E_{a1} - E_{a-1} = \Delta_r U_m$$





热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法的矛盾

(1) 热力学观点

根据van't Hoff公式

$$\frac{d \ln K^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

1.对于吸热反应, $\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$, 温度升高, K^{\ominus} 增大, 亦增大, k_f / k_b 有利于正向反应。

2.对于放热反应, $\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$, 温度升高, K^{\ominus} 下降, k_f / k_b 亦下降, 不利于正向反应。



热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法的矛盾

(2) 动力学观点
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

通常活化能总为正值，所以温度升高，正向反应速率总是增加。

对于放热反应，实际生产中，为了保证一定的反应速率，也适当提高温度，略降低一点平衡转化率，如合成氨反应。

改变活化能反应速率变化更明显。

热活化，光活化，机械活化，电活化，...

实质：改变反应途径。



例1：某反应速率系数与各元反应速率系数的关系为 $k=k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$ ，则该反应的表观活化能与各元反应活化能的关系是（ **B** ）。

- (A) $E_a=E_2+1/2E_1-E_4$ (B) $E_a=E_2+1/2(E_1-E_4)$
(C) $E_a=E_2+(E_1-2E_4)^{1/2}$ (D) 以上答案均不正确

例2：反应活化能 $E_a=250\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ，反应温度从300K升高到310K时，速率系数 k 增加 $k(310\text{K})/k(300\text{K})=25.36$ 倍



例3：已知在25℃时NaOCl分解反应速率系数 $k=0.0093\text{s}^{-1}$ ，在30℃时 $k=0.0144\text{s}^{-1}$ 。试求在40℃时，NaOCl要用多少时间才能分解掉99%？

解：(1) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{k_{303K}}{k_{298K}} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{303} \right)$

$$\ln \frac{0.0144}{0.0093} = \frac{E_a}{8.314} \frac{5}{298 \times 303}$$

$$\therefore E_a = 65641 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_{313K}}{k_{298K}} = \frac{65641}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{313} \right) \Rightarrow k_{313K} = 0.0331 \text{ s}^{-1}$$

该反应为几级反应？

(2)由数率常数的单位可知，该反应为一级反应

$$\therefore t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{0.0331} \ln \frac{1}{1-0.99} = 139 \text{ s}$$



例4：乙醛 CH_3CHO 分解为二级反应，设 $C_0=0.005\text{M}$ 。500°C时反应经300S后原始物分解27.6%，510°C时经300S后有35.8%分解。试求(1)反应的活化能 E_a ；(2)反应在490°C进行时，反应的速度常数是多少？

解：（1）乙醛分解为二级反应

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k dt \quad kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$$

$T_1 = 773\text{K}$ 时：

$$k_1 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{300\text{s}} \frac{1}{0.005\text{mol/L}} \left(\frac{1}{72.4\%} - 1 \right) \\ = 0.254\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$$



$T_2 = 783K$ 时:

$$k_1 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{300s} \frac{1}{0.005mol/L} \left(\frac{1}{64.2\%} - 1 \right) \\ = 0.372mol^{-1}Ls^{-1}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \ln \frac{0.372}{0.254} = \frac{E}{8.314} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{783} \right)$$

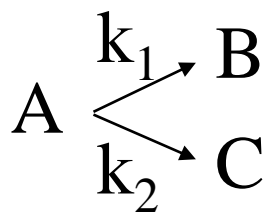
$$E = 192kJ/mol:$$

(2) $T_3 = 763K$ 时:

$$\ln \frac{0.254}{k_3} = \frac{192000}{8.314} \left(\frac{1}{763} - \frac{1}{773} \right) \quad k_3 = 0.172mol^{-1}Ls^{-1}$$



例5：有一平行反应：



在916℃时， $k_1=4.65\text{s}^{-1}$ ， $k_2=3.74\text{s}^{-1}$ 。求：

(1) A转化90%所需时间。

(2) 证明对A的消耗反应，活化能 $E=(k_1E_1+k_2E_2)/(k_1+k_2)$ 。

(3) 已知反应的活化能 $E_1=20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $E_2=26\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求总反应的表现活化能。

解： (1)
$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A \quad -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t (k_1 + k_2)dt$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = (k_1 + k_2)t \quad \ln \frac{C_{A0}}{10\%C_{A0}} = (4.65 + 3.74)t \quad t = 0.274\text{s}$$



(2) 由阿伦尼乌斯公式微分式: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{kE}{RT^2} \quad k = k_1 + k_2$$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{d(k_1 + k_2)}{dt} = \frac{dk_1}{dt} + \frac{dk_2}{dt} \quad \frac{kE}{RT^2} = \frac{k_1 E_1}{RT^2} + \frac{k_2 E_2}{RT^2}$$

$$kE = k_1 E_1 + k_2 E_2 \quad E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

(3)

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = \frac{4.65 \times 20 + 3.74 \times 26}{4.65 + 3.74} = 22.67 \text{ kJ/mol}$$



10.8 链反应(chain reaction) (了解)

➡ 直链反应

➡ 直链反应中三个主要步骤

➡ 稳态近似

➡ 用稳态近似导直链反应速率方程

➡ 链反应的表现活化能

➡ 氢与碘的反应

用稳态近似法求碘原子浓度

➡ 支链反应

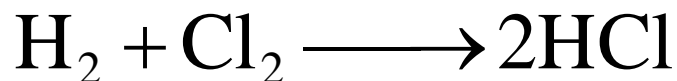
用平衡态假设法求碘原子浓度

➡ 氢与氧生成水气的反应

➡ 何时发生支链爆炸



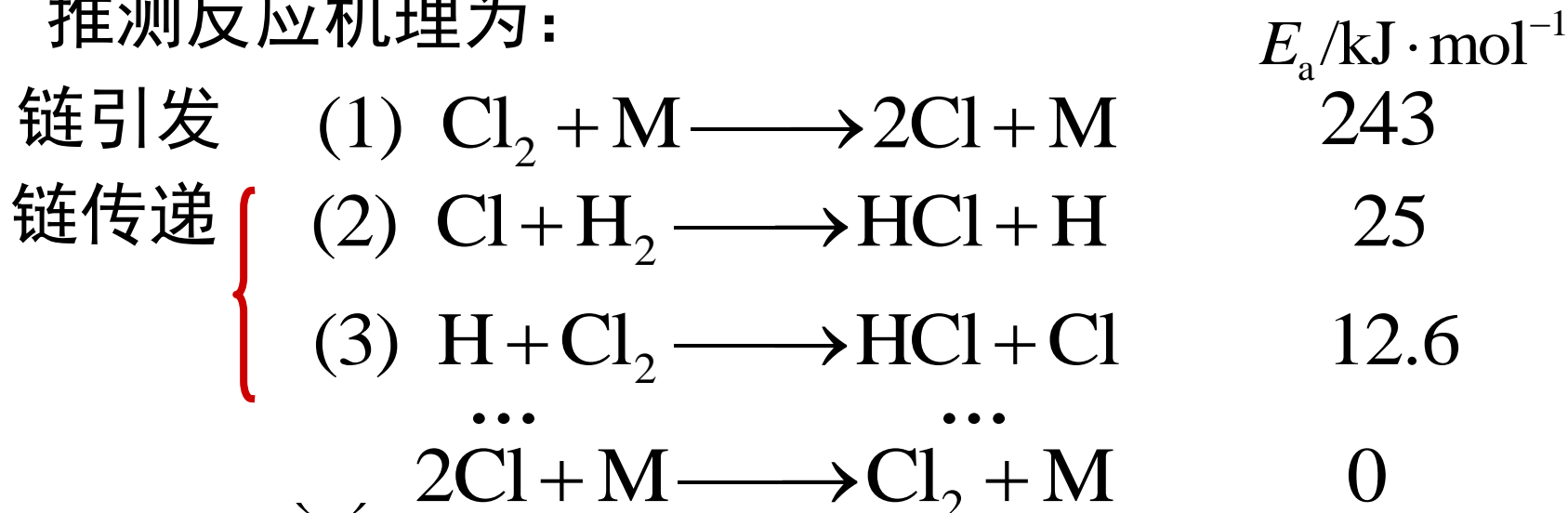
直链反应(straight chain reaction)



总包反应

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$
 实验测定的速率方程

推测反应机理为：



如果从反应机理导出的速率方程和表观活化能与实验值相符，说明反应机理是正确的。



直链反应的三个主要步骤

(1) 链引发 (chain initiation)

处于稳定态的分子吸收了外界的能量，如加热、光照或加引发剂，使它分解成自由原子或自由基等活性传递物。活化能相当于所断键的键能。

(2) 链传递 (chain propagation)

链引发所产生的活性传递物与另一稳定分子作用，在形成产物的同时又生成新的活性传递物，使反应如链条一样不断发展下去。

(3) 链终止 (chain termination)

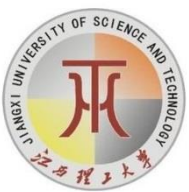
两个活性传递物相碰形成稳定分子或发生岐化，失去传递活性；或与器壁相碰，形成稳定分子，放出的能量被器壁吸收，造成反应停止。



稳态近似

从反应机理导出速率方程必须作适当近似，
稳态近似是方法之一。

假定反应进行一段时间后，体系基本上处于稳态，这时，**各中间产物的浓度可认为保持不变**，这种近似处理的方法称为稳态近似，一般活泼的中间产物可以采用稳态近似。



用稳态近似推导直链反应速率方程

从 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 的反应机理

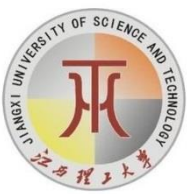
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0 \quad (3)$$

将(3)代入(2)得:

$$[\text{Cl}] = \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (4)$$



用稳态近似推导直链反应速率方程

将(3),(4)代入(1)得:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2} = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

与实验测定的速率方程一致。



链反应的表现活化能

$$k(\text{表现}) = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$$

按照链反应的历程，所需活化能是最低的。

如果 H_2, Cl_2 直接反应：

$$\begin{aligned} E_a &= (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) \times 30\% = (435.1 + 243) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 30\% \\ &= 203.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

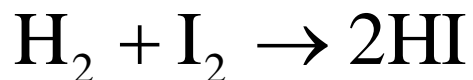
如果链从 H_2 开始， $E_{a,1} = 435.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

所以，只有这个直链反应的历程最合理。

$$\begin{aligned} E(\text{表现}) &= E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4}) \\ &= [25 + \frac{1}{2}(243 - 0)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 146.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



氢与碘的反应

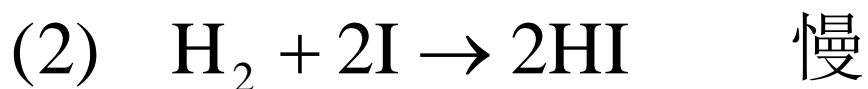
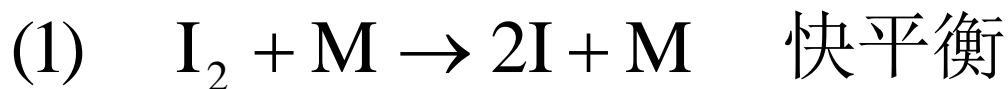


总包反应

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

实验测定的速率方程

反应机理:



$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2$$

分别用稳态近似和平衡假设来求中间产物 $[\text{I}]$ 的表达式，并比较两种方法的适用范围。



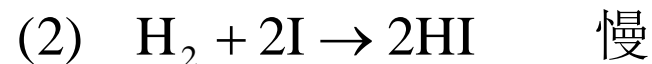
用稳态近似法求碘原子浓度

$$\frac{1}{2} \frac{d[I]}{dt} = k_1[I_2][M] - k_{-1}[I]^2[M] - k_2[H_2][I]^2 = 0$$

$$[I]^2 = \frac{k_1[I_2][M]}{k_{-1}[M] + 2k_2[H_2]}$$

$$r = k_2[H_2][I]^2 = \frac{k_1k_2[H_2][I_2][M]}{k_{-1}[M] + 2k_2[H_2]}$$

反应机理:



因为(1)是快平衡, k_{-1} 很大; (2)是慢反应, k_2 很小, 分母中略去 $2k_2[H_2]$ 项, 得:

$$r = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2] = k[H_2][I_2]$$

与实验测定的速率方程一致。



用平衡假设法求碘原子浓度

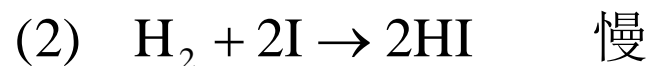
反应(1)达到平衡时:

$$k_1[\text{I}_2][\text{M}] = k_{-1}[\text{I}]^2[\text{M}]$$

$$[\text{I}]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{I}_2]$$

$$r = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

反应机理:



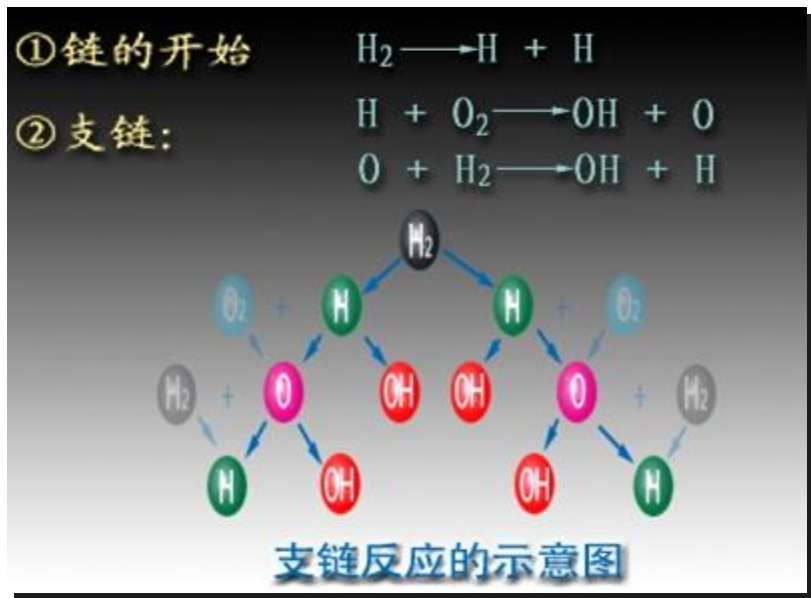
显然这个方法简单, 但这个方法只适用于快平衡下面是慢反应的机理, 即 $k_{-1} \gg k_2$ 。



支链反应 (Chain-Branching Reaction)

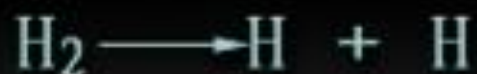
支链反应也有链引发过程，所产生的活性质点一部分按直链方式传递下去，还有一部分每消耗一个活性质点，同时产生两个或两个以上的新活性质点，使反应像树枝状支链的形式迅速传递下去。

因而反应速度急剧加快，引起支链爆炸。如果产生的活性质点过多，也可能自己相碰而失去活性，使反应终止。

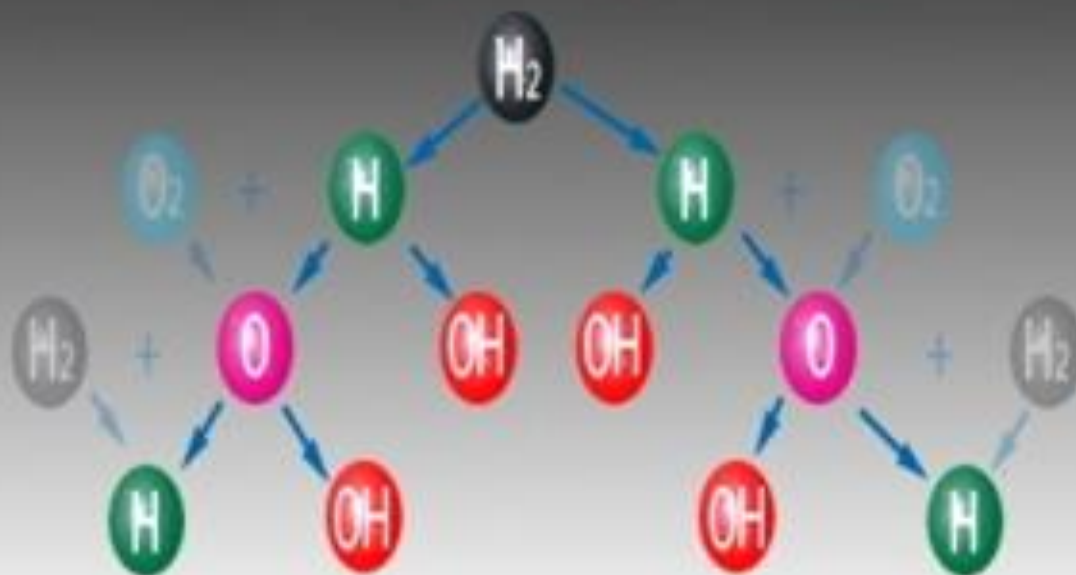
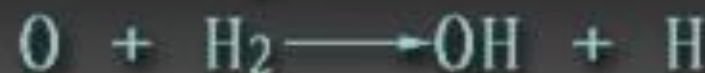


支链反应 (Chain-Branching Reaction)

① 链的开始



② 支链:



支链反应的示意图



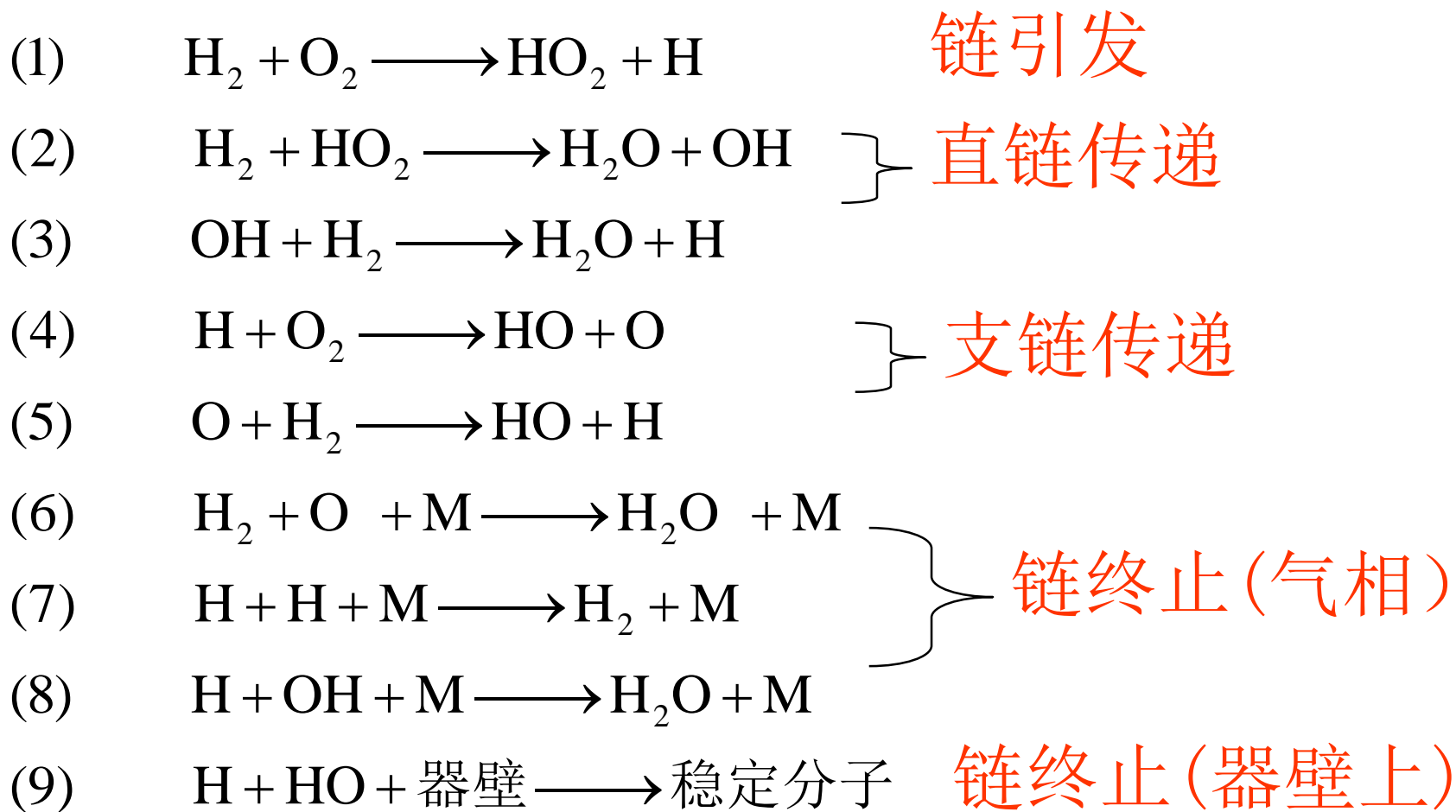
氢与氧气生成水汽的反应



这个反应看似简单，但反应机理很复杂，至今尚不十分清楚。但知道反应中有以下几个主要步骤和存在H、O、OH和H₂O₂等活性物质。



氢与氧气生成水汽的反应



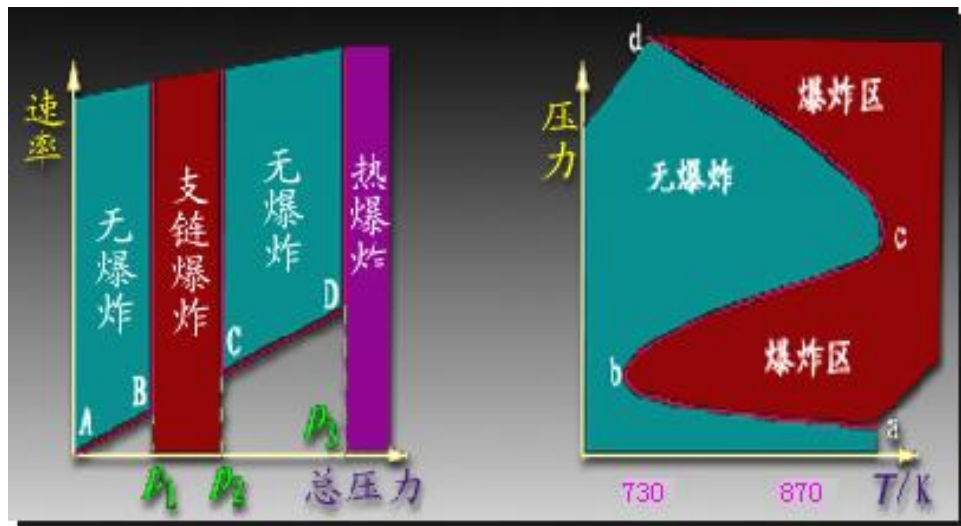
何时发生支链爆炸？

反应(4)和(5)有可能引发支链爆炸,但能否爆炸还取决于温度和压力。

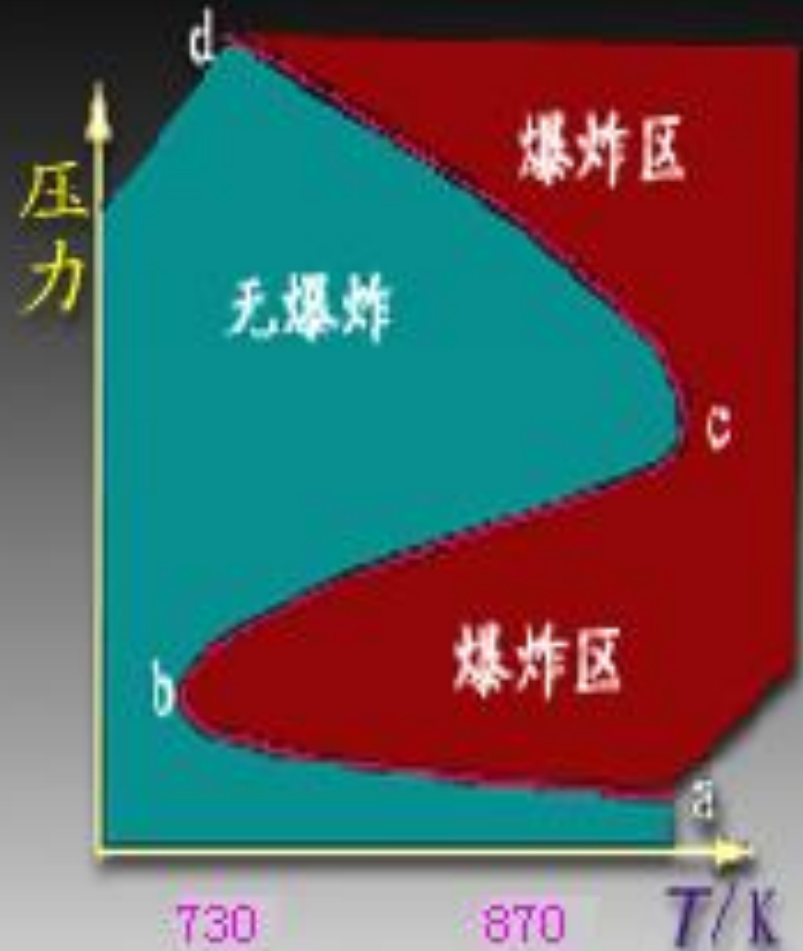
1. 压力低于ab线, 不爆炸。

因活性物质在到达器壁前有可能不发生碰撞,而在器壁上化合生成稳定分子,如反应(9), ab称为爆炸下限。

2. 随着温度的升高,活性物质与反应分子碰撞次数增加,使支链迅速增加,如反应(4)和(5),就引发支链爆炸,这处于ab和bc之间。

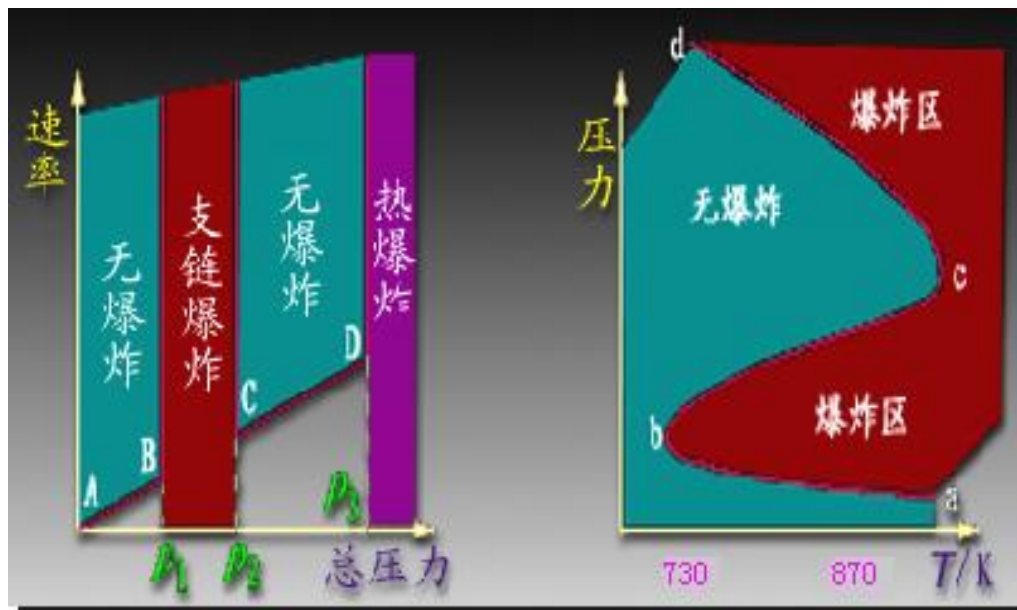


何时发生支链爆炸？



何时发生支链爆炸？

3. 压力进一步上升，粒子浓度很高，有可能发生三分子碰撞而使活性物质销毁，如反应(6)–(8)，也不发生爆炸，bc称为爆炸上限。



4. 压力继续升高至c以上，反应速率快，放热多，发生热爆炸。

5. 温度低于730 K，无论压力如何变化，都不会爆炸。



10.9 碰撞理论（自学）

👉 速率理论的共同点

👉 两个分子的一次碰撞过程

👉 有效碰撞直径和碰撞截面

👉 A与B分子互碰频率

👉 两个A分子的互碰频率

👉 硬球碰撞模型

👉 碰撞参数

👉 有效碰撞分数

👉 反应截面

👉 反应阈能

👉 碰撞理论计算速率系数的公式

👉 反应阈能与实验活化能的关系

👉 概率因子

👉 碰撞理论的优缺点



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**，用气体分子运动论（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**。

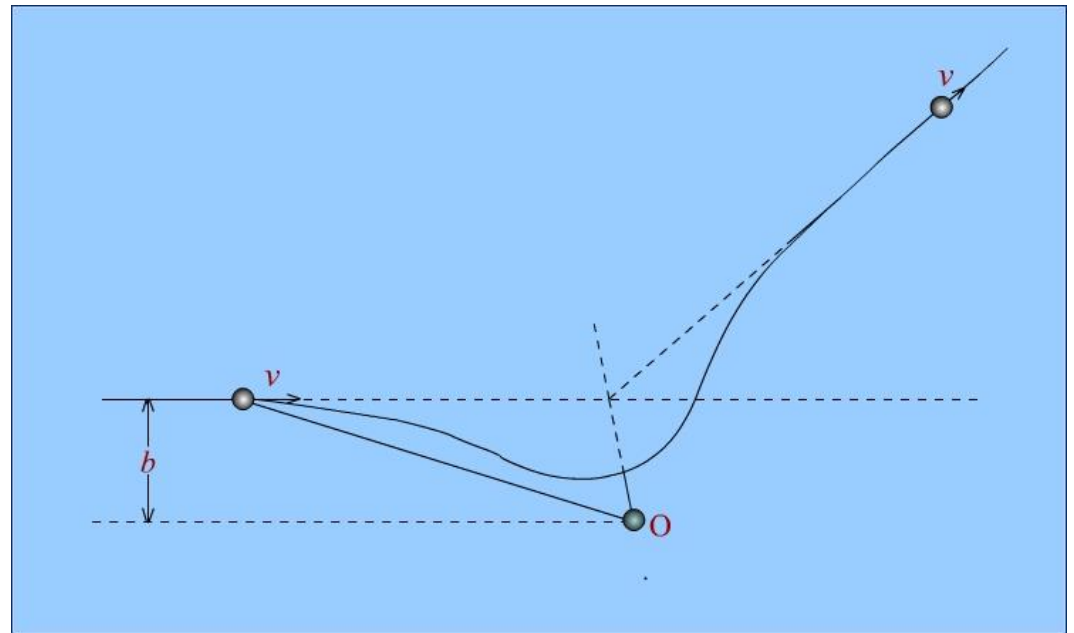
由于所采用模型的局限性，使计算值与实验值不能完全吻合，还必须引入一些校正因子，使理论的应用受到一定的限制。



两个分子的一次碰撞过程

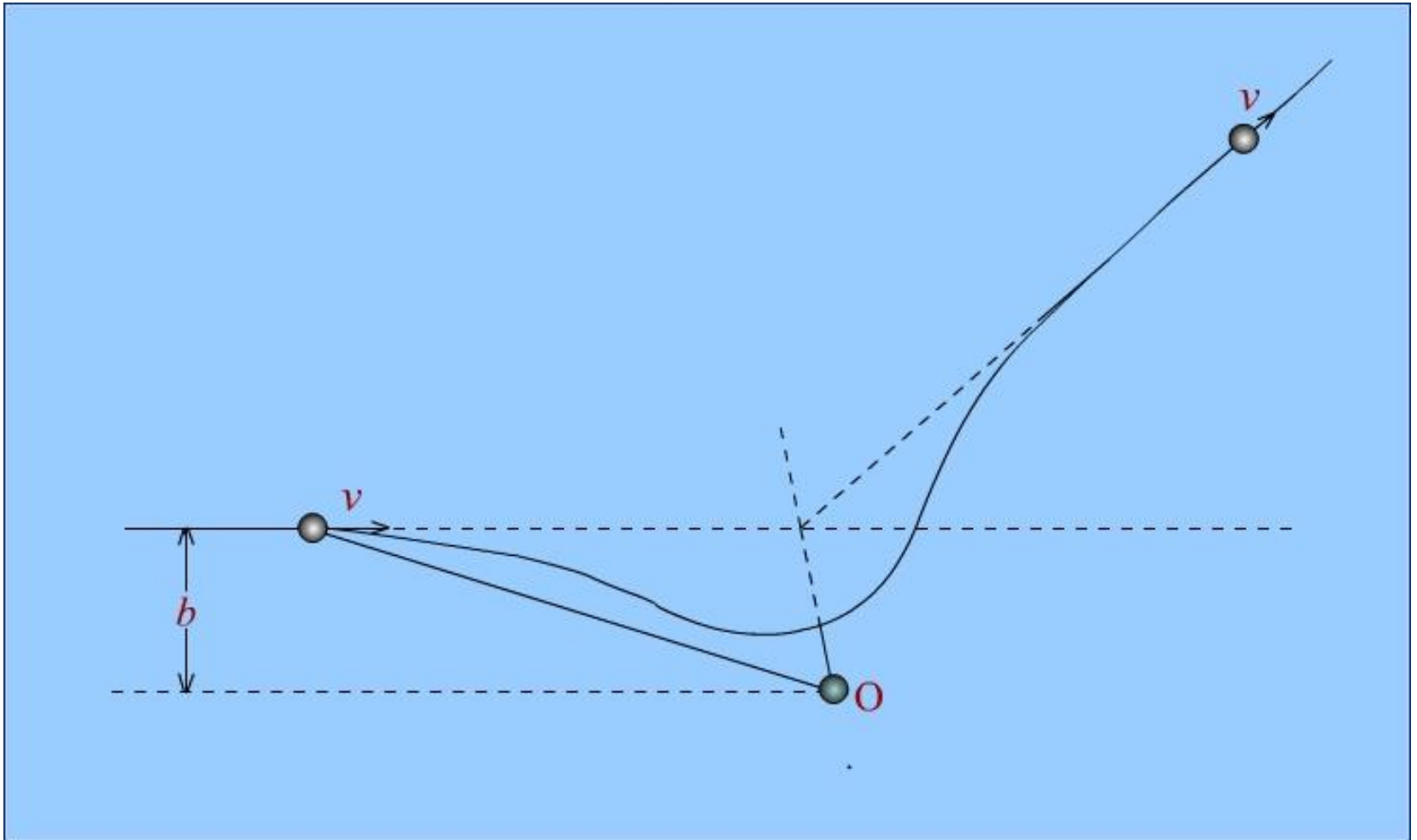
两个分子在相互的作用力下，先是互相接近，接近到一定距离，分子间的斥力随着距离的减小而很快增大，分子就改变原来的方向而相互远离，完成了一次碰撞过程。

粒子在质心体系中的碰撞轨线可用示意图表示为：





两个分子的一次碰撞过程



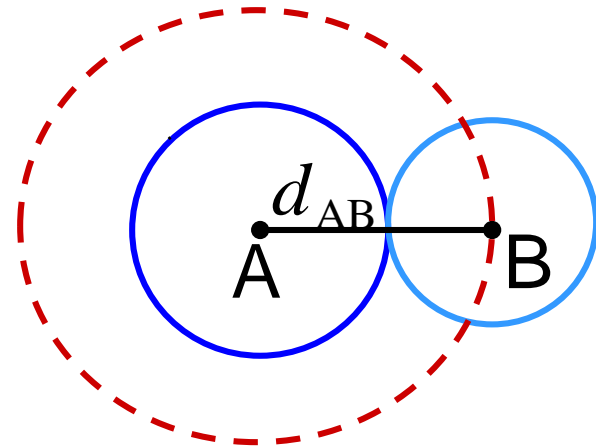


有效碰撞直径和碰撞截面

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**（collision cross section）。数值上等于 πd_{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： $u_r = (2 \times \frac{8RT}{\pi M_A})^{1/2}$

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：

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



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 ，

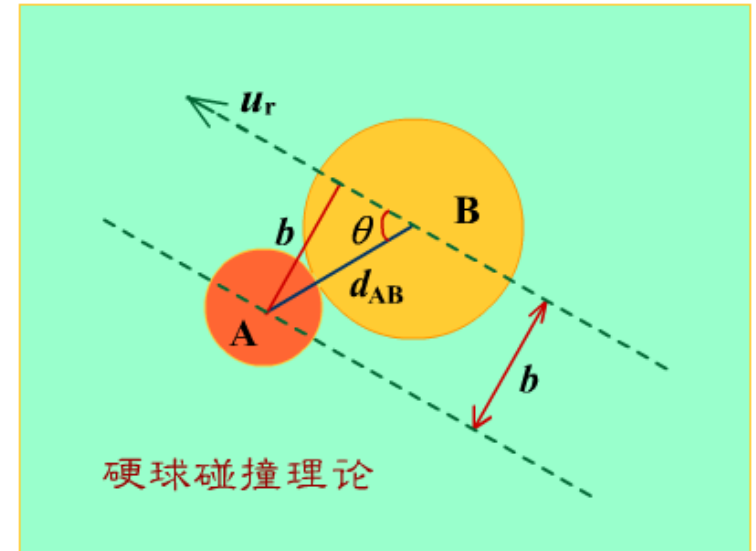
$$E = \varepsilon_g + \varepsilon_r = \frac{1}{2} (m_A + m_B) u_g^2 + \frac{1}{2} \mu u_r^2$$

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**。

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} 等于两个球的半径之和，它与相对速度 u_r 之间的夹角为 θ

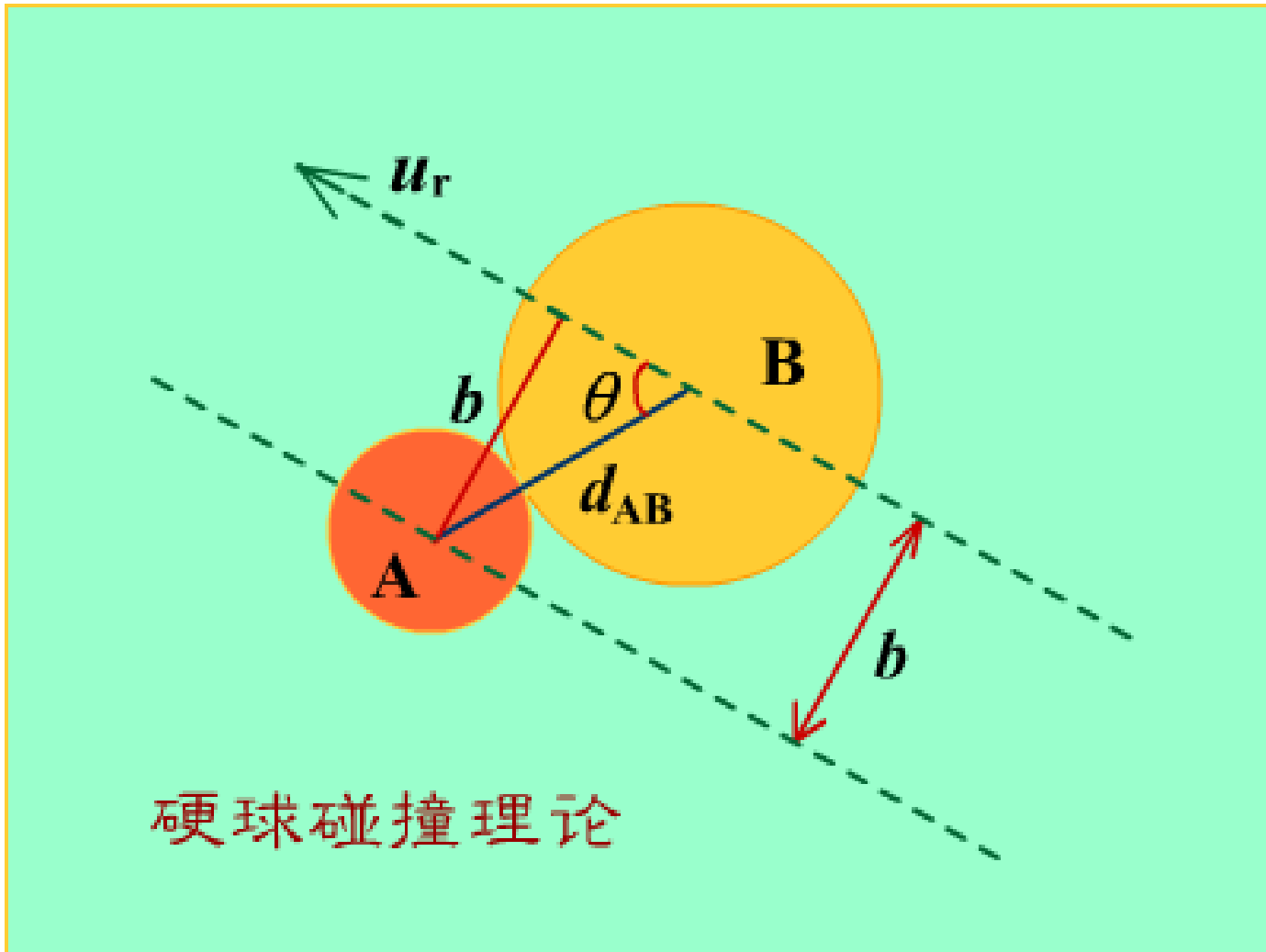


通过A球质心，画平行于 u_r 的平行线，两平行线间的距离就是碰撞参数 b 。数值上： $b = d_{AB} \cdot \sin \theta$ $b_{\max} = d_{AB}$

b 值越小，碰撞越激烈。 $b = 0$ 迎头碰撞，最激烈。



碰撞参数 (impact parameter)





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 。

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



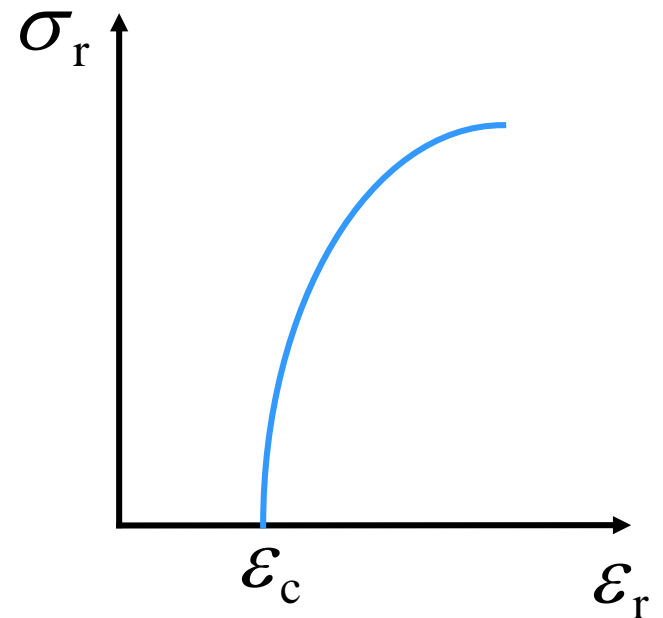
反应截面 (cross section of reaction)

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)

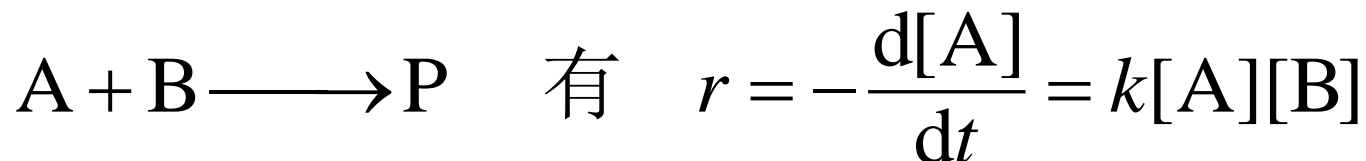
反应阈能又称为反应临界能。两个分子相撞，**相对动能在连心线上的分量**必须大于一个临界值 E_c ，这种碰撞才有可能引发化学反应，这临界值 E_c 称为**反应阈能**。

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。

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



碰撞理论计算速率系数的公式



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。

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



反应阈能与实验活化能的关系

碰撞理论计算速率系数的公式：

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

将与 T 无关的物理量总称为 B ：

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

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

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，

$$E_a \approx E_c$$



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。



碰撞理论的优缺点

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。



10.10 过渡态理论（自学）

③ 过渡态理论

③ 双原子分子的莫尔斯势能曲线

③ 三原子分子的核间距

③ 势能面

③ 势能面的类型

③ 反应坐标

③ 马鞍点

③ 势能面投影图

③ 势能面剖面图

③ 三原子体系振动方式

③ 统计热力学方法计算速率系数

③ 热力学方法计算速率系数

③ 活化焓与实验活化能的关系

③ 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) 和波兰尼 (Polany) 等人在统计热力学和量子力学的基础上提出来的。

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, 而形成这个过渡态必须吸取一定的活化能, 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、核间距等基本物性, 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

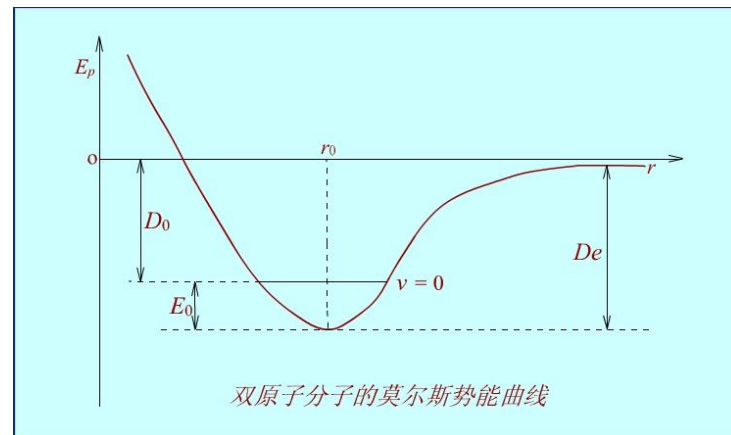
AB双原子分子根据该公式画出的势能曲线如图所示。

当 $r > r_0$ 时, 有引力, 即化学键力。

当 $r < r_0$ 时, 有斥力。

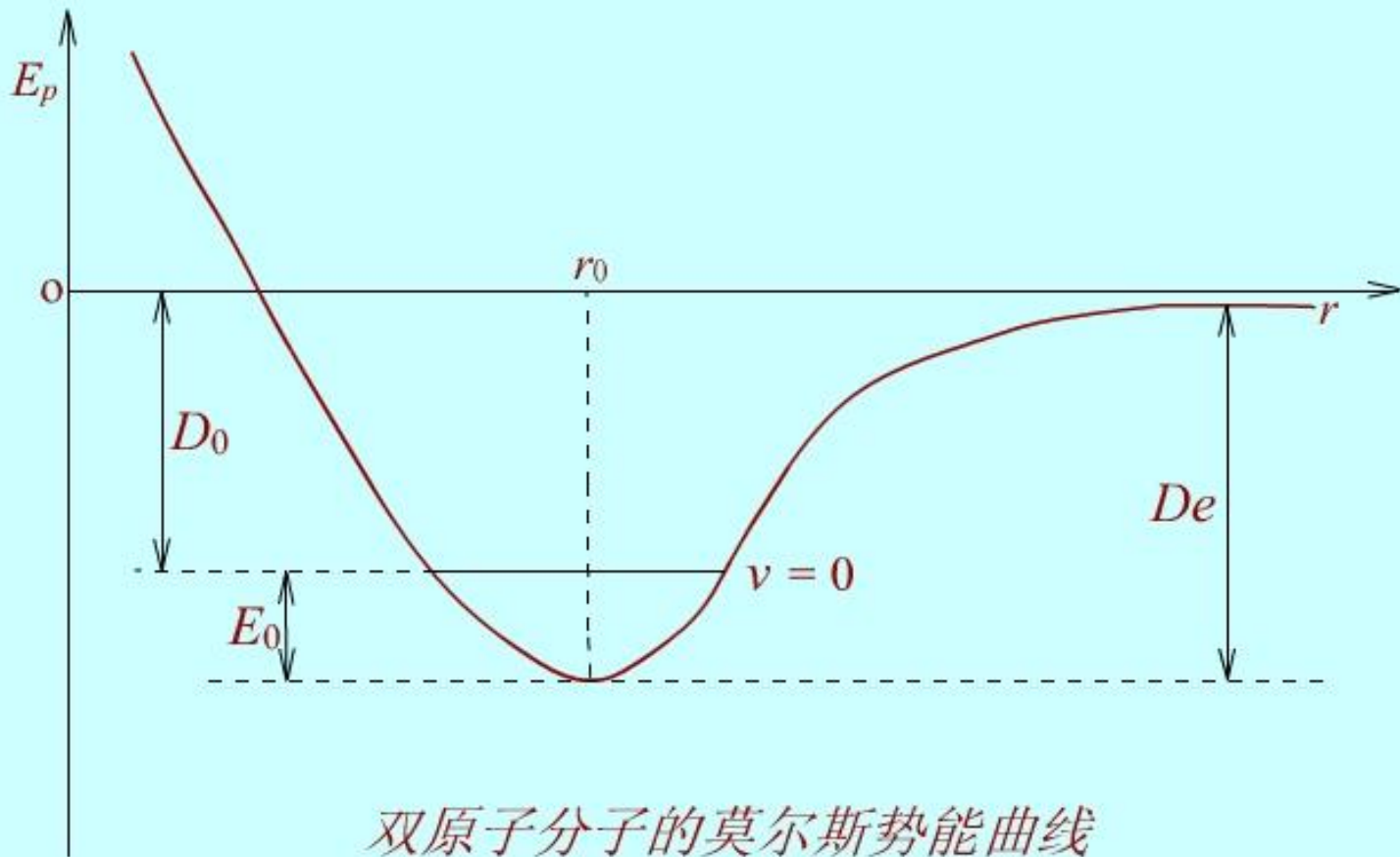
$\nu = 0$ 时的能级为振动基态能级, E_0 为零点能。

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。





双原子分子的莫尔斯势能曲线





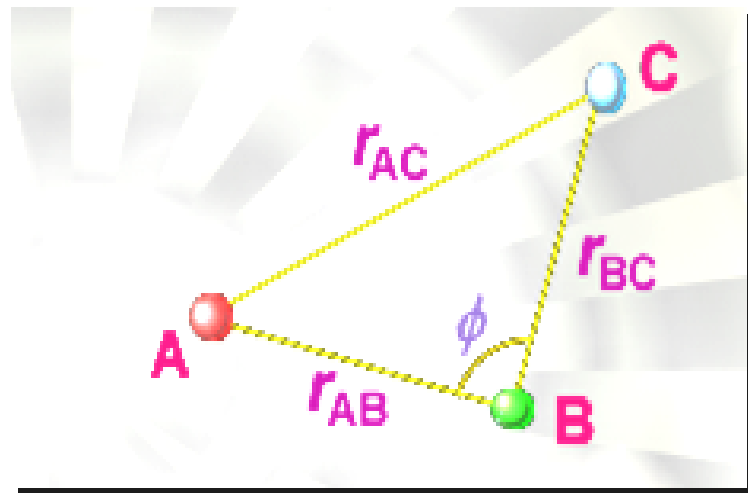
三原子分子的核间距

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：

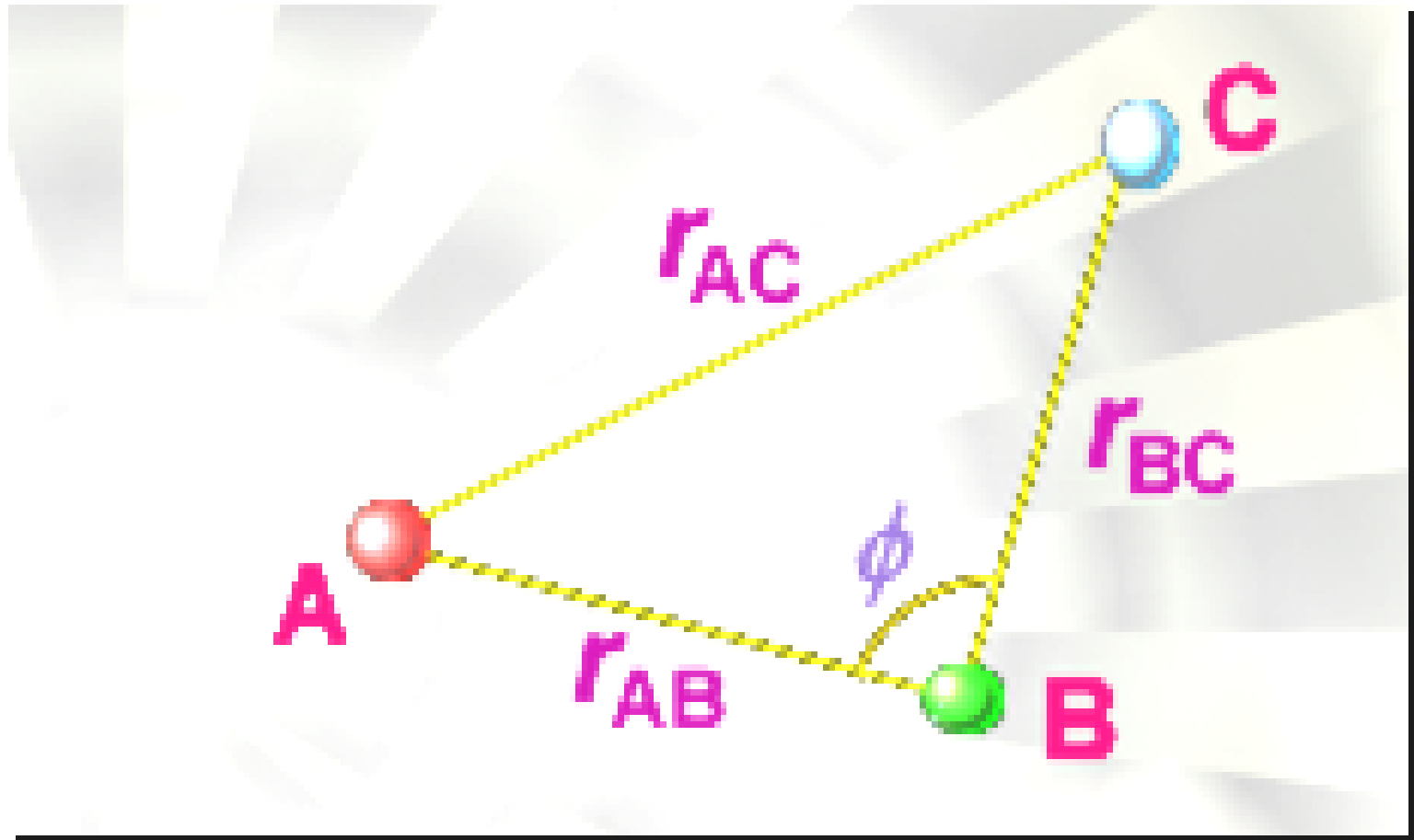
$$E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA}) \text{ 或 } E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, \angle_{ABC})$$

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。





三原子分子的核间距



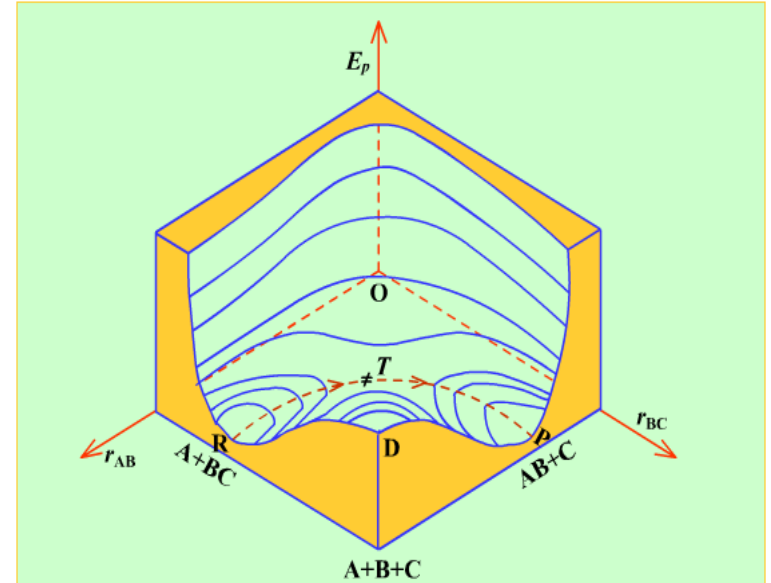
势能面

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**，如图所示。

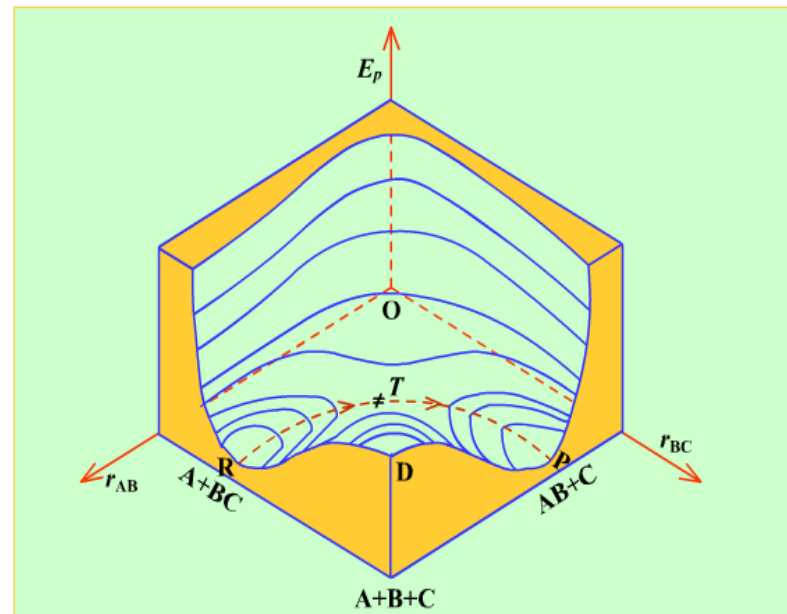


势能面

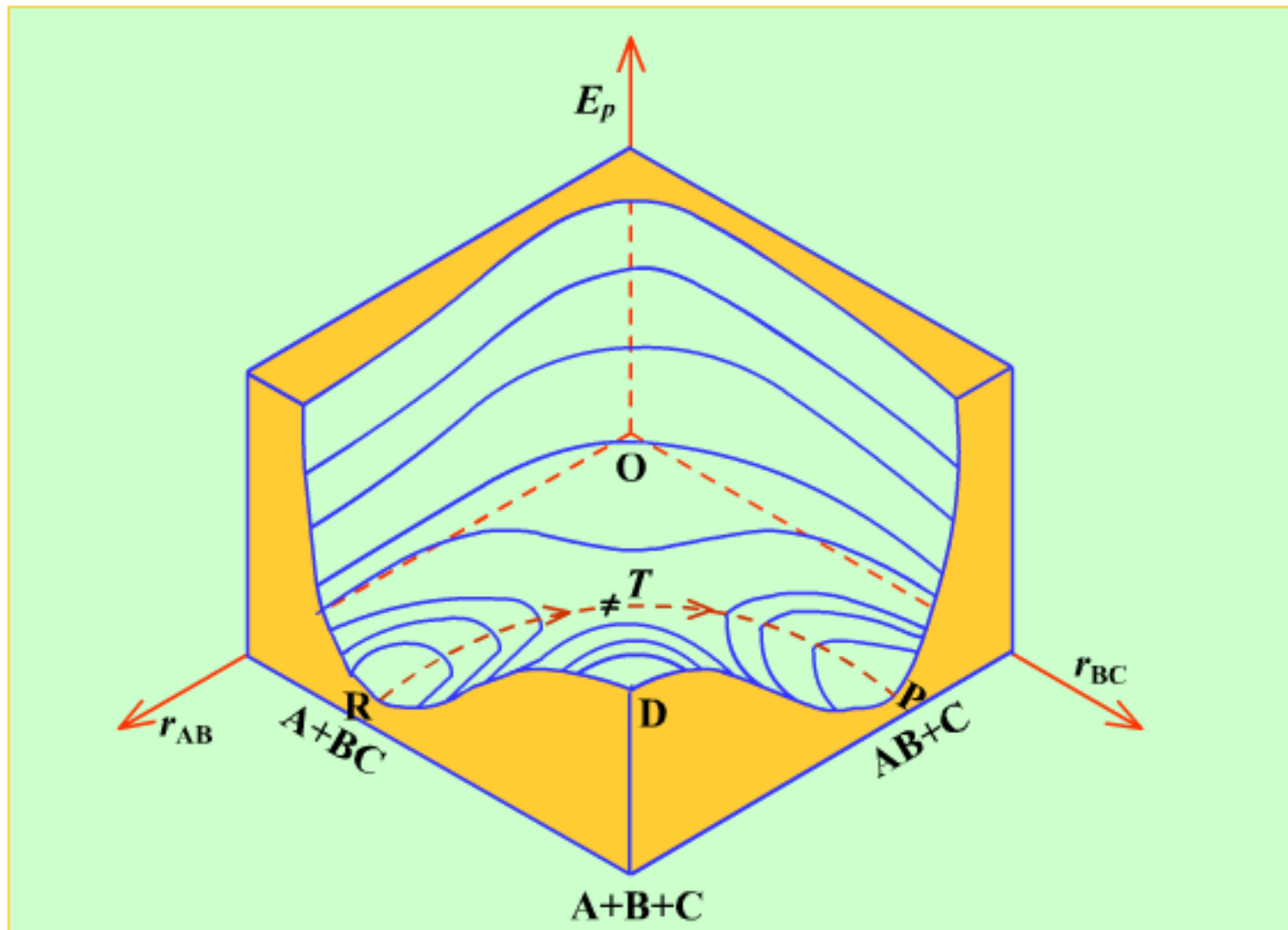
图中R点是反应物BC分子的基态, 随着A原子的靠近, 势能沿着RT线升高, 到达T点形成活化络合物。

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London-Eyring-Polanyi势能面，简称**LEP势能面**。

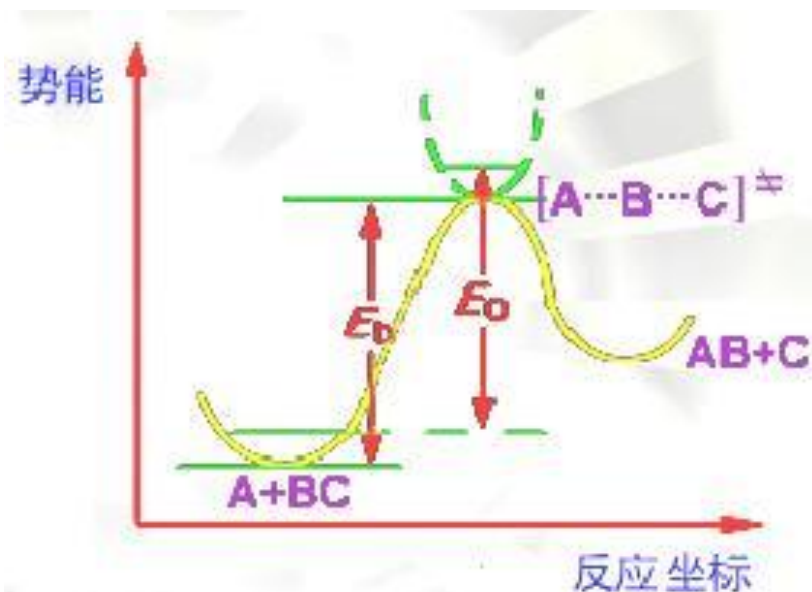
另一种是Sato又在这个基础上进行了修正，使势垒顶端不合理的势阱消失，这样得到的势能面称为London-Eyring-Polanyi-Sato势能面，简称**LEPS势能面**。



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 $RT \rightarrow TP$ 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。



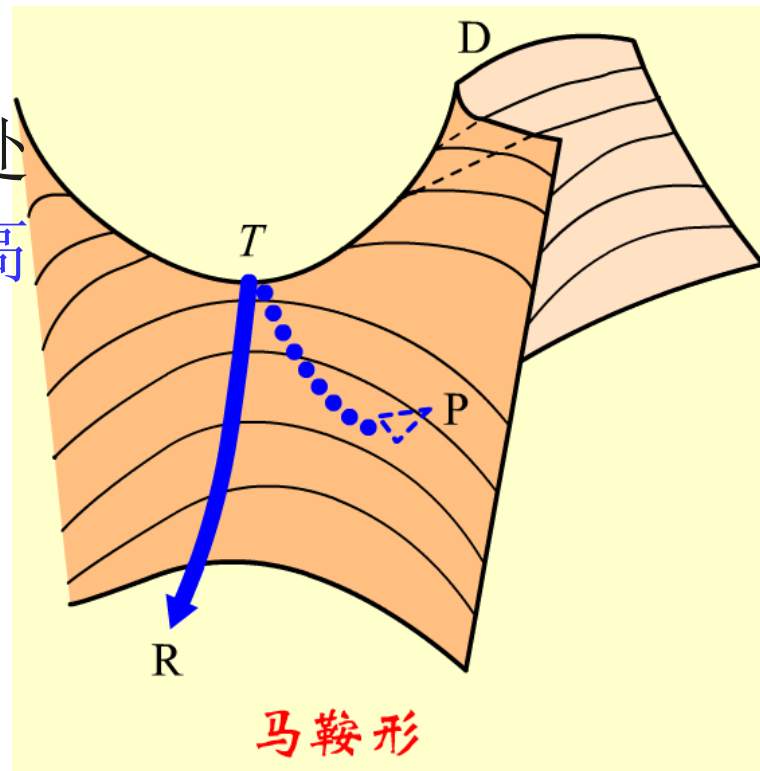


马鞍点 (saddle point)

在势能面上，活化络合物所处的位置T点称为**马鞍点**。

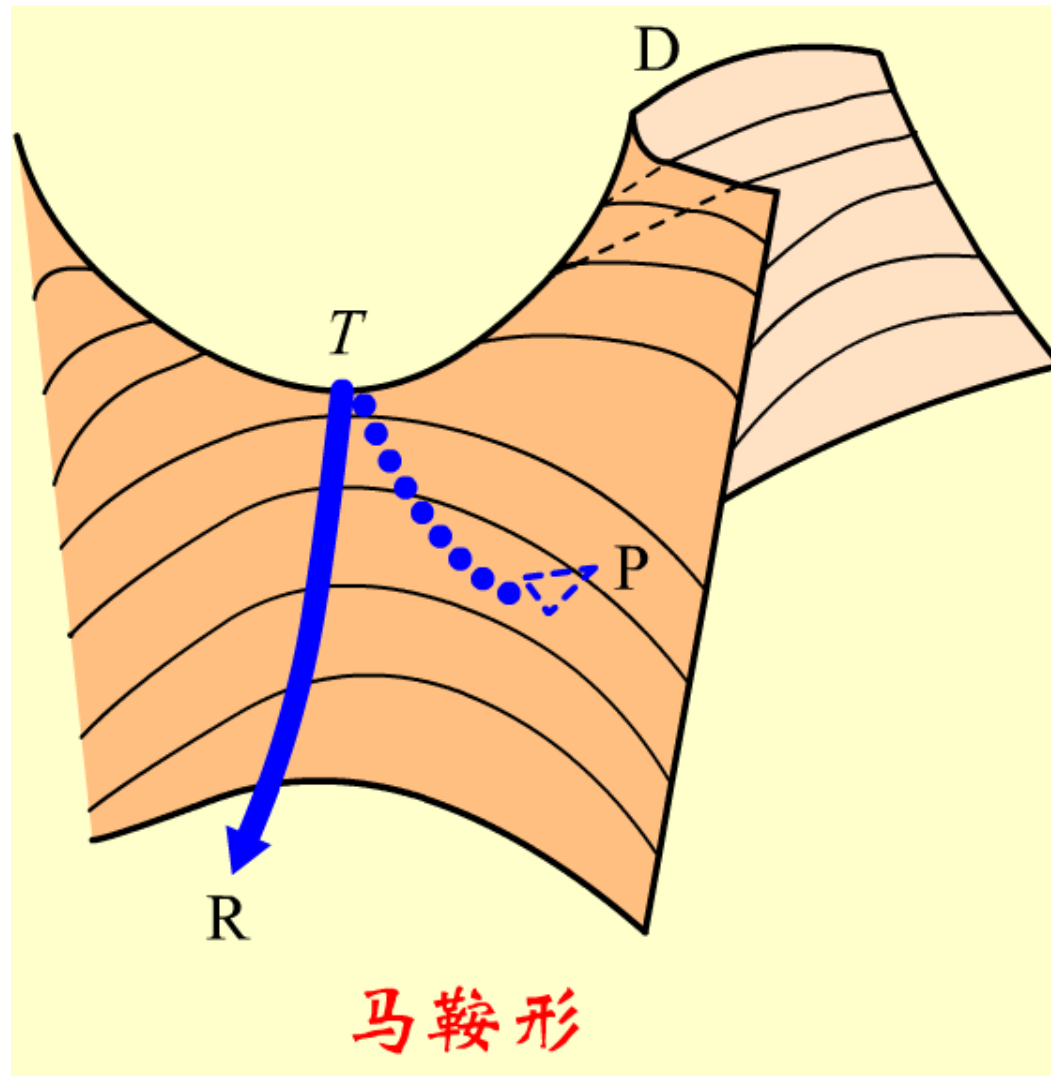
该点的势能与反应物和生成物所处的稳定态能量R点和P点相比是**最高点**，但与坐标原点一侧和D点的势能相比又是**最低点**。

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**。





马鞍点 (saddle point)



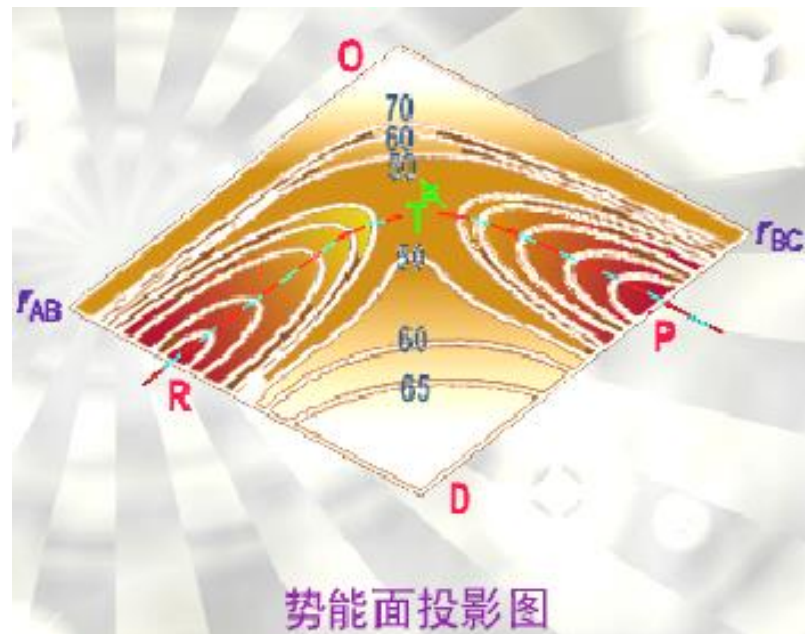


势能面投影图

将三维势能面投影到平面上，就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**，线上数字表示等势能线的相对值。

等势能线的密集度表示势能变化的陡度。



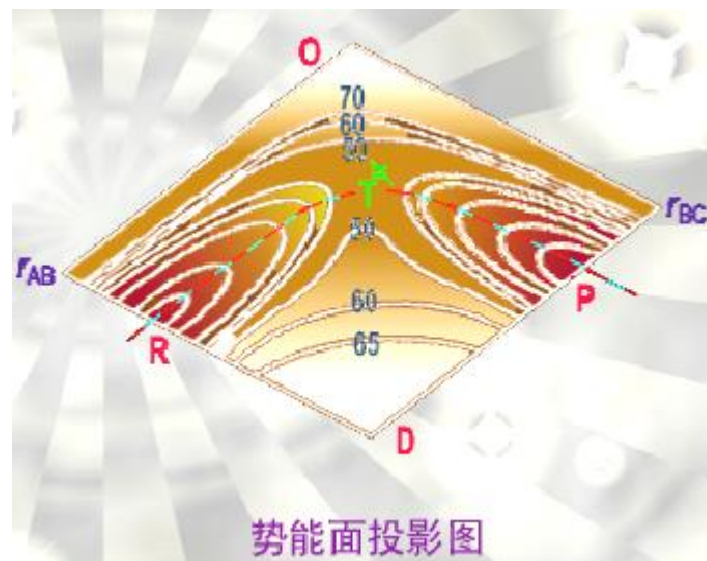


势能面投影图

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。

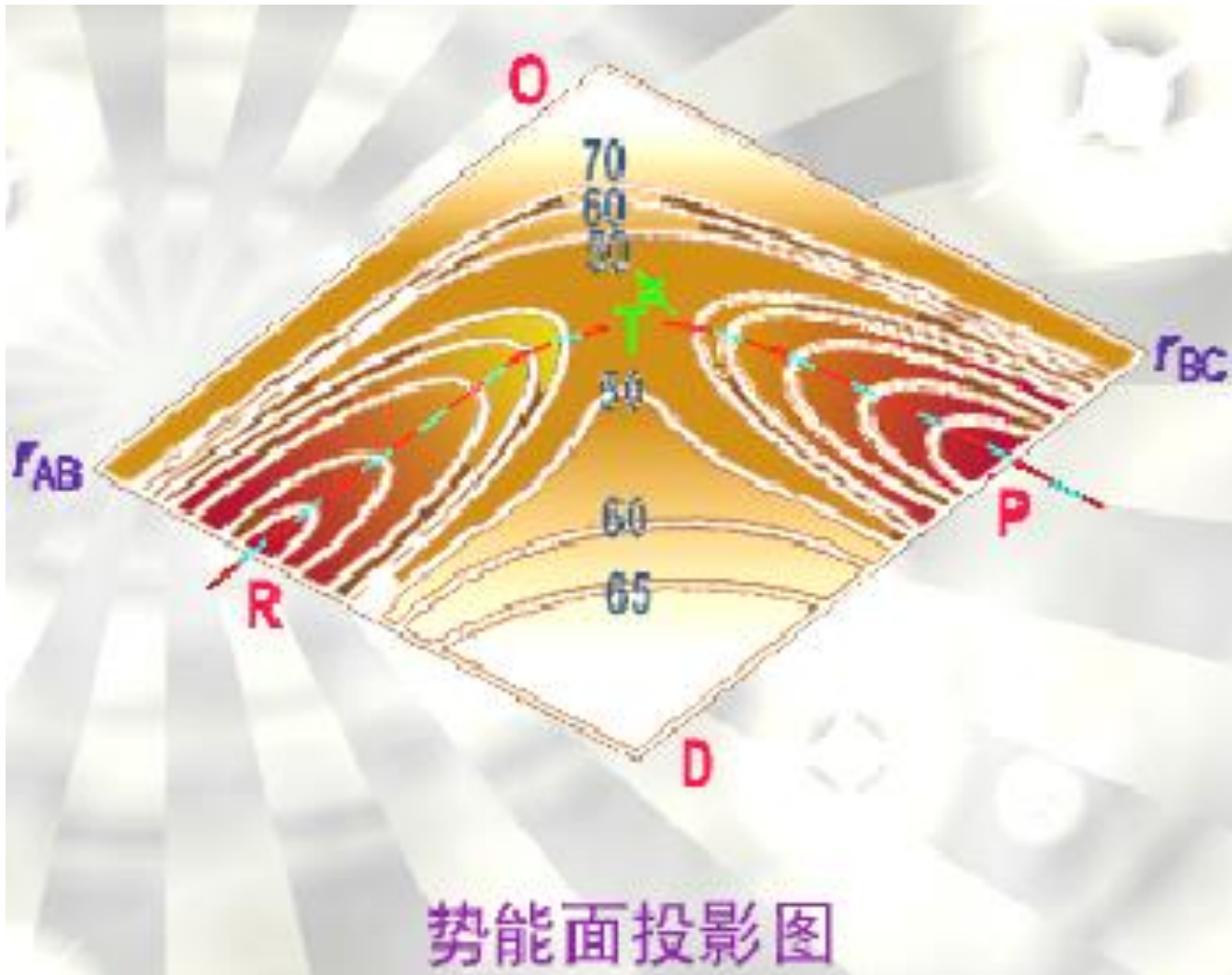
在D点方向，随着 r_{AB} 和 r_{BC} 的增大，势能逐渐升高，这平缓上升的能量高原的顶端是三个孤立原子的势能，即D点。

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



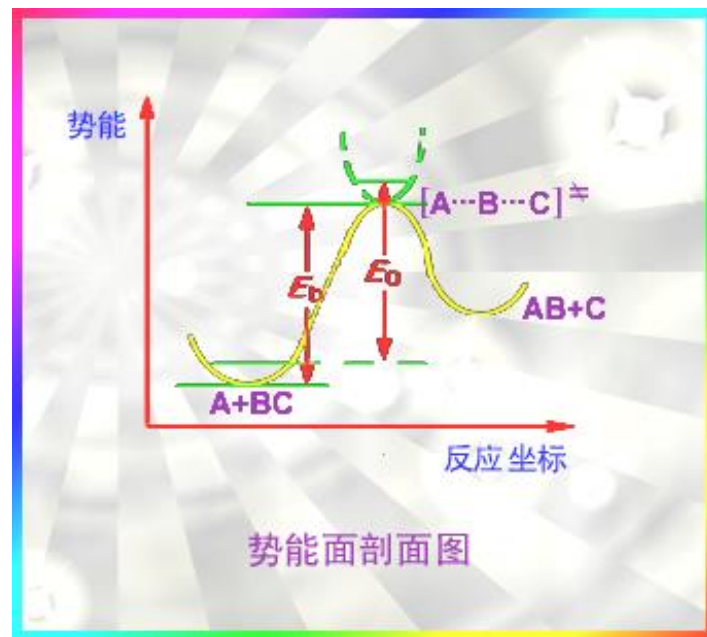


势能面剖面图

沿势能面上R-T-P虚线剖面图，把R-T-P曲线作横坐标，这就是反应坐标。以势能作纵坐标，标出反应进程中每一点的势能，就得到势能面的剖面图。

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_b 。

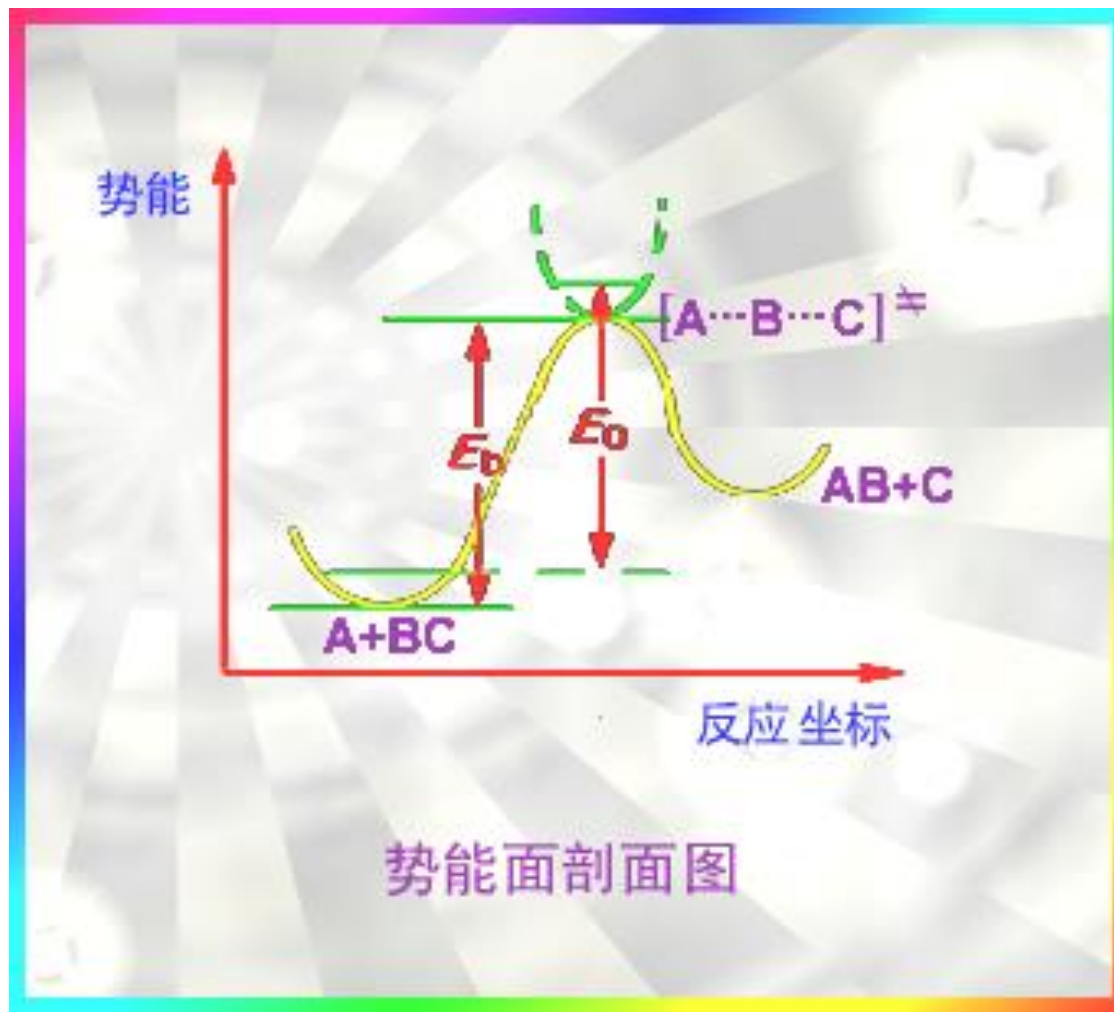
E_b 是活化络合物与反应物最低势能之差， E_0 是两者**零点能**之间的差值。



这个势能垒的存在说明了实验活化能的实质。



势能面剖面图



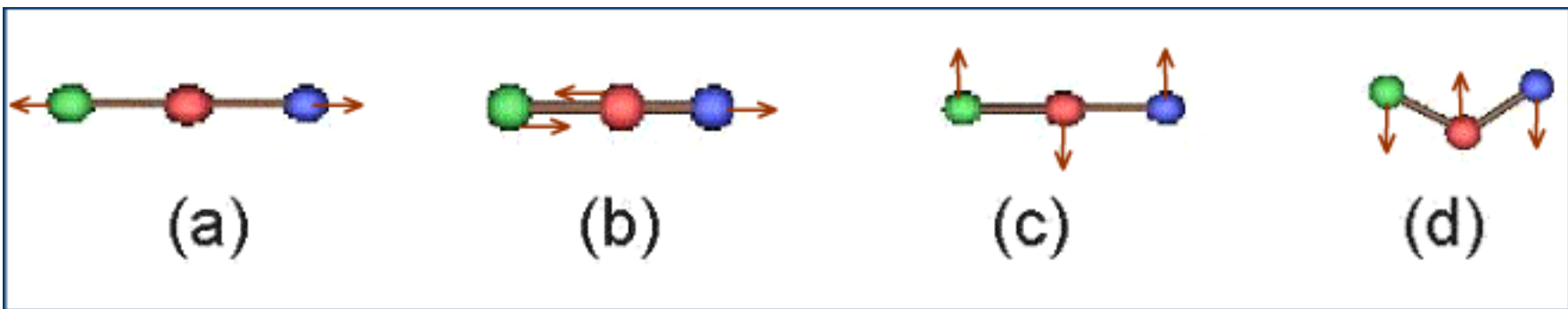
三原子体系振动方式

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。



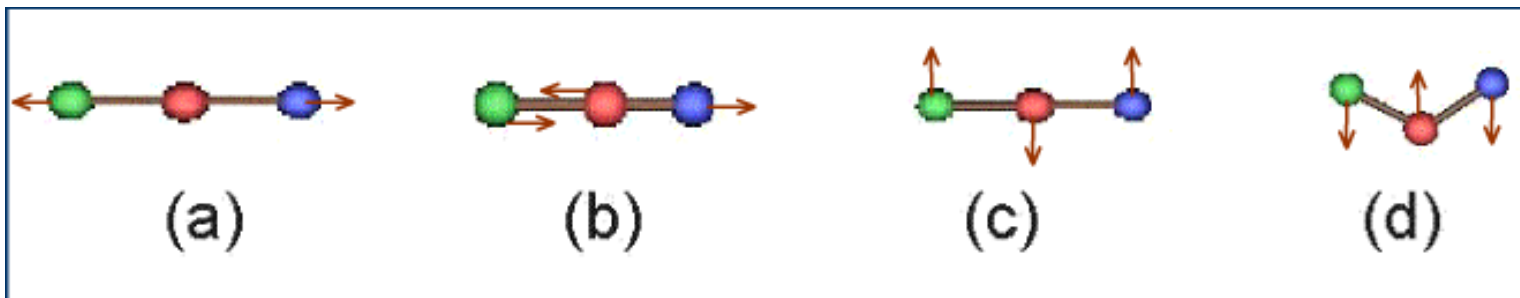


三原子体系振动方式

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系数。





统计热力学方法计算速率系数

过渡态理论假设：

1. 反应物与活化络合物能按达成热力学平衡的方式处理；
2. 活化络合物向产物的转化是反应的决速步。

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



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

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

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

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



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：

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

从 f_{\neq} 中分出不对称伸缩振动的配分函数

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

$$K_{\neq}^{\ominus} = \frac{k_{\text{B}}T}{h\nu_{\neq}} \frac{f'_{\neq}}{f_{\text{A}}f_{\text{BC}}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

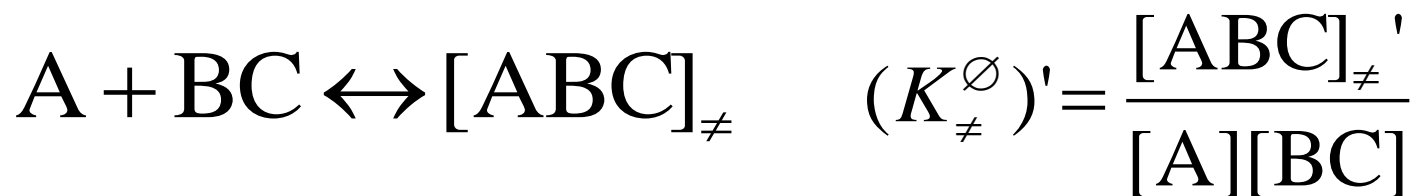
$$k = \nu_{\neq} K_{\neq}^{\ominus} (c^{\ominus})^{1-n} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} (c^{\ominus})^{1-n} \frac{f'_{\neq}}{f_{\text{A}}f_{\text{BC}}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$



热力学方法计算速率系数

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

(K'_\ddagger) 是反应物与活化络合物达成平衡时的平衡常数。



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

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



热力学方法计算速率系数

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

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

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

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



活化焓与实验活化能的关系

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} (K_\neq^\ominus)'$$

$$\ln k = \ln(K_\neq^\ominus)' + \ln T + \ln B$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln(K_\neq^\ominus)'}{dT} + \frac{1}{T}$$

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

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

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

对凝聚相反应:

$$E_a = \Delta_r^\neq H_m^\ominus + RT$$

对气相反应:

(设 n 为气相反应物分子数)

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

$$= (1-n)RT$$

$$E_a = \Delta_r^\neq H_m^\ominus + nRT$$



过渡态理论的优缺点

- 优点：**
1. 形象地描绘了基元反应进展的过程；
 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。



本章重点难点

- (1) 掌握反应速率、基元反应、反应级数等基本概念。
- (2) 掌握零级反应、一级反应、二级反应的基本特点及应用，学会计算反应的速率常数、半衰期。
- (3) 掌握典型复杂反应的速率方程及其计算。
- (4) 重点掌握阿伦尼乌斯公式，学会计算活化能以及不同温度下的速率常数。
- (5) 了解链式反应的基本步骤。