

## 第 8 章 各类反应的动力学

### 思考题解答

1. 已知分子在气相中的碰撞频率和在溶液中的碰撞频率差不多，这是否意味着反应在气相中进行和在溶液中进行不会有太大的差别。

**解：**对于 A 与 B 的反应，在相同温度和相同浓度下，A 与 B 的碰撞频率在气相和溶液中是差不多的，但碰撞的性质有区别。气相中反应分子碰撞随时间分布比较均匀；而在液相中，由于存在笼子效应，若 A 与 B 处于溶剂的“笼子”中，将连续发生多次碰撞，而从一个笼子扩散到另一个笼子中却要经历较长的时间，在此期间没有碰撞。

若反应活化能很大，能发生反应的碰撞占整个碰撞总数的比例很小，笼子效应并不产生显著的影响，此时溶液中的反应与气相中的反应差别不大。若反应的活化能很小，只要碰撞即能反应，分子在笼子间的扩散快慢可能起决定作用，此时溶液中的反应与气相中的反应相比可能要慢得多。

2. 溶剂对反应速率的影响是通过哪些方式实现的。

**解：**对于扩散控制的情况，溶剂的粘度对反应速率有显著影响，粘度愈大，扩散愈慢，反应速率愈小。

对于反应控制的情况，溶剂与反应物质间的分子间力和溶剂化作用直接影响着反应速率。一般来说，如溶剂与产物间的分子间力或溶剂化较强，对反应速率有利；如溶剂与反应物间的分子间力或溶剂化较强，对反应速率不利。

3. 如何判断反应是扩散控制还是反应控制。

**解：**若反应活化能很小，或在粘稠溶剂中，此时反应为扩散控制；

若反应活化能较大，或溶剂粘度不高，此时反应为反应控制。

若反应速率系数随溶液粘度增加而减小， $k$  大于  $10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，活化能小于  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，可以认为反应处于扩散控制。

4. 从分子聚合反应、自由基聚合反应和离子聚合反应，总结一下链反应中链的含义。怎样才能实现链反应。

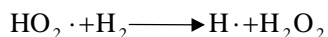
**解：**“链”指反应中能够再生的活泼分子、自由基、或离子。例如在缩聚反应中，具有  $\text{OH}$  基或  $\text{COOH}$  基的缩聚物与二酸和二酯发生酯化反应后，又新生一个  $\text{COOH}$  基或  $\text{OH}$  基，它们可以进一步与二酸和二酯反应，这种缩聚物就是一个链，它可以不断地传递下去。又如自由基聚合中，具有未成对电子的单体或聚合物也是一种链，它与单体反应后，产物仍是具有未成对电子的自由基，可以不断传递下去。再如阳离子聚合反应或阴离子聚合反应，碳正离子或碳负离子就是链，反应后仍生成碳正离子或碳负离子，可以不断传递。要实现链反应，首先必须要引发，生成自由基、碳正离子或碳负离子。缩聚反应是例外，不需要引发。另一方面，链的终止反应速率要适当。

5. 解释  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  系统存在三个爆炸极限的原因。

**解：**当系统压力增加，产生支链的速率加快，当它大于墙面销毁速率时就发生爆炸，这是第一爆炸极限。进一步增加压力，由于系统内分子浓度增高，易发生三分子碰撞反应



自由基销毁速率又超过产生速率，反应进入慢速区，形成第二爆炸极限。再增加压力，反应



开始与  $\text{HO}_2 \cdot$  的扩散竞争，这两个反应在恒温下进行是放热的，若在接近绝热的条件下进行，反应混合物的温度升高，反应加快，温度又进

一步升高, 压力同时急剧增大, 最后发生爆炸, 这是第三爆炸极限。

6. 广义酸碱和一般酸碱有什么不同。为何酸碱催化要采用广义酸碱的概念。

**解:** 一般的酸指在水溶液中能电离给出水合氢离子  $\text{H}_3\text{O}^+$  的化合物; 一般的碱指在水溶液中能电离给出  $\text{OH}^-$  离子的化合物。广义酸则是指反应中失去质子的物质; 广义碱是指反应中得到质子的物质。

由于溶液中的反应相当普遍地存在质子传递步骤, 只有用广义酸碱概念, 才能全面地说明这些酸碱催化反应的规律。

7. 酶催化具有高选择性的原因是什么。

**解:** 因为酶与反应物(通常称为底物)作用时, 有高度的立体定向匹配作用, 所以酶催化具有很高的选择性。

8. 既然光化当量定律说一个光子活化一个分子, 为什么量子效率有时大于1, 有时小于1。

**解:** 光化当量定律是对初级过程而言的, 一个光子在初级过程中虽然只活化了一个反应物分子, 但活化后的分子可进行次级反应, 次级反应过程不同, 就使量子效率有时大于1, 有时小于1。

如果次级反应是链反应, 常使量子效率大于1。如果活化分子在与其它分子反应之前, 辐射频率较低的光或一个惰性分子碰撞, 失去一部分能量转变为普通分子, 不再进行次级反应, 则量子效率小于1。如果分子吸收光子分解为原子后, 下一步反应不易立即进行, 原子可能立即化合成分子, 量子效率就远小于1。

9. 间歇式与连续式反应器的浓度与时间、空间的关系不同。那么反应速率是否依赖于不同类型的反应器呢。

**解:** 反应速率是指单位体积的系统中, 反应进度或浓度随时间的变化率。间歇式与连续式反应器的浓度与时间、空间的关系不同, 但反应速率的定义不变, 只是反应速率的表示式有所不同。

对于连续管式反应器,可得出转化率随反应器体积的变化率与反应速率的关系式,即

$$\nu_A = F_{A0} d\alpha_A / dV_R$$

式中  $F_{A0}$  是 A 的进料速率。

如为连续釜式反应器,反应速率与转化率有下列关系

$$\nu_A = F_{A0} \alpha_A / V_R$$

10. 如何用连续管式反应器和连续釜式反应器来建立速率方程,并求得反应级数和速率系数。

**解:** 对于连续管式反应器,反应速率与转化率随反应器体积的变化率有下列关系

$$\nu_A = F_{A0} d\alpha_A / dV_R$$

式中  $\alpha_A = (c_{A0} - c_A) / c_{A0}$ ,  $d\alpha_A = -dc_A / c_{A0}$ , 由此可得

$$c_{A0} dV_R / F_{A0} = -dc_A / \nu_A$$

若为一级反应,反应速率方程为  $\nu_A = k_A c_A$ , 代入上式并积分

$$\frac{c_{A0}}{F_{A0}} \int_0^{V_R} dV_R = -\frac{1}{k_A} \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A}$$

得

$$\frac{c_{A0}}{F_{A0}} V_R = \frac{1}{k_A} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$$

$$\therefore k_A = \frac{F_{A0}}{V_R c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{F_{A0}}{l A_s c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$$

式中  $l$  为反应器长度,  $A_s$  为反应器截面积,  $V_R = l A_s$ 。由上式可见,如固定进料速率  $F_{A0}$ , 测量反应器不同长度  $l$  处的浓度  $c_A$ , 或固定反应器长度, 测定不同进料速率  $F_{A0}$  时的出料浓度  $c_A$ , 若按上式求得的  $k_A$  为常数, 即可判断是一级反应并求得  $k_A$  值。

对于连续釜式反应器, 有

$$\nu_A = \frac{F_{A0} \alpha_{Af}}{V_R} = \frac{F_{A0}}{V_R} \cdot \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$$

若为一级反应,  $v_A = k_A c_A$ , 则

$$k_A = \frac{F_{A0}}{V_R c_{A0}} \frac{c_{A0} - c_A}{c_A}$$

若  $(c_{A0} - c_A)/c_A$  与  $1/F_{A0}$  成正比关系, 即为一级反应, 并可求出  $k_A$ 。

若为二级反应或零级反应, 可用类似方法处理。

11. 实现化学振荡, 要满足哪些条件。自催化反应的特征是什么, 它和时钟反应有什么关系。

**解:** 要实现化学振荡需要满足如下几个条件:

- (1) 远离平衡, 具有很大的不可逆程度;
- (2) 存在反馈, 即产物能加速反应, 也就是有自催化作用;
- (3) 存在双稳定性, 即在同样条件存在两种可能的稳定状态。

自催化反应的中间产物与反应物相同, 随反应进行, 反应物浓度增加, 使反应不断加速, 它的显著特征是存在诱导期。“时钟反应”就是一种自催化反应, 如碘酸盐与亚硫酸氢盐的反应, 产物  $I^-$  又是反应物, 因而在经历一定诱导期后, 反应速率急速增加。