

## 7D.1 链反应动力学

### 链反应的基本概念

在化学动力学中有一类特殊的反应,只需用热,光或辐射等方法使反应引发,体系就能通过活性组分(通常是自由基或原子)相继发生一系列的连续反应,像链条一样自动地发展下去.

#### Definition 7D.1.1 链反应

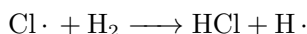
**链反应**(又称**连锁反应**),是指反应的产物或副产物又可作为其他反应的原料,从而使反应反复发生.在化学中,链反应通常在光,热,辐射或引发剂作用下,反应中交替产生活性中间体(如自由原子或自由基),从而使反应一直进行下去.

按照活性物质数量的变化,链反应主要有三个过程.

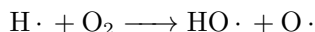
#### Definition 7D.1.2 链反应的过程

在链反应中,产生活性中间体的过程称为**链引发**,活性中间体与反应物分子反复作用生成产物的过程称为**链增长**或**链传递**,活性中间体最后湮灭的过程称为**链终止**.

一般的链增长过程中,一个活性中间体产生一个新的活性中间体.例如 $\text{Cl}\cdot$ 与 $\text{H}_2$ 的反应:



不过,在部分链增长过程中,一个活性中间体也可能产生数个活性中间体.例如 $\text{H}\cdot$ 与 $\text{O}_2$ 的反应:



据此,我们可以按照链增长的性质对链反应进行分类.

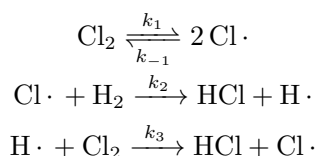
#### Definition 7D.1.3 直链反应与支链反应

一个活性中间体只能产生一个新的活性中间体的反应称为**直链反应**,可以产生两个或多个新的活性中间体的反应称为**支链反应**.

我们将在接下来对这些链反应的速率方程进行详细地讨论.

### 简单直链反应—— $\text{H}_2$ 与卤素单质的自由基反应

对中间体与总反应速率的研究表明, $\text{H}_2$ 与 $\text{X}_2$ (其中 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )在光照或加热下的化合反应的机理是不同的.我们先从最简单的 $\text{H}_2$ 与 $\text{Cl}_2$ 的反应开始. $\text{H}_2$ 与 $\text{Cl}_2$ 通过自由基反应生成 $\text{HCl}$ 的反应机理如下.



由于产物HCl十分稳定,因此忽略后两个反应的逆反应.现在我们来推导该体系的反应速率方程.

### Derivation.

体系中的不稳定中间体为H·与Cl·,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Cl\cdot][H_2] - k_3[H\cdot][Cl_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[Cl\cdot]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - 2k_{-1}[Cl\cdot]^2 - k_2[Cl\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Cl_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[Cl_2] - 2k_{-1}[Cl\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[Cl\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Cl_2]} \quad (4)$$

由(1)可得

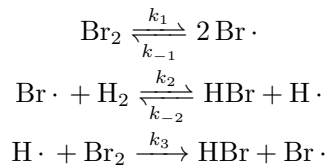
$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Cl_2] = 2k_2[Cl\cdot][H_2] \quad (5)$$

将(4)代入(5)可得

$$\frac{d[HCl]}{dt} = 2k_2[Cl\cdot][H_2] = 2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[H_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

因此反应对H<sub>2</sub>为一级,对Cl<sub>2</sub>为二分之一级.

而H<sub>2</sub>与Br<sub>2</sub>的反应就略微复杂一些.两者通过自由基反应生成HBr的反应机理如下.



由于HBr相对不那么稳定,并且H·的能量很高,因此相比HCl需要额外考虑HBr与H·的反应.

### Derivation.

体系中的不稳定中间体为H·与Br·,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] - k_{-2}[H\cdot][HBr] - k_3[H\cdot][Br_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2k_1[Br_2] - 2k_{-1}[Br\cdot]^2 - k_2[Br\cdot][H_2] + k_{-2}[H\cdot][HBr] + k_3[H\cdot][Br_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[Br_2] - 2k_{-1}[Br\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[Br\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]} \quad (4)$$

将(4)代入(1)可得

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \quad (5)$$

将(4)(5)代入 $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ 可得

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}\cdot] = \frac{2k_2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad (6)$$

令 $k_a = 2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$ ,  $k_b = \frac{k_{-2}}{k_2}$ , 就有

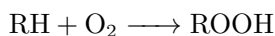
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]} \quad (7)$$

这就是我们在7A.2中给出的速率方程。

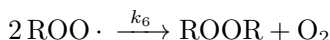
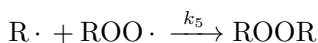
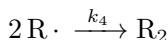
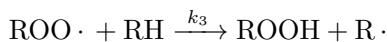
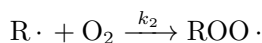
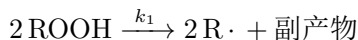
而 $\text{H}_2$ 与 $\text{F}_2$ 或 $\text{I}_2$ 的反应则比较复杂,我们在这里就不叙述了.如果你感兴趣,可以自行查阅相关资料.

## 复杂直链反应——自由基氧化

脂类物质的氧化是油脂保存过程中广泛存在的问题.如果反应物记作 $\text{RH}$ ,那么总反应方程式如下.



产生的过氧化物 $\text{ROOH}$ 可以进一步催化体系中其余 $\text{RH}$ 被 $\text{O}_2$ 氧化.反应的机理如下.



实验表明有近似关系 $4k_4k_6 = k_5^2$ .现在我们来考察这一自催化体系的速率方程(以 $\text{O}_2$ 的消耗速率计).如果同时考虑三种链终止的方式,那么这对我们来说有些复杂,因此我们先从简单的情形入手.

**Case I.**  $\text{O}_2$ 浓度较低.

### Derivation.

这时,体系中主要存在的自由基为 $R\cdot$ ,链终止步骤主要为 $2R\cdot \longrightarrow R_2$ .对体系中的两种自由基 $R\cdot$ 和 $ROO\cdot$ 做稳态近似可得

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_1[ROOH]^2 - k_2[R\cdot][O_2] + k_3[ROO\cdot][RH] - 2k_4[R\cdot]^2 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[ROO\cdot]}{dt} = k_2[R\cdot][O_2] - k_3[ROO\cdot][RH] = 0 \quad (2)$$

(1) - (2)可得

$$2k_1[ROOH]^2 - 2k_4[R\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[R\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[ROOH] \quad (4)$$

于是

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[R\cdot][O_2] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[ROOH][O_2] \quad (5)$$

此时,反应对 $ROOH$ 和 $O_2$ 均为一级.可以看到,反应的速率随着产物 $ROOH$ 的增加而增加,因此随着反应进行,速率会逐渐加快.

### Case II. $O_2$ 浓度较高.

### Derivation.

这时,体系中主要存在的自由基为 $ROO\cdot$ ,链终止步骤主要为 $2ROO\cdot \longrightarrow ROOR + O_2$ .对体系中的两种自由基 $R\cdot$ 和 $ROO\cdot$ 做稳态近似可得

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_1[ROOH]^2 - k_2[R\cdot][O_2] + k_3[ROO\cdot][RH] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[ROO\cdot]}{dt} = k_2[R\cdot][O_2] - k_3[ROO\cdot][RH] - 2k_6[ROO\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$2k_1[ROOH]^2 - 2k_6[ROO\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[ROO\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[ROOH] \quad (4)$$

由(2)亦可得

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[R\cdot][O_2] - k_6[ROO\cdot]^2 = k_3[ROO\cdot][RH] + k_6[ROO\cdot]^2 \quad (5)$$

由于自由基 $\text{ROO}\cdot$ 的浓度很低,链终止的速率远小于链增长的速率,因此可以近似地忽略后一项.于是有

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [\text{ROOH}] [\text{RH}] \quad (6)$$

此时,反应对 $\text{ROOH}$ 和 $\text{RH}$ 均为一级.可以看到,反应的速率同样随着产物 $\text{ROOH}$ 的增加而增加,因此随着反应进行,速率会逐渐加快.

在前面两种情况的推导过程中,我们都由稳态近似得出了一个重要的结论.

### Theorem 7D.1.4 直链反应的性质

一般而言,如果对反应采取稳态近似处理,那么直链反应中链引发和链终止的速率相等.

这是因为我们总是假设体系内所有自由基的浓度随时间变化都不大,因而自由基的总浓度可以近似看作不变.对于直链反应而言,链转移不改变自由基数目,只有链引发和链终止可以改变,因而这两个反应的速率近似相同.

**Case III.** 一般情形.

#### Derivation.

我们仍然对 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = k_4[\text{R}\cdot]^2 + k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] + k_6[\text{ROO}\cdot]^2 \quad (3)$$

这也与7D.1.4的结论符合.

体系内的变量仍然太多,因此我们需要进一步做一些合理的近似.考虑到链引发和链终止的速率应当远小于链转移的速率,于是对于(1)或(2)有

$$k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] \quad (4)$$

即

$$[\text{ROO}\cdot] = \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} [\text{R}\cdot] \quad (5)$$

将(5)代入(3)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left( k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} k_5 + \left( \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (6)$$

我们迫切地希望大括号内也是完全平方式,这样就可以将两边开方以极大地化简.考虑该式的形式,将 $k_5 = 2\sqrt{k_4 k_6}$ 代入(6)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left( k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} 2\sqrt{k_4 k_6} + \left( \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (7)$$

这恰好可以改写为完全平方式,即

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left( \sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6} \right)^2 [\text{R}\cdot]^2 \quad (8)$$

开方后整理可得

$$[\text{R}\cdot] = \frac{\sqrt{k_1}[\text{ROOH}]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (9)$$

于是消耗 $\text{O}_2$ 的速率

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = \frac{\sqrt{k_1}k_2[\text{ROOH}][\text{RH}][\text{O}_2]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (10)$$

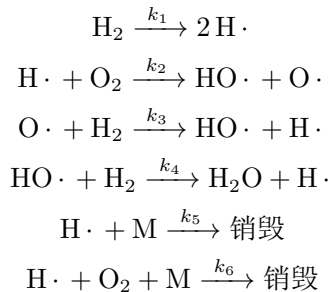
令 $k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$ ,  $\lambda = \frac{k_2}{k_3} \sqrt{\frac{k_4}{k_6}}$ , 就有

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{ROOH}] \frac{[\text{O}_2][\text{RH}]}{[\text{O}_2] + \lambda[\text{RH}]} \quad (11)$$

这也与实验测得的速率方程相符合.

## 支链反应—— $\text{H}_2$ 与 $\text{O}_2$ 的自由基反应

我们知道,一定浓度的 $\text{H}_2$ 与 $\text{O}_2$ 混合后点燃,有时可以稳定地燃烧,有时则会发生剧烈的爆炸.两者的反应通过支链反应进行,其机理可以表述如下.



销毁主要是自由基与撞击器壁M所致.反应中, $\text{O}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 可以作为不稳定中间体,而 $\text{H}\cdot$ 的浓度则随着反应条件不同而有着不同的变化趋势.据此,我们来推导不同条件时反应的速率方程.

### Derivation.

对 $O\cdot$ 和 $HO\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[O\cdot]}{dt} = k_2[H\cdot][O_2] - k_3[O\cdot][H_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[HO\cdot]}{dt} = k_2[H\cdot][O_2] + k_3[O\cdot][H_2] - k_4[HO\cdot][H_2] = 0 \quad (2)$$

于是分别可得

$$[O\cdot] = \frac{k_2[H\cdot][O_2]}{k_3[H_2]} \quad (3)$$

$$[HO\cdot] = \frac{k_2[H\cdot][O_2] + k_3[O\cdot][H_2]}{k_4[H_2]} = \frac{2k_2[H\cdot][O_2]}{k_4[H_2]} \quad (4)$$

于是可以写出 $H\cdot$ 的生成速率,即

$$\begin{aligned} \frac{d[H\cdot]}{dt} &= 2k_1[H_2] - k_2[H\cdot][O_2] + k_3[O\cdot][H_2] + k_4[HO\cdot][H_2] - k_5[H\cdot] - k_6[H\cdot][O_2] \\ &= 2k_1[H_2] + 2k_2[H\cdot][O_2] - k_5[H\cdot] - k_6[H\cdot][O_2] \\ &= 2k_1[H_2] + (2k_2[O_2] - k_5 - k_6[O_2])[H\cdot] \end{aligned} \quad (5)$$

可以看到, $[H\cdot]$ 前的项各有正负.不难理解,正项代表 $H\cdot$ 增多的支链增长反应,负项代表 $H\cdot$ 减少的链终止反应.

令 $v_i = 2k_1[H_2]$ 为链引发速率, $k_b = 2k_2[O_2]$ 为支链化速率常数, $k_t = k_5 + k_6[O_2]$ 为链终止速率常数,则有

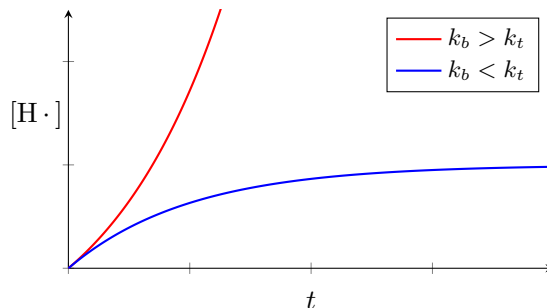
$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = v_i + (k_b - k_t)[H\cdot] \quad (6)$$

在反应的初始阶段, $H_2$ 与 $O_2$ 的浓度变化都不大,可以将 $v_i$ , $k_b$ 和 $k_t$ 都视作常数.对(6)移项积分可得

$$[H\cdot] = \frac{v_i}{k_b - k_t} (e^{(k_b - k_t)t} - 1) \quad (7)$$

这就是反应初期 $[H\cdot]$ 与时间 $t$ 的关系.

显然,上面的(7)式会由于 $k_b - k_t$ 的大小显现出不同的关系.我们将图像绘制如下.



可以看到,当 $k_b > k_t$ 时, $\text{H}\cdot$ 的浓度随时间指数增长,反应将在很短的时间发生,最终表现为爆炸.当 $k_b < k_t$ 时, $\text{H}\cdot$ 的浓度随着时间增长趋于平稳,反应的速率为一常数,最终表现为稳定燃烧.