

7D 反应机理示例

在这一节中,我们将综合运用你的数学与化学知识来推导各种反应的速率方程,并加深你对7C中学习的理论知识的印象与实用的技巧.

7D.1 链反应

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

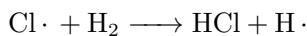
链反应(又称**连锁反应**),是指反应的产物或副产物又可作为其他反应的原料,从而使反应反复发生.在化学中,链反应通常在光,热,辐射或引发剂作用下,反应中交替产生活性中间体(如自由原子或自由基),从而使反应一直进行下去.

按照活性物质数量的变化,链反应主要有三个过程.

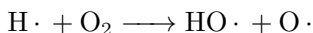
Definition 7D.1.2 链反应的过程

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 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 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**.

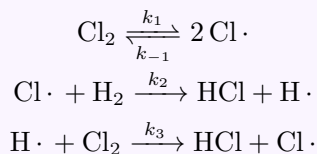
我们将在接下来对这些链反应的速率方程进行详细地讨论.

直链反应—— H_2 与卤素单质的自由基反应

对中间体的研究表明, H_2 与 X_2 (其中 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)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 H_2 与 Cl_2 的反应开始.

Derivation.

H₂与Cl₂通过自由基反应生成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.

体系中的不稳定中间体为H·与Cl·,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl}\cdot]^2 - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{Cl}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2] \quad (4)$$

由(1)可得

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] = 2k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] \quad (5)$$

将(4)代入(5)可得

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] = 2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

因此反应对H₂为一级,对Cl₂为二分之一级.