化学反应速率的定义

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$

反应进度 ξ， $d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d}$

反应速率 $v = \frac{d\xi}{dt} / V = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$

微分动力学方程

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$

一般通式 $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}[D]^{\delta}$

α、β、γ、δ 分别对应 A.B、C.D 的反应级数

求和为总反应级数

特别的，基元反应 $v = k[A][B]$，$\alpha = \beta = 1$，$\gamma = \delta = 0$

积分动力学方程

一级反应 $A \xrightarrow{k} P$

$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ $\qquad \frac{d[A]}{[A]} = -k\,dt$

$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k\,dt$ $\qquad \ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$

$\therefore \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

$[A] = [A]_0 e^{\wedge}(-kt)$

$[P] = [A]_0 - [A] = [A]_0(1 - e^{\wedge}(-kt))$

常例 $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ $\qquad HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$

$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ $\qquad {}^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$

分子重排(顺→反) $\qquad$ 能级辐射过程 $A^* \rightarrow A +$ 光子

半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$，即 $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ 的时间

$e^{-kt} = \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{2}$　　$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$　与$[A]_0$无关

零级反应　$A \rightarrow P$

$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$　　半衰期$t_{\frac{1}{2}}$　　$\frac{1}{2}[A]_0 = [A]_0 - kt_{\frac{1}{2}}$

$d[A] = -k\,dt$　　$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$

$[A] = [A_0] - kt$　　$[P] = [A]_0 - [A] = kt$

举例：表面催化时，当催化剂表面活性位点有限，当反应物浓度超过一定值后，催化剂的活性位点将达到吸附饱和，速率将不再随反应物浓度增加而改变

二级反应　$A + B \xrightarrow{k} P$

举例：半导体中 电子－空穴复合过程

激发态分子－激发态分子 湮灭过程

若$[A]_0 = [B]_0$，$[P]_0 = 0$

$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$　　半衰期$t_{\frac{1}{2}}$

$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -k\,dt$　　$\frac{1}{[A]_0} - \frac{2}{[A]_0} = -kt_{\frac{1}{2}}$

$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$

$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -kt$

$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

$\therefore [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$

$[P] = [A]_0 - [A] = \frac{kt[A]_0^2}{1 + kt[A]_0}$

假一级反应

蔗糖水解　$C_{12}H_{22}O_{11}$（蔗糖）$+ H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6$（果糖）$+ C_6H_{12}O_6$（葡萄糖）

$v = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$　表现为一级反应

$k = k\cdot[H_2O]^6[H^+]$ 实际为8级反应

而 $[H_2O]$ 和 $[H^+]$ 基本不变，归入常数项，使表观级数下降

实验观测手段

动力学观测三原则：高时间分辨率（检测手段的时间分辨率比 $t_{\frac{1}{2}}$ 小一个量级）

零扰动性（非接触性，不需取样的方法为理想）

高化学分辨率（在复杂且变化着的反应条件下能准确给出目标的浓度）

光谱法

朗伯-比尔定律：$\underset{\text{吸光度}}{A} = -\lg\frac{I}{I_0} = \underset{\text{吸光系数}}{\varepsilon}\,\underset{\text{光程长}}{d}\,\underset{\text{组分i浓度}}{[i]}$

$I \propto$ 发射光子数 $n_{h\nu}$

$i + h\nu \rightarrow i^*$

$$-\frac{d\left(\frac{n_{h\nu}}{N_A\cdot\Delta V}\right)}{dt} = k\left(\frac{n_{h\nu}}{N_A\Delta V}\right)\cdot[i]$$

$$\int_{I_0}^{I}\frac{dI}{I} = \int_0^t -k[i]\,dt$$

$$\ln\frac{I}{I_0} = -k[i]\,t$$

t 为光穿过样品池所用时间

$$t = \frac{d}{c/\underset{\text{折射率}}{n_{\text{溶液}}}} = \frac{n_{\text{溶液}}\,d}{c}$$

$$A = -\lg\frac{I}{I_0} = k[i]\cdot\frac{n_{\text{溶液}}\,d}{c}\cdot\lg e$$

$$= \underbrace{\boxed{k\,\frac{n_{\text{溶液}}}{c}\cdot\lg e}}_{=\,\varepsilon}\cdot d\cdot[i]$$

初始浓度法

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Ea：表观活化能　　α、β：反应级数　　A：前置因子

$$\ln v = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \alpha \ln[A] + \beta \ln[B]$$

测定不同 $[A]_0$ 下 $t=0$ 时的 v，以 $\ln v$ 对 $\ln[A]_0$ 作图，斜率为 α

化学平衡时间参数

一级正逆反应对　$A \underset{k_{\text{逆}}}{\overset{k_{\text{正}}}{\rightleftharpoons}} B$

$t=0$ 时　$[A]=[A]_0$　　$[B]=0$

$t=t$ 时　$[A]=[A]$　　$[B]=[A]_0-[A]$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{正}}[A] + k_{\text{逆}}[B] = -k_{\text{正}}[A] + k_{\text{逆}}([A]_0-[A])$$

$$= -(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})[A] + k_{\text{逆}}[A]_0$$

$$(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})[A] + \frac{d[A]}{dt} = k_{\text{逆}}[A]_0$$

$$[A]\cdot e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}\cdot(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}) + e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{逆}}[A]_0 e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}$$

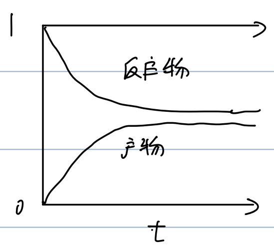
$$\frac{d\left([A]\cdot e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}\right)}{dt} = k_{\text{逆}}[A]_0 e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}$$

$$\int_{[A]_0,0}^{[A],t} d\left([A]e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}\right) = \int_0^t k_{\text{逆}}[A]_0 e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}\,dt$$

$$[A]e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t} - [A]_0 = k_{\text{逆}}[A]_0\cdot\frac{1}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}\left(e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}\right)\Big|_0^t$$

$$= k_{\text{逆}}[A]_0\cdot\frac{1}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}\cdot\left(e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}-1\right)$$

$$e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}[A] = [A]_0 + \frac{k_{\text{逆}}}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}\cdot[A]_0\cdot e^{(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t} - \frac{k_{\text{逆}}}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}[A]_0$$



$$[A] = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}e^{-(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t} + \frac{k_{\text{逆}}}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}[A]_0$$

$$[B] = [A]_0-[A] = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}[A]_0\left(1-e^{-(k_{\text{正}}+k_{\text{逆}})t}\right)$$

浓度渐近线

$$[A]_{\text{渐近线}} = \frac{k_{\text{逆}}}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}[A]_0 \qquad \frac{[B]_{\text{渐近线}}}{[A]_{\text{渐近线}}} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = K_{\text{平衡}}$$

$$[B]_{\text{渐近线}} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{正}}+k_{\text{逆}}}[A]_0$$

化学平衡时间常数

定义：$\tau_{平衡}$ 为产物浓度从0达到平衡浓度一半所需的时间

若反应物初始浓度 = 标准态浓度，则为 $\tau^{0}_{平衡}$

衡量反应达到平衡的宏观时间/快慢量度

一级正逆反应对的 $\tau_{平衡}$

$$\frac{1}{2}\times\frac{k_正}{k_正+k_逆}[A]_0=\frac{k_正}{k_正+k_逆}[A]_0\left(1-e^{-(k_正+k_逆)t}\right)$$

$$\tau_{平衡}=\frac{\ln 2}{k_正+k_逆}$$ 与 $[A]_0$ 无关，即 $\tau_{平衡}=\tau^{0}_{平衡}$

复杂动力学方程求解

多步（连续）反应

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 初始条件 $[A]_0$ $[B]_0=[C_0]=0$

$$\frac{d[A]}{dt}=-k_1[A] \qquad [A]=[A]_0 e^{-k_1t}$$

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]-k_2[B]=-k_2[B]+k_1\cdot[A]_0 e^{-k_1t}$$

$$[B]=\frac{k_1}{k_2-k_1}[A]_0\left(e^{\wedge}(-k_1t)-e^{\wedge}(-k_2t)\right) \qquad (k_1\neq k_2)$$

$$[C]=[A]_0-[A]-[B]$$

i $k_1 >> k_2$

A没有存在感，很快消耗完

$B \xrightarrow{k_2} C$

k_2 为决速步骤

ii $k_1 << k_2$

B没有存在感

$A \xrightarrow{k_1} C$

k_1 为决速步骤

决速步近似

$$1 \xrightarrow{k_1} 2 \xrightarrow{k_2} 3 \xrightarrow{k_3} \cdots \xrightarrow{k_{i-1}} i \xrightarrow{k_i} i+1 \rightarrow \cdots \xrightarrow{k_{n-1}} n$$

当 $k_i \ll k_{j\neq i}$，第i个步骤为决速步，

则整个反应速率 $\frac{d[n]}{dt} = k_i[1]$　　$1 \xrightarrow{k_i} n$

$$[n] = [1]_0(1-e^{-k_i t})$$

前平衡近似

$$A \underset{k_逆}{\overset{k_正}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} C$$

一级反应对 $\tau_半 = \frac{\ln 2}{k_正 + k_逆}$

$t=0$　　$[A]_0$　　0　　0

若 $k_正 + k_逆 \gg k_2$

则称 k_2 为决速步，A, B处于平衡

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_正}{k_逆}$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] = [A]_0 - [A] - \frac{k_正}{k_逆}[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -\left(1+\frac{k_正}{k_逆}\right)\frac{d[A]}{dt} \quad ①$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \cdot \frac{k_正}{k_逆} \cdot [A] \quad ②$$

联立，得　$k_2 \cdot \frac{k_正}{k_逆} \cdot [A] = -\frac{k_正 + k_逆}{k_逆}\frac{d[A]}{dt}$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -\frac{k_2 k_正}{k_正 + k_逆} dt$$

$$[A] = [A]_0 e^{\wedge}\left(-\frac{k_2 k_正}{k_正 + k_逆} t\right), \quad [B] = \frac{k_正}{k_逆}[A],$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - \frac{k_正}{k_逆}[A] = [A]_0\left\{1 - \frac{k_正 + k_逆}{k_逆} e^{\wedge}\left(-\frac{k_2 k_正}{k_正 + k_逆} t\right)\right\}$$

中间产物稳态近似

$$A + B \xrightarrow{k_1} C \xrightarrow{k_2} D$$

$t=0$　　$[A]_0 = [B]_0$　　0　　0

若 $k_2 >> k_1$，则 C 不会积累，k_1 为决速步

对中间过程，作稳态近似

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] = 0$$

$\because [A]=[B]$ $\therefore$ $k_1[A]^2 = k_2[C]$，$[C] = \frac{k_1}{k_2}[A]^2$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+k_1t[A]_0}, \quad [C] = \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{[A]_0}{1+k_1t[A]_0}\right)^2$$

$$[D] = [A]_0 - [A] - [C]$$

$$= [A]_0 - \frac{[A]_0}{1+k_1t[A]_0} - \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{[A]_0}{1+k_1t[A]_0}\right)^2$$

再看反应 $A \underset{k_逆}{\overset{k_正}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} C$

$t=0$ $[A]_0$ 0 0

$$\frac{d[B]}{dt} = k_正[A] - (k_逆 + k_2)[B]$$

i $k_正 + k_逆 >> k_2$ ii $k_逆 + k_2 >> k_正$

前平衡近似 稳态近似