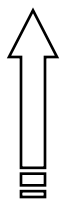
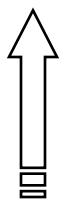


第十一章

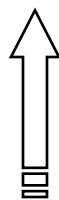
积分法



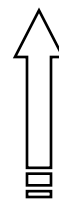
微分法



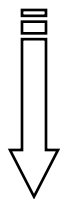
半衰期法



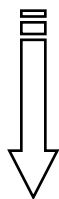
孤立法



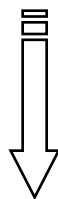
化学动力学基础 (一)



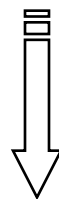
一级反应



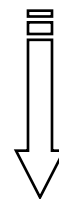
对峙反应



平行反应



连续反应



链反应

第十一章 化学动力学基础(一)

§ 11.1 化学动力学的任务和目的

§ 11.2 化学反应速率的表示法

§ 11.3 化学反应的速率方程

§ 11.4 具有简单级数的反应

§ 11.5 几种典型的复杂反应

* § 11.6 基元反应的微观可逆性原理

§ 11.7 温度对反应速率的影响

* § 11.8 关于活化能

§ 11.9 链反应

* § 11.10 拟定反应历程的一般方法

§ 11.1 化学动力学的任务和目的

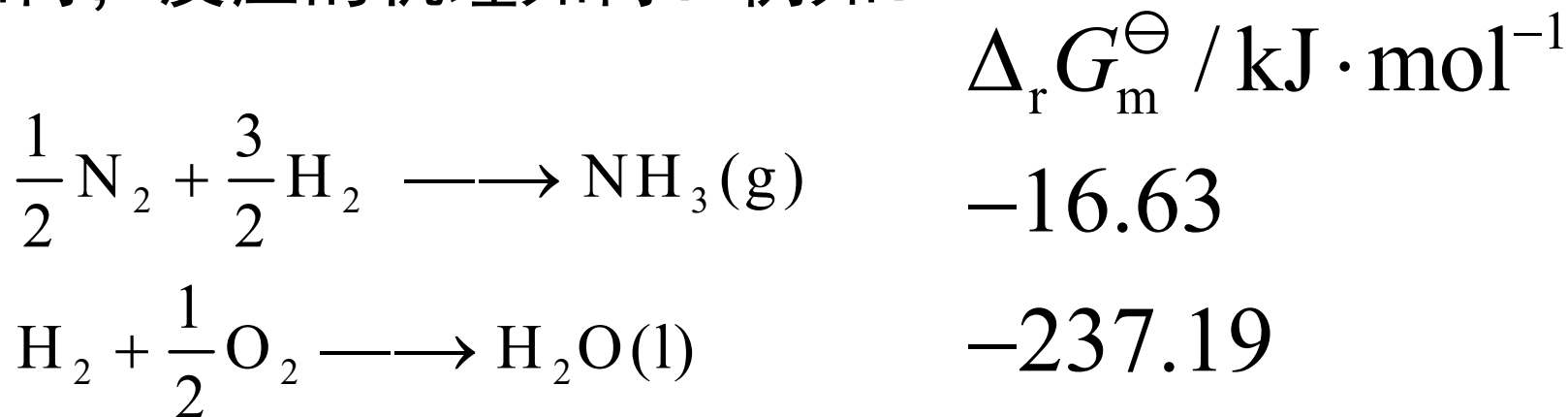
将化学反应应用于生产实践—两个方面问题

1. 研究化学反应进行的方向和最大限度以及外界条件对平衡的影响。----**化学热力学**（可能性）
2. 知道反应进行的速率和反应的历程(机理)----**化学动力学**（现实性）

§ 11.1 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，反应的速率如何，反应的机理如何？例如：



热力学只能判断这两个反应都能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。

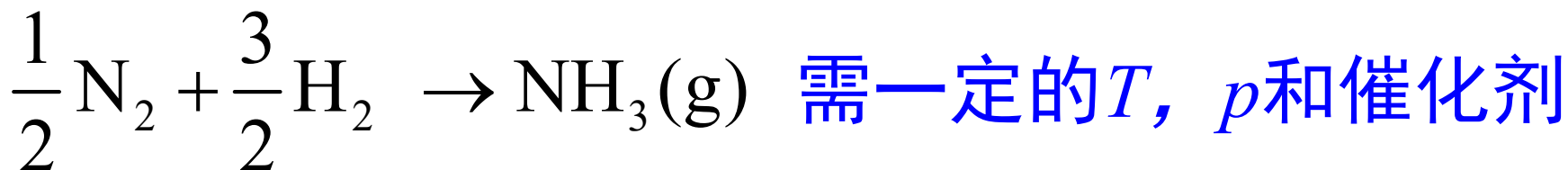
§ 11.1 化学动力学的任务和目的

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：



化学动力学的基本任务

1. 了解反应的速率

2. 研究反应的历程

化学动力学发展简史

- 19世纪后半叶，**宏观反应动力学**阶段。主要成就是**质量作用定律**和**Arrhenius公式的确立**，提出了**活化能**的概念。
- 20世纪前叶，宏观反应动力学向微观反应动力学过渡阶段
- 20世纪50年代，**微观反应动力学**阶段。对反应速率从理论上进行了探讨，提出了碰撞理论和过渡态理论，建立了势能面。发现了链反应，从总包反应向基元反应过渡。由于分子束和激光技术的发展，开创了分子反应动态学。

化学动力学发展简史

- 近百年以来，由于实验方法和检测手段的日新月异，如磁共振技术、闪光光解技术等，使化学动力学发展极快

1950年左右，测时间分辨率小于 10^{-3}s

1970年左右，测时间分辨率到了 10^{-6}s

1980年左右，测时间分辨率到了 10^{-12}s

2000年左右，测时间分辨率到了 10^{-15}s

- 动力学理论尚不够完善，还需继续努力

§ 11.2 化学反应速率的表示法

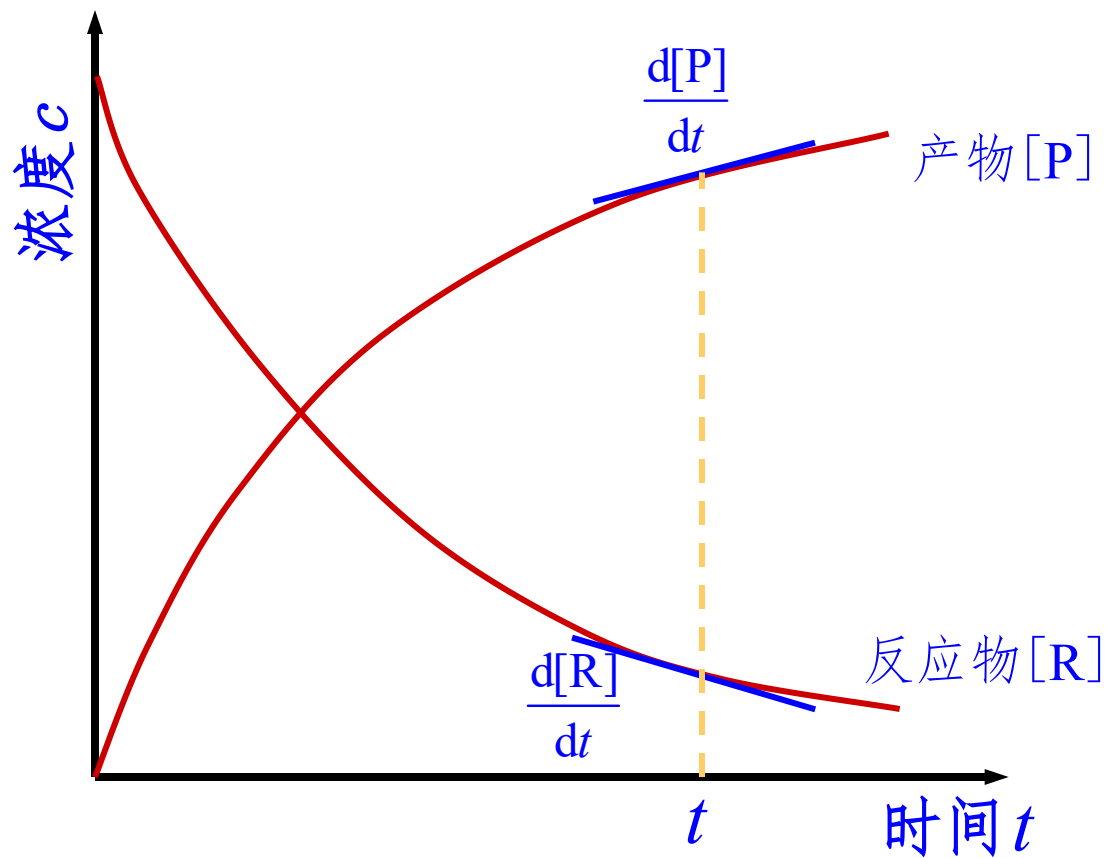
速度 velocity 是矢量，有方向性。

速率 rate 是标量，无方向性，都是正值。

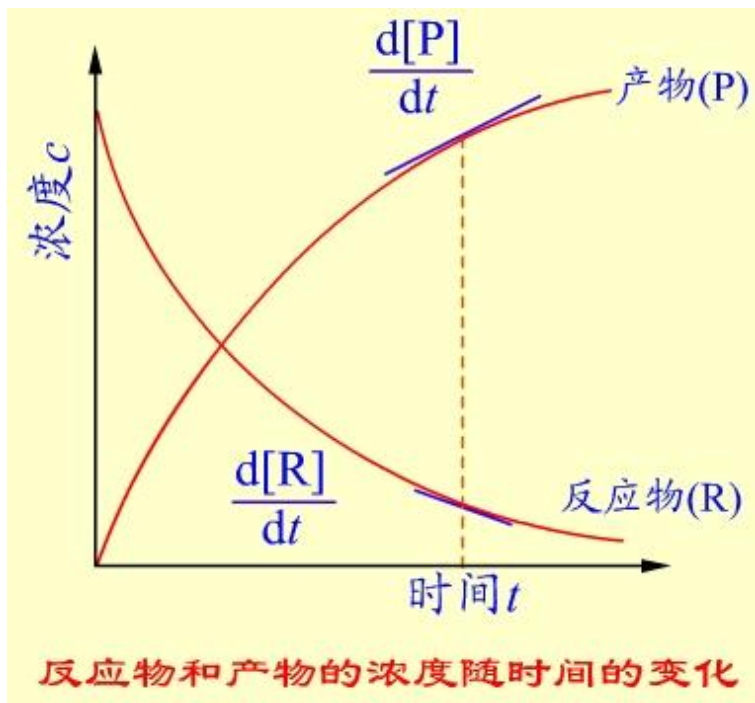
例如: $\text{R} \longrightarrow \text{P}$

速率 $-\frac{d[\text{R}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} > 0$

瞬时速率



反应物和产物的浓度随时间的变化



$$r_{\text{R}} = -\frac{d[\text{R}]}{dt}$$

$$r_{\text{p}} = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

在浓度随时间变化的图上，在时间 t 时，作交点的切线，就得到 t 时刻的瞬时速率。

显然，反应刚开始，速率大，然后不断减小，体现了反应速率变化的实际情况。

反应进度 (extent of reaction)

设反应为: $\alpha R \longrightarrow \beta P$

$$t = 0 \quad n_R(0) \quad n_P(0)$$

$$t = t \quad n_R(t) \quad n_P(t)$$

$$\Delta \xi = \frac{n_R(t) - n_R(0)}{-\alpha} = \frac{n_P(t) - n_P(0)}{\beta}$$

转化速率 (rate of conversion)

对某化学反应的计量方程为：

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad \text{已知} \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

转化速率的定义为：

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

反应速率 (rate of reaction)

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义为：

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \left(\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \right)$$

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

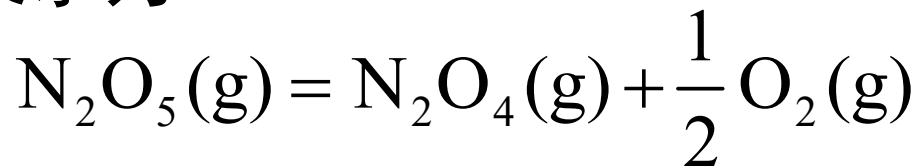
当反应为： $\alpha R \longrightarrow \beta P$

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc_R}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{dc_P}{dt} \quad r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[P]}{dt}$$

对任何反应： $eE + fF = gG + hH$

$$r = -\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$
$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt}$$

对于气相反应，由于压力容易测定，所以速率也可以表示为：



$$r = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

$$r' = -\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dt} = 2 \frac{dp_{\text{O}_2}}{dt}$$

r' 的单位是 压力·时间⁻¹

对于理想气体 $p_B = c_B RT$ $r' = r(RT)$

对于多相催化反应，反应速率可定义为

$$r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{Q} \frac{d\xi}{dt}$$

若催化剂用量 Q 改用质量表示，则

$$r_m = \frac{1}{m} \frac{d\xi}{dt}$$

若催化剂用量 Q 改用堆体积表示

$$r_V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

若催化剂用量 Q 改用表面积表示

$$r_A = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}$$

r_A 称为表面反应速率，单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

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。

(2) 物理方法

用各种方法测定与浓度有关的物理性质(旋光、折射率、电导率、电动势、介电常数、黏度和进行比色等), 或用现代谱仪(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。

测定反应的初速率, 这时干扰少, 对研究反应动力学很有用

对于一些快速反应, 要用特殊的测试方法

§ 11.3 化学反应的速率方程

何谓速率方程？

速率方程又称动力学方程。它表明了反应速率与浓度等参数之间的关系或浓度等参数与时间的关系。速率方程可表示为微分式或积分式。

速率方程必须由实验来确定

$$r = dx / dt$$

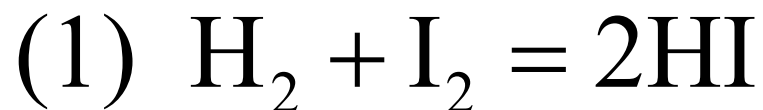
例如：

$$r = k[A]$$

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

基元反应和非基元反应

化学反应的计量式，只反映了参与反应的物质之间量的关系，如：



这三个化学反应的计量式相似，但反应历程却大不相同。

它们只反映了反应的总结果，称为**总包反应**

基元反应和非基元反应

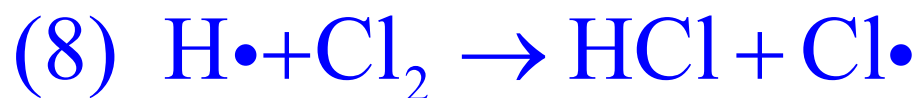
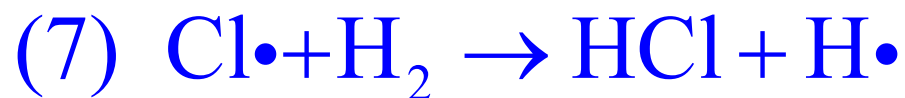
(1) $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 的反应历程为



式中M是指反应器的器壁，或是不参与反应只起传递能量作用的第三物种。

基元反应和非基元反应

(2) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ 的反应历程为

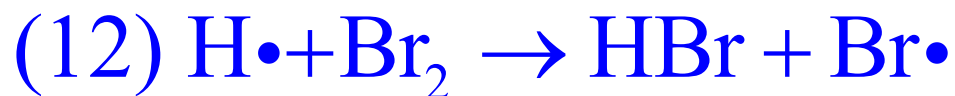
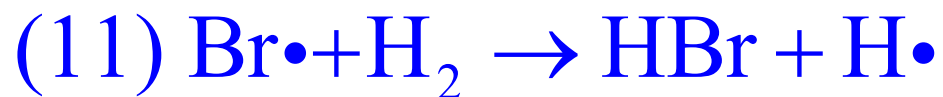


... ..



基元反应和非基元反应

(3) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ 的反应历程为



基元反应和非基元反应

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，在一次化学行为中就能转化为生成物分子，这种反应称为基元反应。

例如上述反应历程中，(4)-(14)的反应都是基元反应。

如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结果，那这种反应称为总包反应或总反应，是非基元反应。

反应机理 (reaction mechanism)

反应机理又称为**反应历程**。在总反应中，连续或同时发生的所有基元反应称为反应机理，在有些情况下，反应机理还要给出所经历的每一步的立体化学结构图。

同一反应在不同的条件下，可有不同的反应机理。了解反应机理可以**掌握反应的内在规律**，从而更好的驾驭反应。

质量作用定律 (law of mass action)

基元反应的速率与反应物浓度（含有相应的指数）的乘积成正比。浓度的指数就是基元反应方程中各反应物的计量系数。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)	$2\text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	$k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}]$

反应的级数、反应分子数和反应的速率常数

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。

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

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

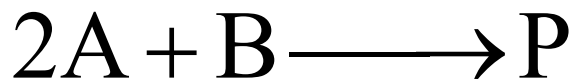
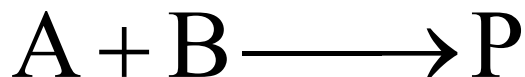
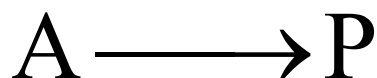
无简单级数

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

反应分子数属于微观范畴，通常与反应的级数一致，但有时单分子反应也可能表现为二级反应

基元反应



反应分子数

单分子反应

双分子反应

三分子反应

反应速率常数

速率方程中的比例系数 k 称为反应的速率常数，又称为速率系数。

它的物理意义是：当反应物的浓度均为单位浓度时， k 相当于反应速率

它的数值与反应物的浓度无关。在催化剂等其他条件确定时， k 的数值仅是温度的函数。

k 的单位随着反应级数的不同而不同。

k 的数值直接反映了反应速率的快慢，是确定反应历程、设计合理的反应器等的重要依据。

§ 11.4 具有简单级数的反应

一级反应

二级反应

三级反应

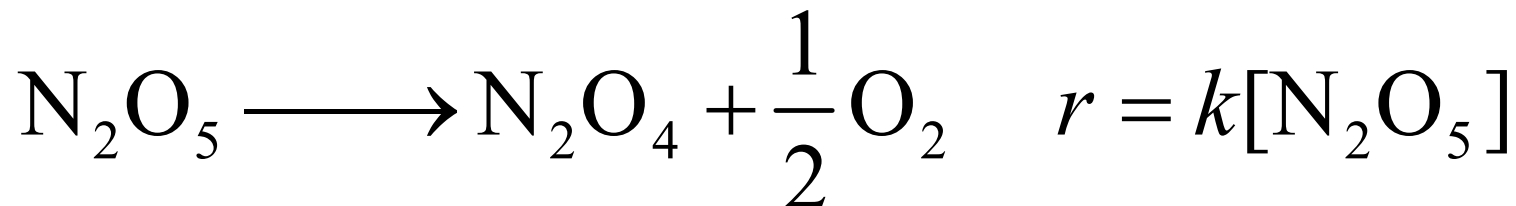
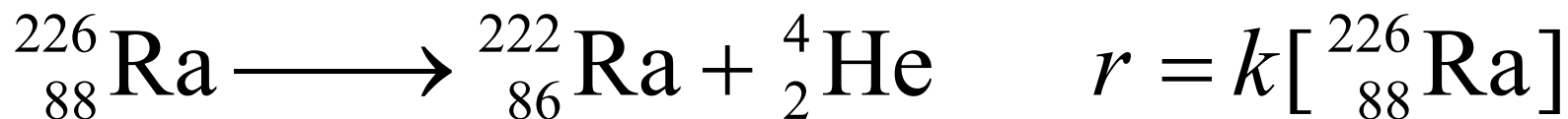
零级反应和准级反应

反应级数的测定法

一级反应 (first order reaction)

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、五氧化二氮的分解等。



设有某一级反应：



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

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

速率方程的微分式为：

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

或

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

对微分式进行不定积分

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

$$\int \frac{dx}{(a - x)} = \int k_1 dt \qquad \ln(a - x) = -k_1 t + \text{常数}$$

$\ln(a - x) \sim t$ 呈线性关系

对微分式进行定积分

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

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad (a - x) = a^{-k_1 t}$$

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

将上式改写为 $(a-x) = a^{-k_1 t}$

$$(a-x) \rightarrow 0$$

说明一级反应需无限长的时间才能完成

令: $y = \frac{x}{a}$

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

当 $y = \frac{1}{2}$ 时

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

一级反应的半衰期与反应物起始浓度无关，是一个常数。

一级反应的特点

1. 速率常数 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 $t_{1/2}$ 是一个与反应物起始浓度无关的常数
$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$
3. $\ln(a - x)$ 与 时间 t 呈线性关系。

引伸的特点

(1) 所有分数衰期都是与起始物浓度无关的常数。

$$(2) \quad t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 2 : 3$$

$$(3) \quad \frac{a - x}{a} = e^{-k_1 t}$$

反应间隔 t 相同, $\frac{a - x}{a}$ 有定值₃₆

例 1 某金属钚的同位素进行 β 放射，14 d 后，同位素活性下降了6.85%。试求该同位素的：

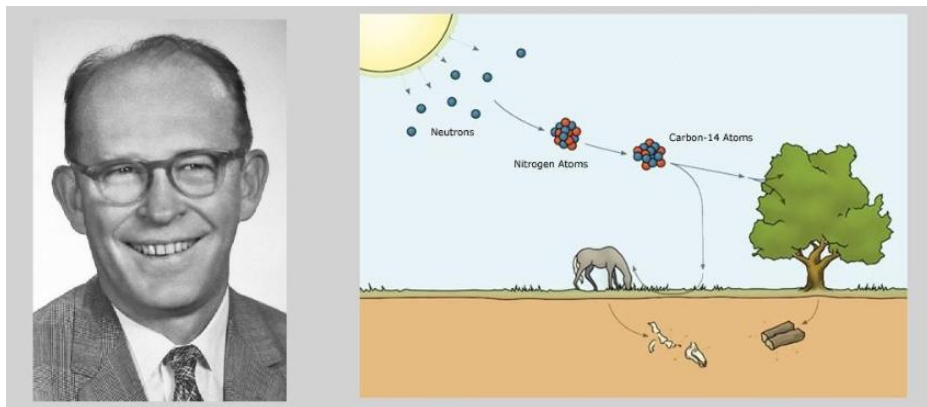
(1) 蜕变常数，(2) 半衰期，(3) 分解掉90%所需时间
解：

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

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

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

拓展



太阳有很多中子流抵达地球表面，而恰恰有很多氮元素会接受这样的轰击。形成的C-14最终在空气中形成二氧化碳（CO₂），进入植物，再通过动物消化，最终C-14遍及所有自然生成的碳基生物中。

Willard Frank Libby 威拉德·弗兰克·利比（1908年12月17日-1980年9月8日），美国物理化学家和放射化学专家，芝加哥大学教授。他最著名的贡献是发明了放射性碳十四（C14）测定年代的方法，这一技术在考古学中得到了极其重要的应用，并因此获得了1960年诺贝尔化学奖。

Libby在1947年创立了放射性碳十四测定年代的方法。这种方法利用碳十四的放射性衰变来测定含碳物质（如木材、骨头等）的年代。碳十四是一种放射性同位素，其半衰期约为5730年，这使得它成为测定短至几千年内事件的有效工具。通过测量样品中碳十四与碳十二的比例，可以计算出样品的年代。

Libby的这项发明极大地推动了考古学、地理学和地球物理学的发展，使得研究人员能够更准确地确定古代文物和遗迹的年代。此外，他还将放射性同位素氚应用于地球物理和水文学研究。

练习

在 313 K 时, N_2O_5 在 CCl_4 溶剂中进行分解, 反应为一级反应, 初速率 $r_0 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 1 h 后速率 $r = 3.26 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试求: (1) 反应的速率常数 k (313 K) (2) 313 K 时的半衰期 (3) 初始浓度 c_0

解: (1) $\because r = kc$

$$r_0 = kc_0$$

$$\therefore \frac{r_0}{r} = \frac{c_0}{c}$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} \ln \frac{r_0}{r} = \frac{1}{3600} \ln \frac{10}{3.26} = 3.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$(2) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{3.11 \times 10^{-4}} = 2.23 \times 10^3 \text{ s}$$

$$(3) \quad \because r_0 = kc_0$$

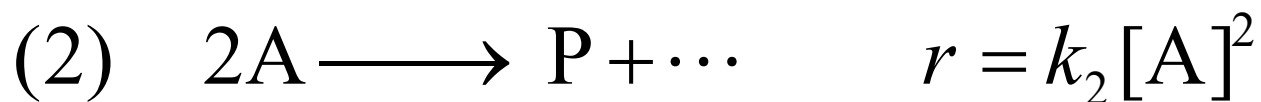
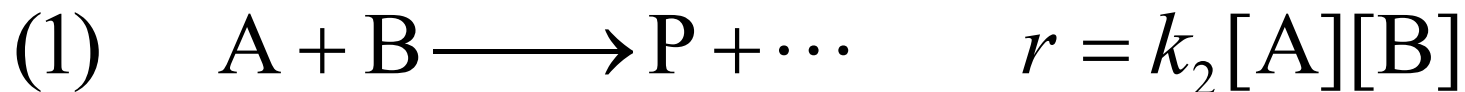
$$\therefore c_0 = \frac{r_0}{k} = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{3.11 \times 10^{-4}} = 0.032 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

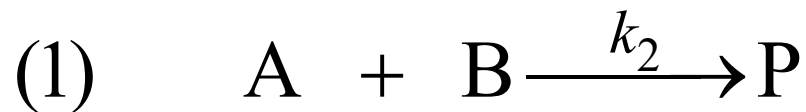
二级反应 (second order reaction)

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，碘化氢和甲醛的热分解反应等。

例如，有基元反应：





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

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

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

$$(1) \quad \text{当 } a = b \text{ 时} \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2$$

对微分式进行不定积分

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

$$\frac{1}{a - x} \sim t \quad \text{呈线性关系}$$

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

对微分式进行定积分：

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

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

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

令： $y = \frac{x}{a}$

$$\frac{y}{1-y} = k_2 a t$$

$$y = \frac{1}{2}$$

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

二级反应 ($a=b$) 的特点

1. 速率常数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{-1} [\text{时间}]^{-1}$

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。

引伸的特点：

对 $a=b$ 的二级反应, $t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 3 : 7$

(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：

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

因为 $a \neq b$ 没有统一的半衰期表示式



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

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

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

进行定积分，得：

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

$$\frac{x}{a(a - 2x)} = k_2 t \quad \text{当 } x = \frac{1}{4}a \text{ 时，为半衰期，代入 } \frac{x}{a(a - 2x)} = k_2 t$$

$$\text{得 } t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k_2 a}$$

二级反应中，速率常数用浓度表示或用压力表示，两者的数值不等

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

设为理想气体

$$[A] = \frac{p_A}{RT} \quad d[A] = \frac{1}{RT} dp_A$$

代入速率方程，得

$$-\frac{1}{2RT} \frac{dp_A}{dt} = k_2 \left(\frac{p_A}{RT} \right)^2$$

$$-\frac{1}{2} \frac{dp_A}{dt} = \frac{k_2}{RT} p_A^2 = k_p p_A^2 \quad \frac{k_2}{RT} = k_p$$

例 2 25°C时，乙酸乙酯与 NaOH 的皂化作用，反应的速率常数为 $6.36 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，若起始时酯和碱的浓度均为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求 10 min 后酯的水解百分数。

解：

根据速率常数的单位可知是二级反应

$$\therefore k_2 = \frac{1}{t} \frac{a}{a(a-x)} = \frac{1}{10} \times \frac{0.02}{0.02(0.02-x)} = 6.36$$

$$\therefore x = 0.0112 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$y = \frac{x}{a} = \frac{0.0112}{0.02} = 56\%$$

练习

298 K时, NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 皂化作用的速率常数 k_2 与 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 皂化作用的速率常数 k 的关系为 $k_2 = 2.8 k$ 。试问在相同的实验条件下, 当有90%的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 被分解时, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的分解百分数为多少?(设碱与酯的浓度均相等)

解:

$$\therefore \frac{y}{1-y} = kat$$

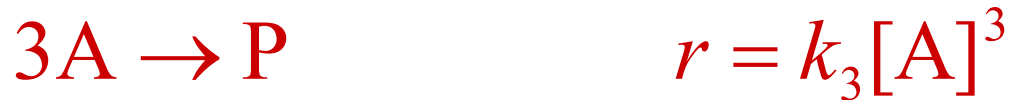
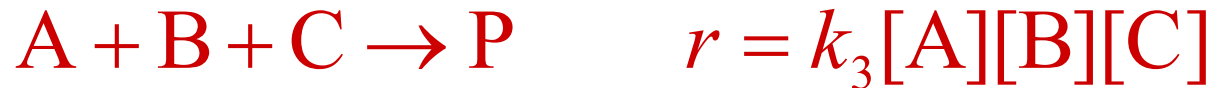
$$k = \frac{1}{at} \times \frac{y}{1-y}$$

$$\therefore \frac{k_2}{k} = \frac{\frac{1}{at} \times \frac{y_2}{1-y_2}}{\frac{1}{at} \times \frac{y}{1-y}} = \frac{\frac{y_2}{1-y_2}}{\frac{y}{1-y}} = \frac{\frac{0.9}{1-0.9}}{\frac{y}{1-y}} = \frac{9}{\frac{y}{1-y}} = 2.8$$

$$\therefore y = 76\%$$

三级反应(third order reaction)

反应速率方程中，浓度项的指数和等于3 的反应称为三级反应。三级反应数量较少，可能的基元反应的类型有：





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

$$t = t \quad (a-x)(b-x)(c-x) \quad x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x)$$

$$= k_3(a-x)^3 \quad (a=b=c)$$

不定积分式：

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \int k_3 dt$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \text{常数}$$

$$\frac{1}{(a-x)^2} \sim t \quad \text{呈线性关系}$$

定积分式：

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 dt$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = k_3 t$$

$$\text{令： } y = \frac{x}{a} \quad \frac{y(2-y)}{(1-y)^2} = 2k_3 a^2 t$$

$$y = \frac{1}{2} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

三级反应($a=b=c$)的特点

1. 速率常数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{-2}[\text{时间}]^{-1}$

2. 半衰期 $t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2}$

3. $\frac{1}{(a-x)^2}$ 与 t 呈线性关系

引伸的特点有：

$t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 5 : 21$

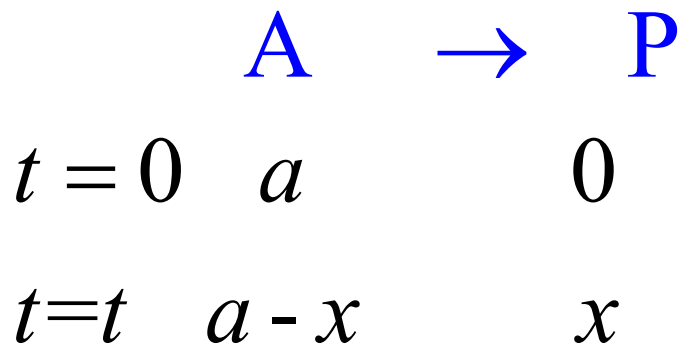
零级反应和准级反应

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



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

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

$$x = k_0 t$$

$$y = \frac{x}{a}$$

$$y = \frac{1}{2}$$

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

零级反应的特点

1. 速率常数 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

准级反应 (pseudo order reaction)

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，可并入速率常数项，这时反应总级数可相应下降，下降后的级数称为准级反应。例如：

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

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

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

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

n 级反应(n th order reaction)

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。



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

	nA	\rightarrow	P
$t=0$	a		0
$t=t$	$a-x$		x

(1) 速率的微分式:

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

(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：

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

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

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

n 级反应的特点

1. 速率常数 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：
$$t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$$

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，有的公式在数学上不成立。

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：

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

如果所得图为一直线，则反应为相应的级数。

积分法适用于具有简单级数的反应。

微分法确定反应级数



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

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

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

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

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

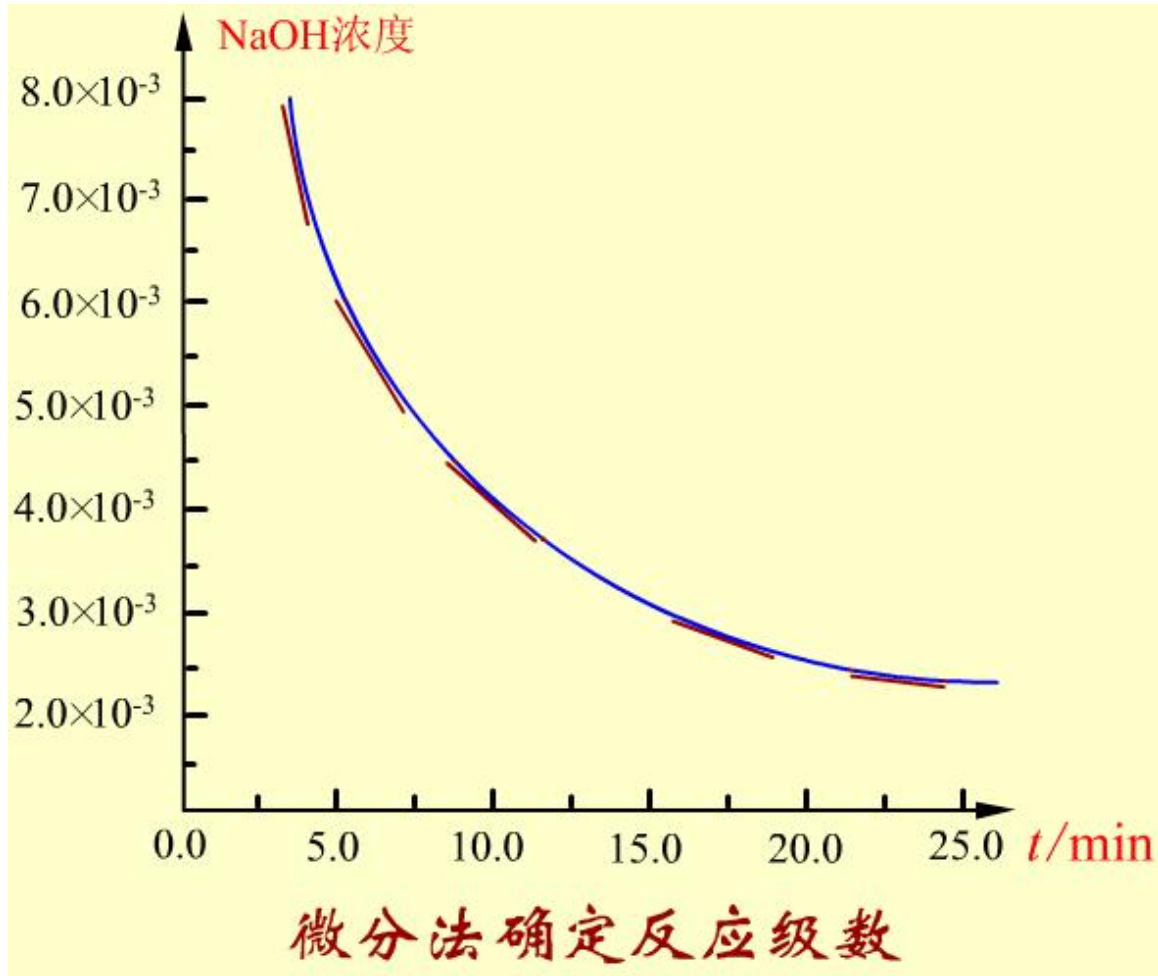
从直线斜率求出 n 值。

具体作法：

- 根据实验数据，作 $c_A \sim t$ 的动力学曲线
- 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



$$\text{求} \left(-\frac{dc_A}{dt} \right)$$

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：

半衰期法确定反应级数

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

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

以 $\lg t_{1/2} \sim \lg a$ 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，相当于取了多个实验的平均值，结果更加准确。

半衰期法适用于除一级反应外的整数级数或分数级数反应。

改变反应物数量比例的方法

这种方法类似于准级数法, 能使问题简化, 一般用于较复杂的反应。

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

1. 使 $[A] \gg [B]$ $r = k'[B]^{\beta}$ 先确定 β 值

2. 使 $[B] \gg [A]$ $r = k''[A]^{\alpha}$ 再确定 α 值

§ 11.5 几种典型的复杂反应

对峙反应

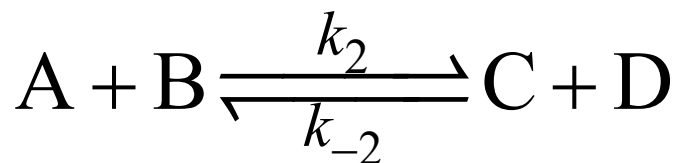
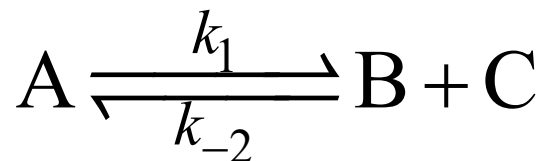
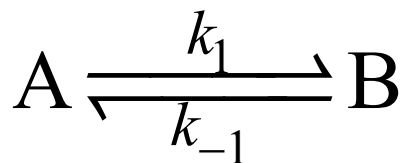
平行反应

连续反应

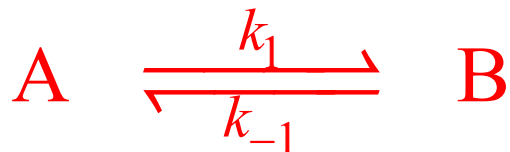
对峙反应 (opposing reaction)

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：



为简单起见，先考虑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。

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

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

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

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

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

对上式作定积分

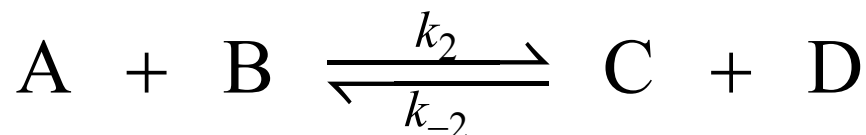
$$\int_0^x \frac{x_e dx}{(x_e - x)} = k_1 a \int_0^t dt$$

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

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

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}

对于2-2级对峙反应



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

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

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

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

平衡时 $k_2 (a - x_e)^2 = k_{-2} x_e^2$

$$\frac{x_e^2}{(a - x_e)^2} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K$$

对于2-2级对峙反应

代入微分式积分

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2 - \frac{1}{K}x^2} = \int_0^t k_2 dt$$

得

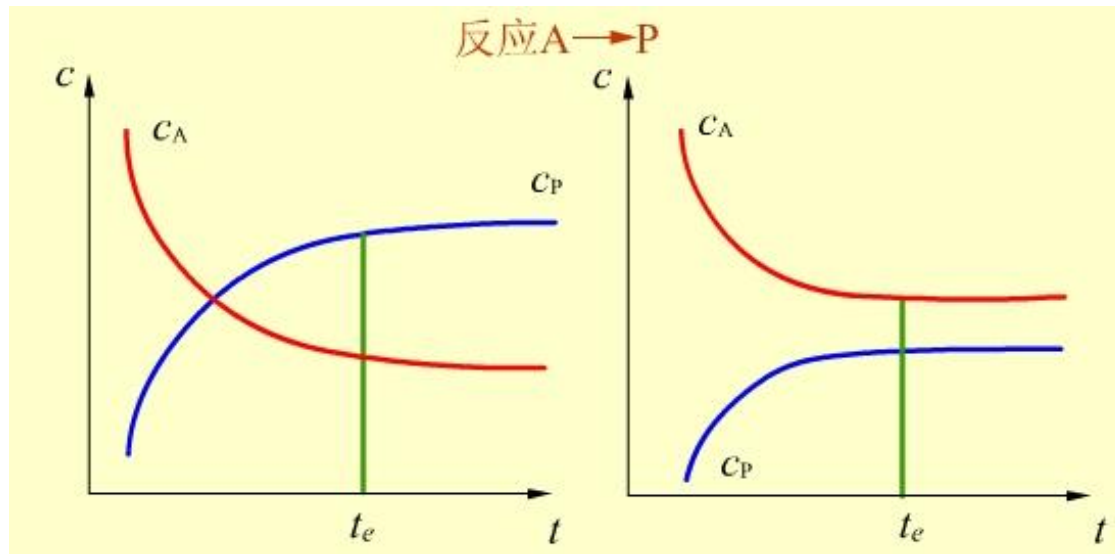
$$k_2 t = \frac{\sqrt{K}}{2a} \ln \left\{ \frac{a + (\beta - 1)x}{a - (\beta + 1)x} \right\}$$

式中

$$\beta^2 = \frac{1}{K}$$

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 $c \sim t$ 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 (parallel or side reaction)

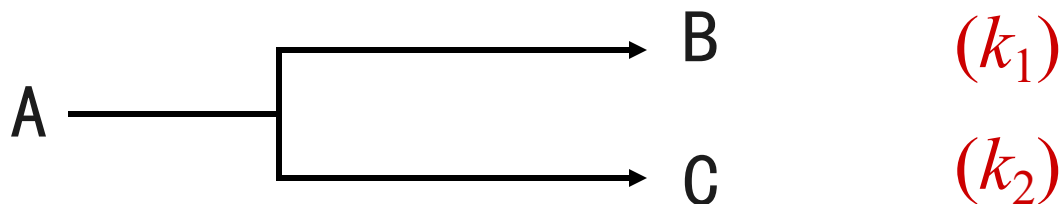
相同反应物**同时进行**若干个不同的反应称为平行反应。

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。

两个都是一级反应的平行反应

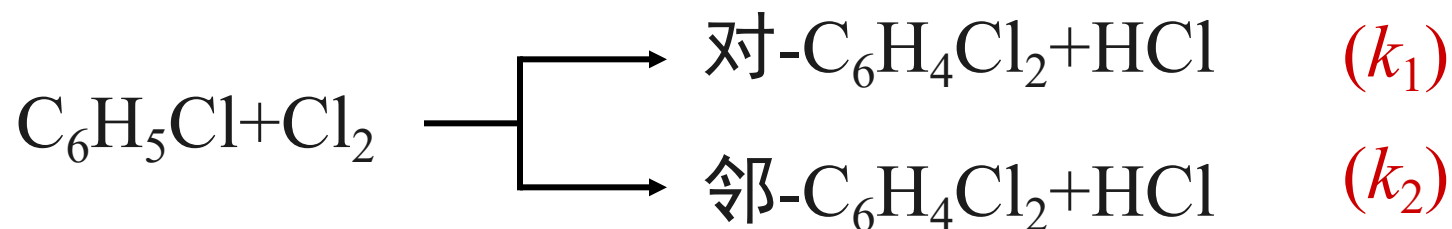


	[A]	[B]	[C]	
$t=0$	a	0	0	
$t=t$	$a-x_1-x_2$	x_1	x_2	令 $x=x_1+x_2$

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

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

两个都是二级的平行反应



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

令： $x = x_1 + x_2$

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

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

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

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

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，只是速率常数为各个平行反应速率常数的和。
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常数之比，

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

若各平行反应的级数不同，则无此特点。

平行反应的特点

4. 用合适的催化剂可以改变某一反应的速率，从而提高主反应产物的产量。
5. 用改变温度的办法，可以改变产物的相对含量。活化能高的反应，速率系数随温度的变化率也大。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

连续反应 (consecutive reaction)

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。



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

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

$$x+y+z=a$$

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

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

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

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

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

解线性微分方程得：

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

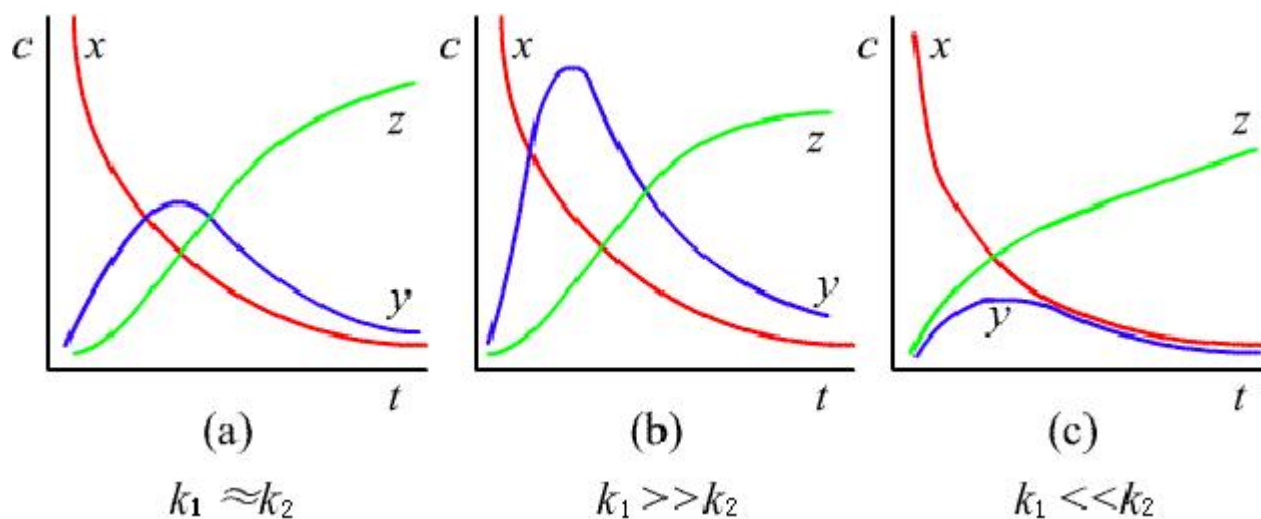
$$(3) \quad \frac{dz}{dt} = k_2 y \quad z = a - x - y$$

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

连续反应的 $c \sim t$ 关系曲线

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常数的相对大小，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。

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

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

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

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

中间产物极大值的计算

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

代入式

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

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

整理得

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

连续反应的近似处理

由于连续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，这个慢步骤称为连续反应的**速率决定步骤** (rate determining step)。

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

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

§ 11.7 温度对反应速率的影响

速率常数与温度的关系——Arrhenius经验式

反应速率与温度关系的几种类型

反应速率与活化能之间的关系

速率常数与温度的关系——Arrhenius经验式

van't Hoff 近似规则

van't Hoff 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？

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？

设这个反应的速率方程为 $-\frac{dc}{dt} = kc^n$

在该温度区间内反应历程不变，无副反应

解：设在温度为 T_1 时的速率常数为 k_1

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^n} = \int_0^{t_1} k_1 dt$$

设在温度为 T_2 时的速率常数为 k_2

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^n} = \int_0^{t_2} k_2 dt$$

两个积分式的左方相同，所以有

$$k_1 t_1 = k_2 t_2 \quad \frac{k_{390\text{K}}}{k_{290\text{K}}} = \frac{t_{290\text{K}}}{t_{390\text{K}}}$$

取每升高10 K，速率增加2倍，即 $\frac{k_{T+10\text{K}}}{k_T} = 2$

$$\frac{k_{390\text{K}}}{k_{290\text{K}}} = \frac{k_{(290+10\text{K} \times 10)}}{k_{290\text{K}}} = 2^{10} = 1024$$

$$\frac{t_{290\text{K}}}{t_{390\text{K}}} = \frac{t_{290\text{K}}}{10 \text{ min}} = 1024$$

$$t_{290\text{K}} = 1024 \times 10 \text{ min} = 10240 \text{ min} \approx 7 \text{ d}$$

Arrhenius 经验式

Arrhenius 研究了许多气相反应的速率，特别是对蔗糖在水溶液中的转化反应做了大量的研究工作。他提出了活化能的概念，并揭示了反应的速率常数与温度的依赖关系，即：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{指数式}$$

Arrhenius 认为，只有那些能量足够高的分子之间的直接碰撞才能发生反应。

那些能量高到能发生反应的分子称为“活化分子”

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

由非活化分子变成活化分子所要的能量称为
(表观) 活化能。

Arrhenius 最初认为反应的活化能和指前因子只
决定于反应物质的本性而与温度无关。

对指数式取对数，得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{对数式}$$

以 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 作图，得一直线，从斜率和截距
可求活化能和指前因子。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

假定指前因子、活化能与温度无关，将对数式对温度微分，得：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{微分式}$$

若温度变化范围不大， E_a 可视为常数，两个不同温度的速率常数的关系为：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \text{积分式}$$

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 $k_f / k_b = K^{\ominus}$ 也增大
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 $k_f / k_b = K^{\ominus}$ 也下降
不利于正向反应

(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。

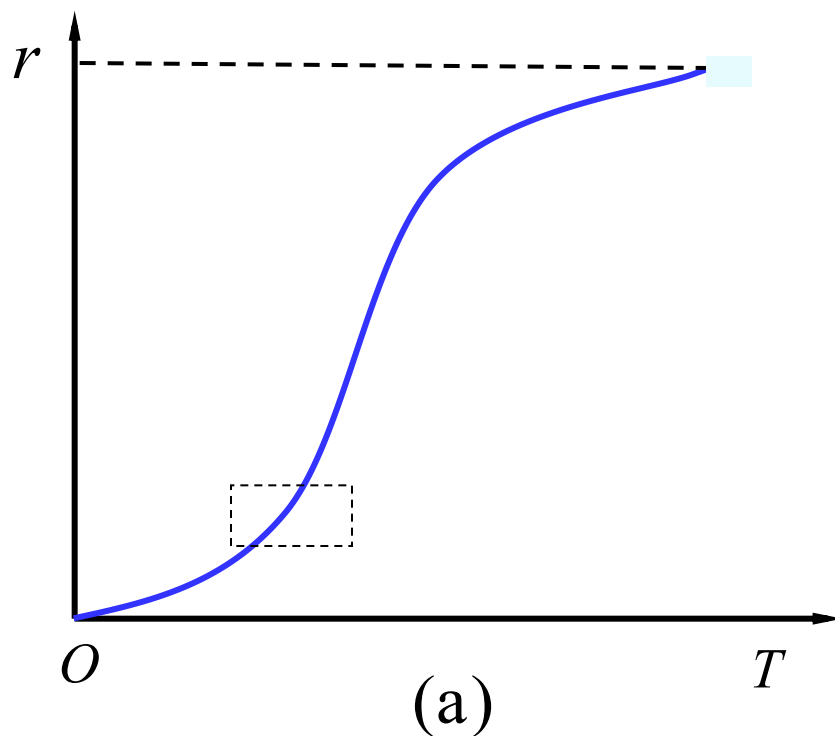
反应速率与温度关系的几种类型

通常有如下几种类型：

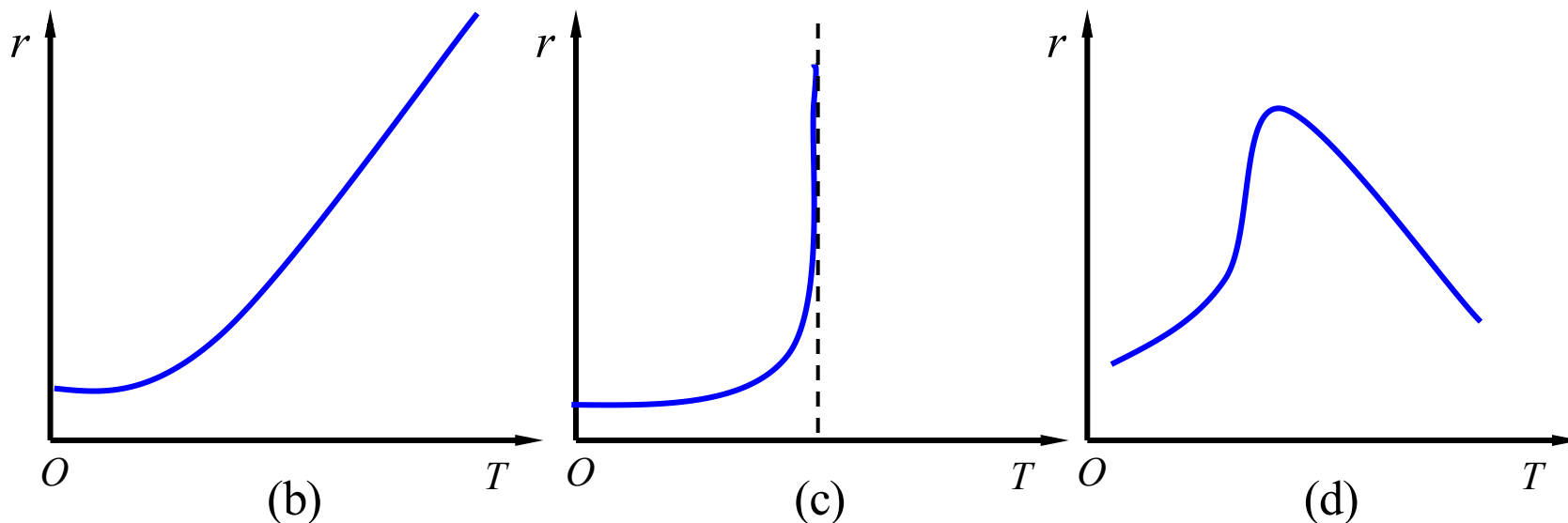
$$T \rightarrow 0, r \rightarrow 0$$

$$T \rightarrow \infty, r \text{ 有定值}$$

这是一个在全温度范围内的图形



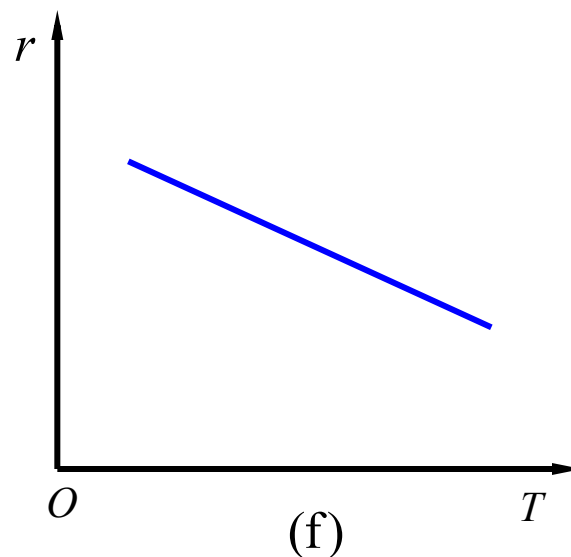
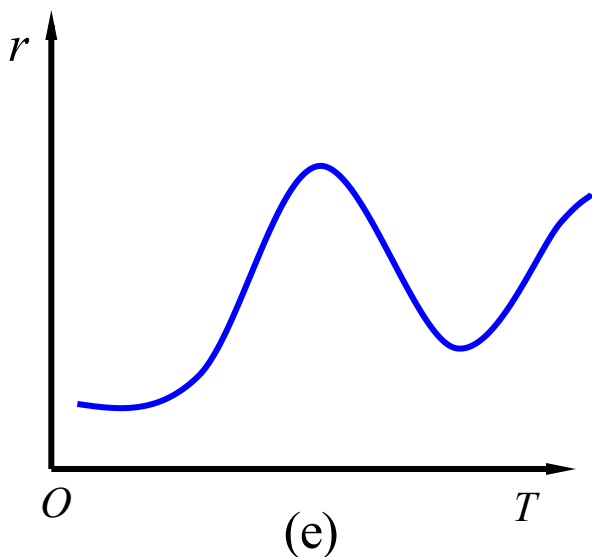
在常温的有限温度区间中进行，所得的曲线由图（b）来表示



(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。

(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。

*反应速率与活化能之间的关系

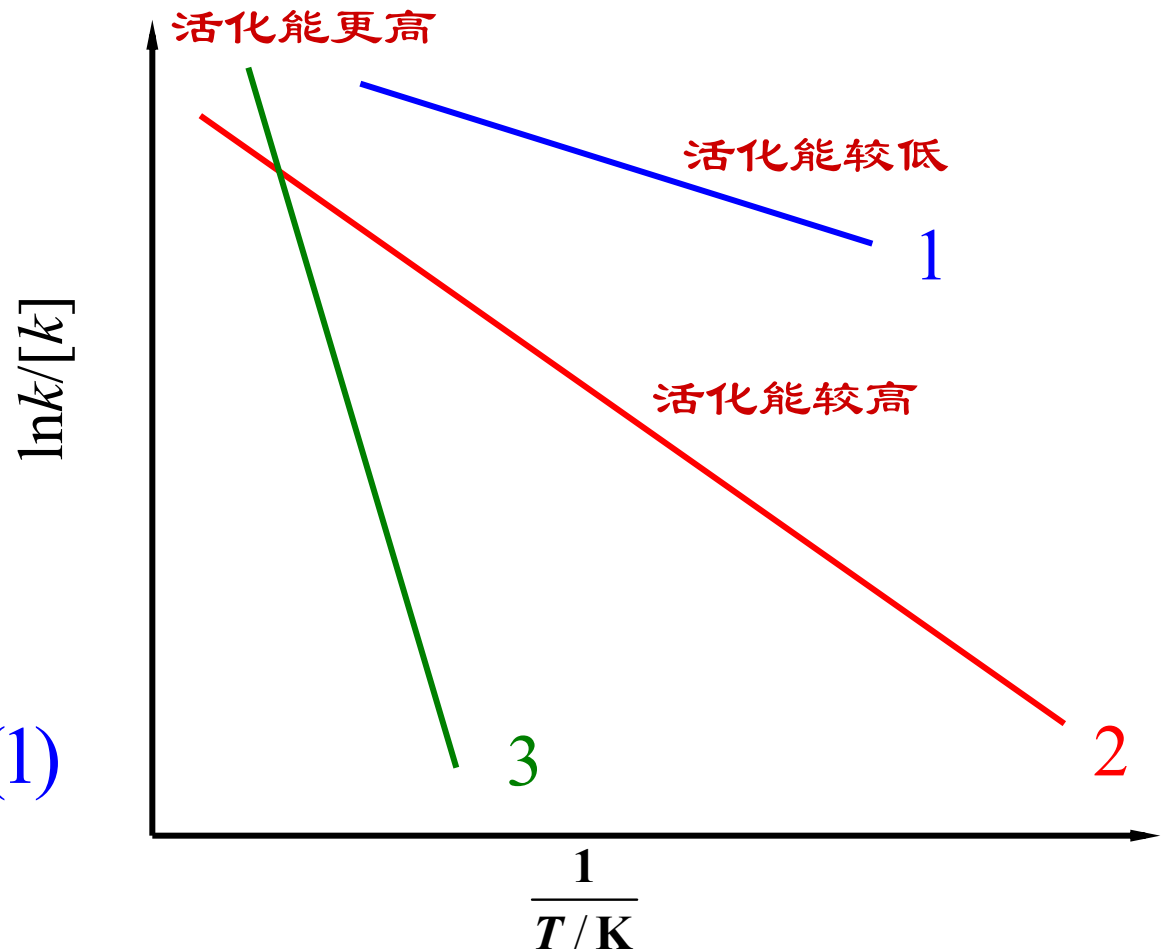
以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图

直线斜率为 $-\frac{E_a}{R}$

从图上可看出

(1)

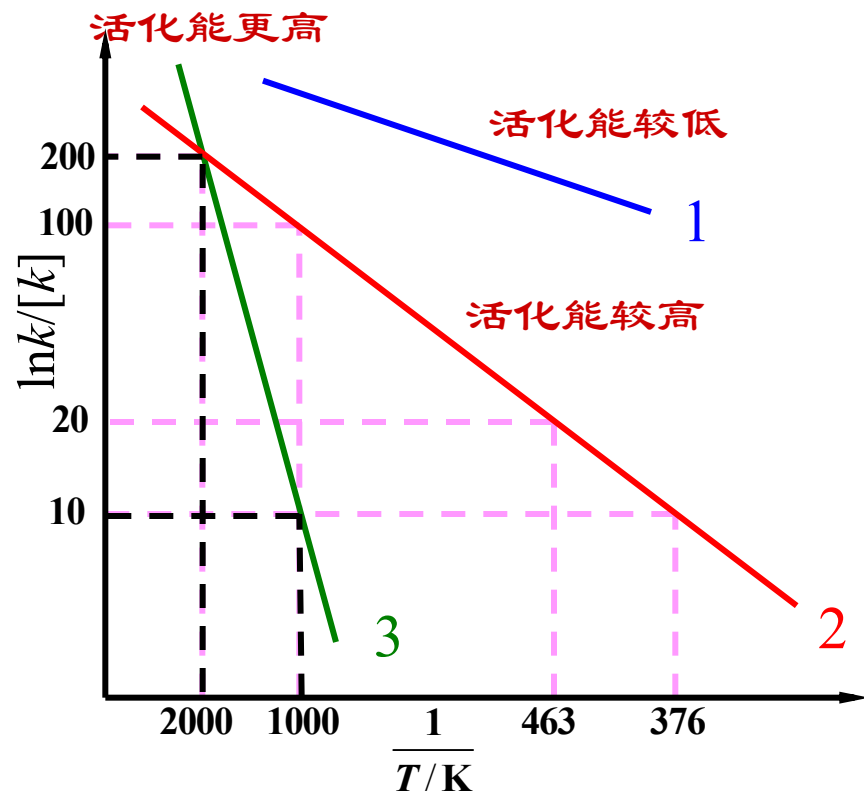
$$E_a(3) > E_a(2) > E_a(1)$$



(2)对同一反应, k 随 T 的变化在低温区较敏感。
例如2。

$\frac{1}{T / \text{K}}$	$\ln k$	增加
376 – 463	10 – 20	1倍
1000 – 2000	100 – 200	1倍

(3)对不同反应, E_a 大, k 随 T 的变化也大, 如 $E_a(3) > E_a(2)$



$\frac{1}{T / \text{K}}$	$\ln k_2$	$\ln k_3$
1000 → 2000	100 → 200, 增一倍	10 → 200, 增19倍

平行反应反应中的温度选择原理



$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT}$$

$$= \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT^2}$$

(1) 如果 $E_{a,1} > E_{a,2}$, 升高温度, k_1 / k_2 也升高, 对反应1有利;

(2) 如果 $E_{a,1} < E_{a,2}$, 升高温度, k_1 / k_2 下降, 对反应2有利。

(3) 如果有三个平行反应, 主反应的活化能又处在中间, 则不能简单的升高温度或降低温度, 而要寻找合适的反应温度。

§ 11.9 链反应

直链反应(H_2 和 Cl_2 反应的历程)——稳态近似法

支链反应—— H_2 和 O_2 反应的历程

何谓链反应？

用热、光、辐射等方法使反应引发，反应便能通过活性组分相继发生一系列的连续反应，像链条一样使反应自动发展下去，这类反应称之为链反应

(1) 链引发 (chain initiation)

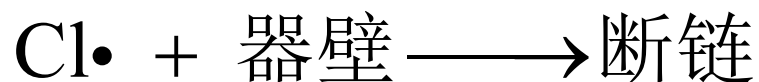
处于稳定态的分子吸收了外界的能量，如加热、光照或加引发剂，使它分解成自由原子或自由基等活性传递物。活化能相当于所断键的键能。

(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。



改变反应器的形状或表面涂料等都可能影响反应速率，**这种器壁效应是链反应的特点之一。**

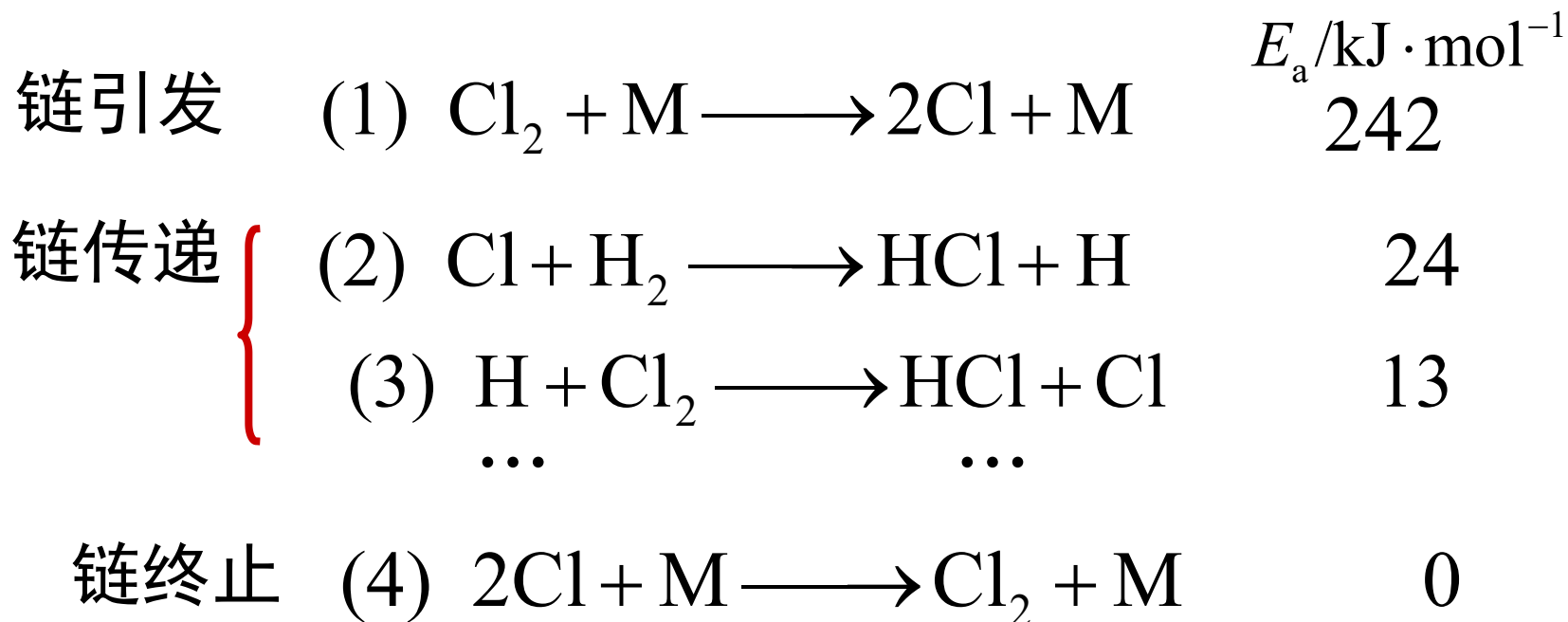
根据链的传递方式不同，可将链反应分为直链反应和支链反应。

直链反应(H₂和Cl₂反应的历程)——稳态近似法



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

推测反应机理为：



从反应机理可以写出用HCl表示的速率方程

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2 [\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}\cdot][\text{Cl}_2]$$

速率方程中涉及活性很大的自由原子的浓度，由于中间产物十分活泼，它们的浓度很低，寿命很短，用一般的实验方法难以测定它们的浓度，所以这个速率方程是没有意义的。

假定反应进行一段时间后，系统基本上处于稳态，各中间产物的浓度可认为不随时间而变化，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。

稳态近似 (Steady State Approximation)

- (1) $\text{Cl}_2 + \text{M} \longrightarrow 2\text{Cl}\bullet + \text{M}$
- (2) $\text{Cl}\bullet + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}\bullet$
- (3) $\text{H}\bullet + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\bullet$
- (4) $2\text{Cl}\bullet + \text{M} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$

$$\frac{d[\text{Cl}\bullet]}{dt} = 0 \quad \frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[\text{Cl}\bullet]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}\bullet][\text{H}_2]$$

$$+ k_3[\text{H}\bullet][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\bullet]^2[\text{M}] = 0$$

$$\frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} = k_2[\text{Cl}\bullet][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\bullet][\text{Cl}_2] = 0$$

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

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

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

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]$$

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad A = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$E_a = E_{a,2} + \frac{1}{2} (E_{a,1} - E_{a,4})$$

$$= \left\{ 24 + \frac{1}{2} (242 - 0) \right\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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：

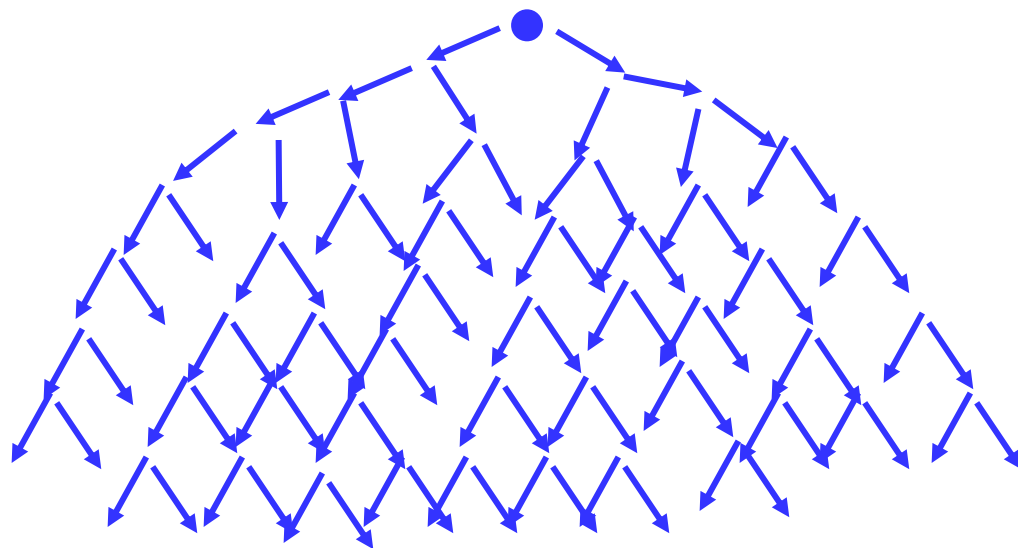
$$\begin{aligned} E_a &= (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) \times 30\% \\ &= 0.3 \times (436 + 242) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 203.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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。

支链反应—— H_2 和 O_2 反应的历程

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。



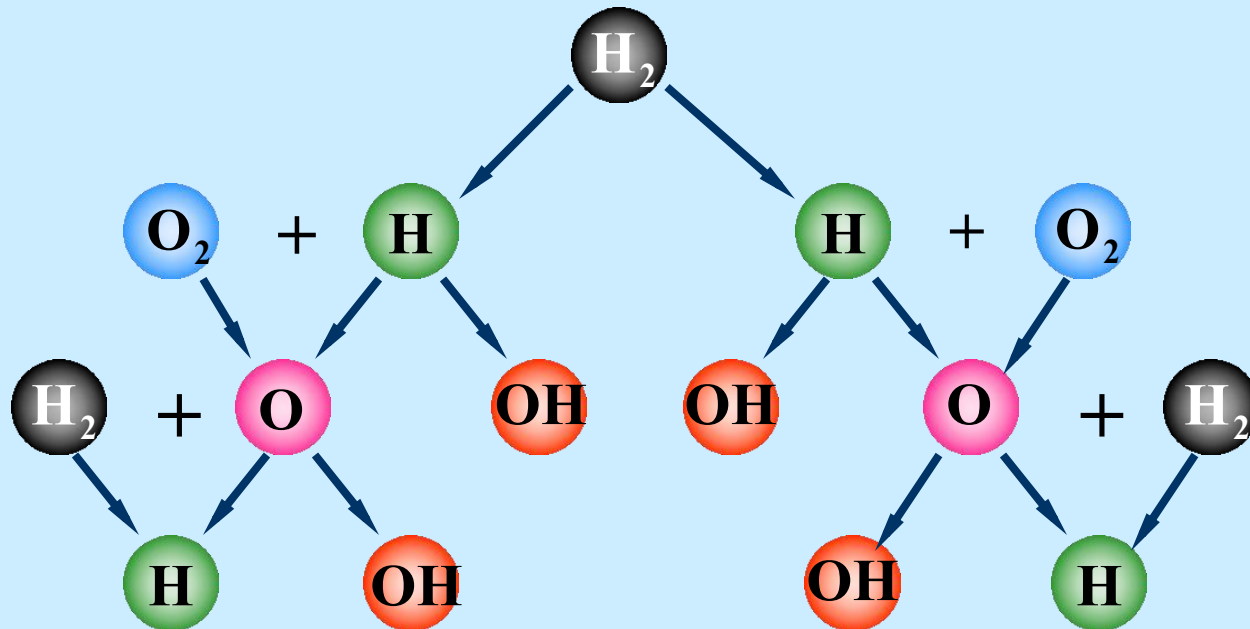
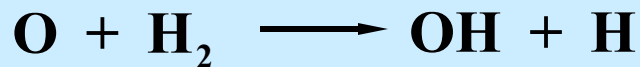
反应速率急剧加快，引起支链爆炸

支链反应(Chain-Branching Reaction)

1.链的开始:

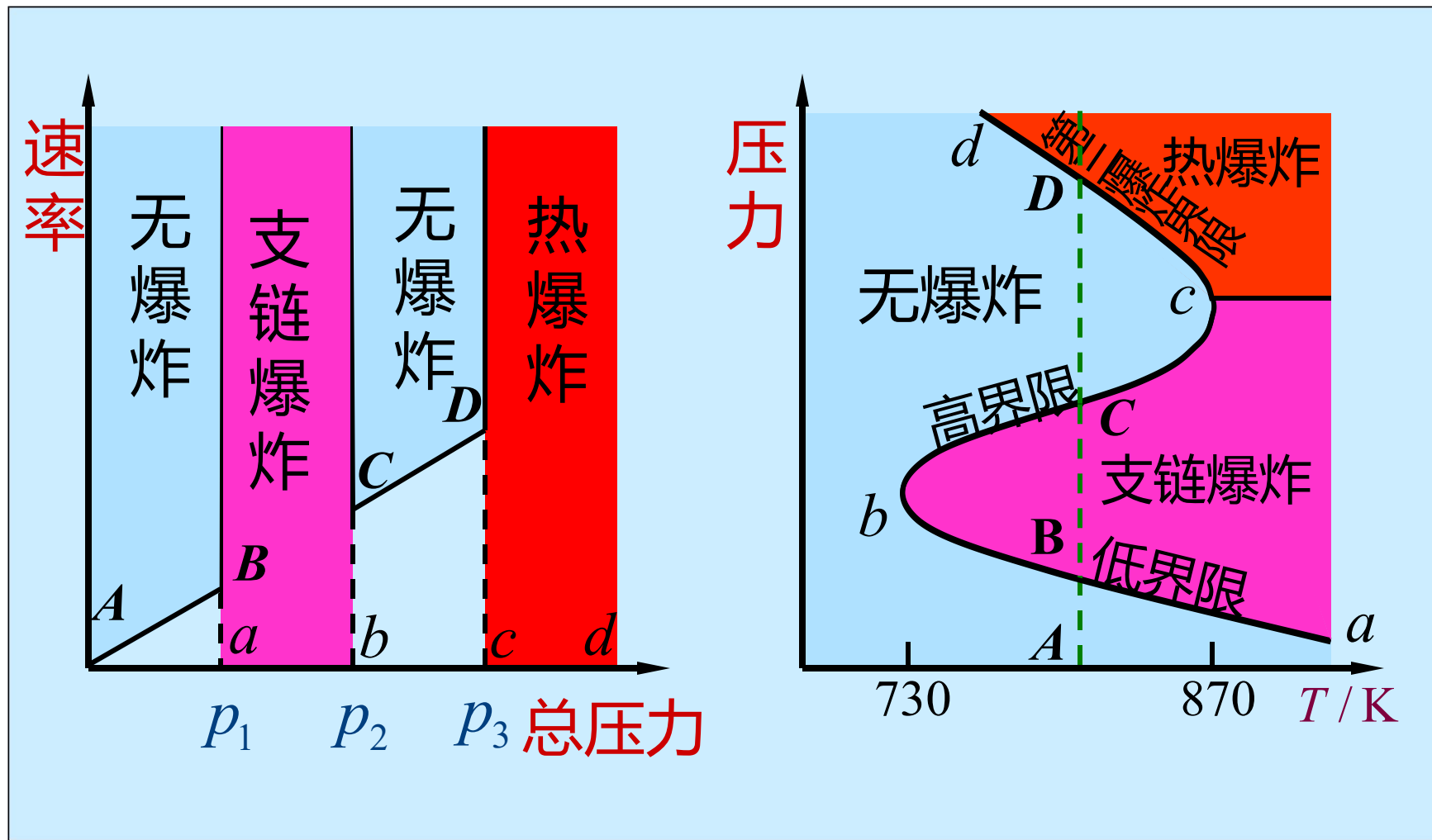


2.支链:



支链反应的示意图

何时发生支链爆炸？



支链反应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，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，就引发支链爆炸，这处于 ab 和 bc 之间。

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，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。