

# 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

一、化学动力学与热力学的关系

1、**热力学:** 研究反应进行的方向和最大限度以及外界条件对平衡的影响。 — 研究化学变化的可能性

2、**动力学:** 研究反应进行的速率和反应的历程（机理）— 研究如何把这种可能性变为现实性。



## 二、化学动力学的任务和目的

- 1、研究各种因素对化学反应速率的影响（包括浓度、温度、催化剂、溶剂、光照等）
- 2、研究化学反应的机理，揭示物质的结构与反应性能的关系
- 3、目的是为了能控制反应的进行，使反应按人们所希望的速率进行并得到所希望的产品。

### 三、化学动力学的发展简史

#### 第一阶段：宏观动力学阶段（十九世纪后半叶）

主要成就：质量作用定律和阿累尼乌斯公式的确立，提出了活化能的概念。但由于测试手段低，只能研究总包反应

#### 过渡阶段：宏观向微观过渡阶段（二十世纪前叶）

主要成就：链反应（燃烧反应、有机物分解、烯烃的聚合）

反应历程中有自由基存在，总包反应由许多基元反应组成。链反应的发现使化动力学的研究从总包反应深入到基元反应，实现了从宏观向微观的过渡。

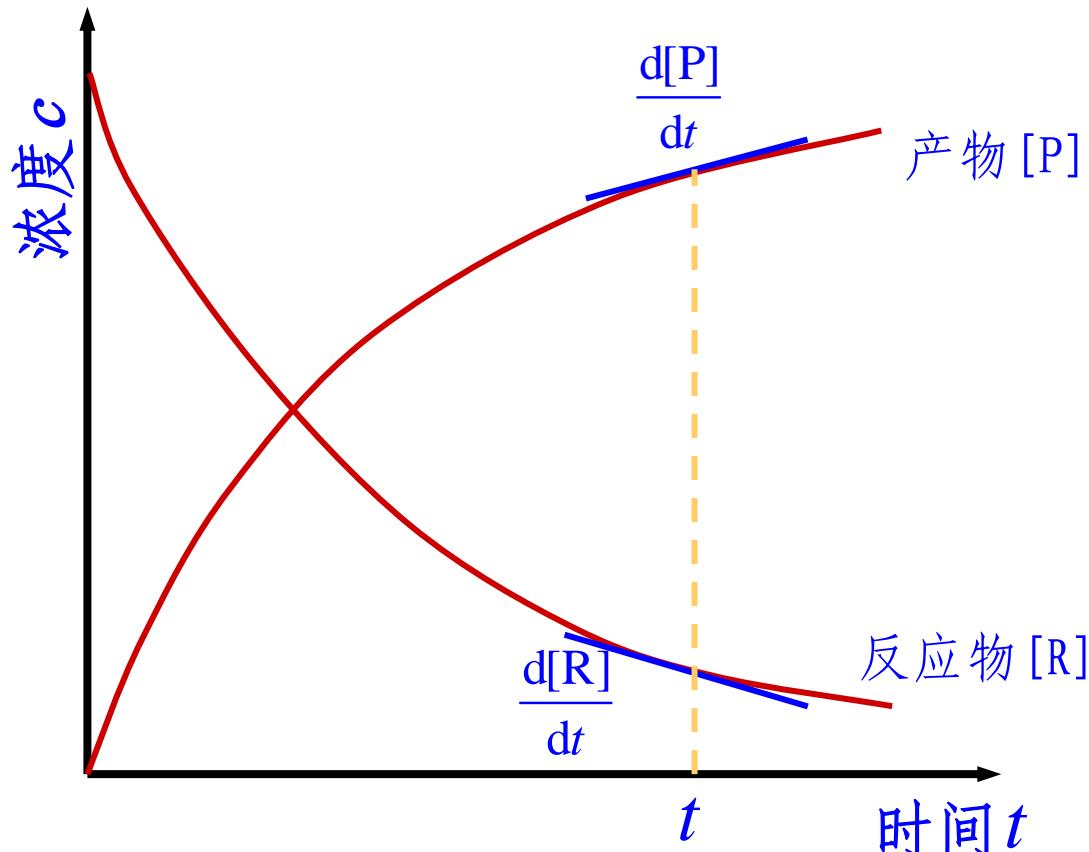
**第二阶段：微观动力学阶段（二十世纪五十年代后）**

**主要成就：**碰撞理论，过渡态理论

量子化学、分子束和激光技术的发展和应用，分子反应动态学

我国物理化学家李远哲（美籍华人）由于在交叉分子束方法的研究上作出杰出的贡献，与美国科学家赫希巴赫同时获得1986年诺贝尔化学奖。

## 11.2 化学反应速率表示法



反应物和产物的浓度随时间的变化

化学反应速率定义：



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

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

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

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_R(t)}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{dn_P(t)}{dt}$$

化学反应速率定义为  $r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$

对于任意化学反应  $eE + fF = gG + hH$

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

对于气相反应:  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

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

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

$r$  的单位为 (浓度·时间<sup>-1</sup>) ,  $r'$  的单位为 (压力·时间<sup>-1</sup>)

对于理想气体  $r' = r (RT)$

## 二、化学反应速率测定

动力学曲线：不同时间反应物或产物的浓度的变化曲线，从而得出不同反应时间的速率。当反应开始（ $t=0$ ）时的速率称为反应的初速，是动力学研究中一个很重要的参数。

1. 化学方法：骤冷、冲稀、加阻化剂或除去催化剂
2. 物理方法 物理量与浓度成线性关系

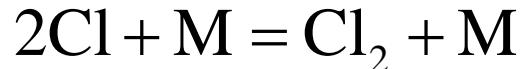
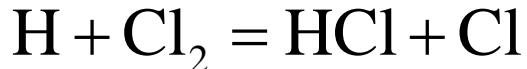
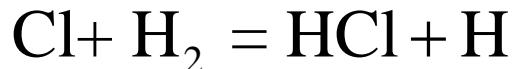
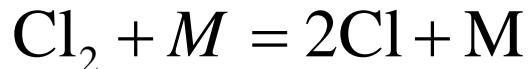
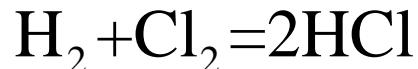
优点：（1）可进行原位分析 （2）连续跟踪

## 11.3 化学反应的速率方程

### 一、基元反应和非基元反应

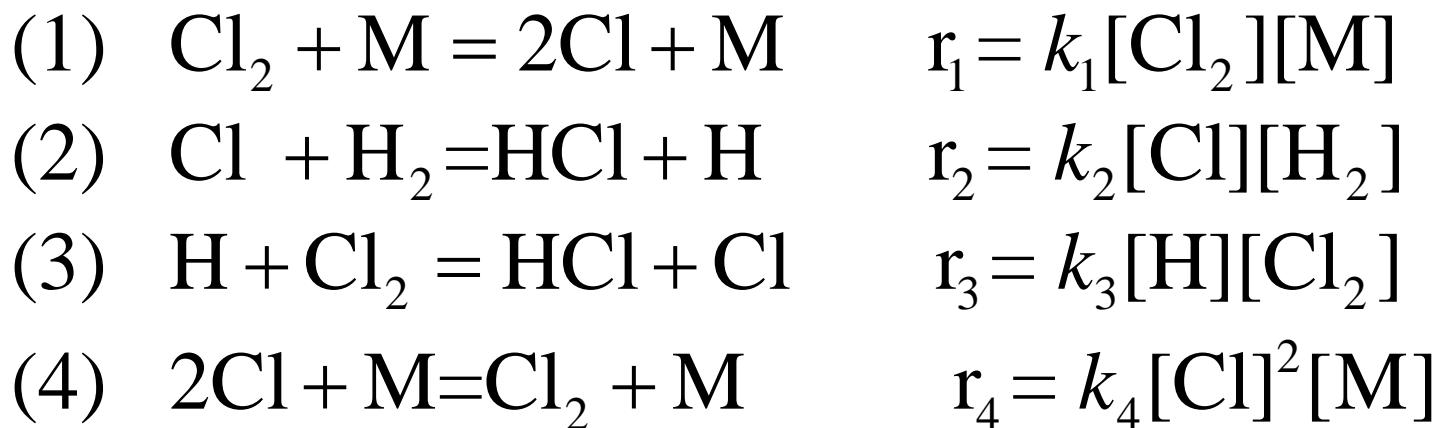
**基元反应：**反应物分子在碰撞中相互作用直接转化为生成物分子

**非基元反应：**经历若干个基元反应完成的反应



## 二、质量作用定律

对于基元反应，反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。幂指数就是基元反应方程中各反应物的系数。



反应速率方程：反应速率与浓度之间的关系式

非基元反应的速率方程，实验或反应机理的方法

### 三、反应级数、反应分子数和反应的速率常数

1、反应级数：速率方程中各反应物浓度项上的指数

$$r = k_0$$

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

2、**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，反应分子数只可能是简单的正整数1，2或3。

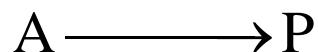
3、**反应的速率常数**: 速率方程中的比例系数  $k$  称为反应的速率常数，它的物理意义是当反应物的浓度均为单位浓度时  $k$  等于反应速率，因此它的数值与反应物的浓度无关。 $k$  的数值与反应温度、反应介质（溶剂）、催化剂等有关，甚至会随反应容器的形状、性质而异.

$k$  的单位随着反应级数的不同而不同。

## 11.4 具有简单级数的反应

一、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

一级反应



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

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

速率方程的微分式

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

不定积分式

$$\ln(a - x) = -k_1 t + \text{常数}$$

定积分式

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

一级反应动力学特征：

- 1、  $\ln(a-x) \sim t$  作图， 直线的斜率为  $-k_1$
- 2、 反应物浓度  $(a-x)$  与反应时间的关系为  $\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$
- 3、 速率常数的单位为  $(\text{时间})^{-1}$
- 4、 半衰期  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$ , 与反应物起始浓度无关

例题：某金属钚的同位素进行 $\beta$ 放射，经14d后，位素的活性降低6.85%。试求此同位素的蜕变常数和半衰期；要分解90.0%，需经过多长时间？

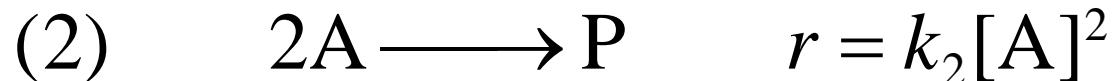
$$\text{解: } k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{14} \ln \frac{1}{1-6.85\%} = 0.00507 d^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{0.00507} = 136.7 d$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{0.00507} \ln \frac{1}{1-90\%} = 454.2 d$$

## 二、二级反应：

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





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

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

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

(i) 当  $a = b$  时

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

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

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

## 二级反应动力学特征( $a = b$ )

1、 $\frac{1}{a-x} \sim t$ 作图， 直线的斜率为  $k_2$

2、反应物浓度与时间的关系式为  $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$

3、速率常数的单位为 (浓度<sup>-1</sup>·时间<sup>-1</sup>)

4、 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 a}$   $t_{\frac{1}{2}}$  与反应物起始浓度成反比

引伸特点：

$$t_{\frac{1}{2}} : t_{\frac{3}{4}} : t_{\frac{7}{8}} = 1 : 3 : 7$$



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

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

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

(ii) 当  $a \neq b$  时

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

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

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

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + \text{常数}$$

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



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

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

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

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

$$\frac{1}{a - 2x} - \frac{1}{a} = 2k_2 t$$

例： 在291K时，在定容下乙醛的分解反应为



若乙醛的起始压力为48.4kPa, 经一定时间后, 容器内的总压力 $p_{\text{总}}$ 为：

t/s	42	105	242	384	665	1070
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	52.9	58.3	66.3	71.6	78.3	83.6

试证明该反应为二级反应。

证明： 设乙醛的起始压力为 $p_0$



$$t=0 \quad p_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p_0 - p \quad p \quad p$$

$$p_{\text{总}} = p_0 + p \quad p = p_{\text{总}} - p_0$$

$$\frac{dp}{dt} = 2k_p(p_0 - p)^2$$

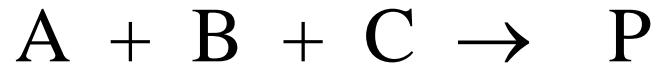
$$k_p = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{p_0 - p} - \frac{1}{p_0} \right) = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{2p_0 - p_{\text{总}}} - \frac{1}{p_0} \right)$$

t/s	42	105	242	384	665	1070
$\times 10^5$						
$(\text{kPa})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	5.04	5.06	5.01	4.95	5.02	5.15

### 三、三级反应

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：





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

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

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

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

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \int k_3 dt \quad \frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \text{常数}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 dt \quad \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = k_3 t$$

## 三级反应动力学特征( $a = b = c$ )

1、 $\frac{1}{(a-x)^2} \sim t$ 作图， 直线的斜率为 $2k_3$

2、反应物浓度与时间的关系式为  $\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k_3t$

3、速率常数的单位为 (浓度<sup>-2</sup>·时间<sup>-1</sup>)

4、 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_3a^2}$      $t_{\frac{1}{2}}$ 与反应物起始浓度的平方成反比

引伸特点：

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

## 四、零级反应

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**

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。

$$\text{A} \quad \rightarrow \quad \text{P}$$

$$t=0 \qquad a \qquad \qquad 0$$

$$t=t \qquad a-x \qquad \qquad x$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_0$$

$$\int_0^x \mathrm{d}x = \int_0^t k_0 \mathrm{d}t$$

$$x=k_0 t$$

## 零级反应的动力学特点

1、 $x$ 与 $t$ 成线性关系

2、 $k_0$ 的单位为[浓度·时间<sup>-1</sup>]

3、 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k_0}$  与反应物起始浓度成正比

## 五、 $n$ 级反应的特点：

1、速率常数 $k$ 的单位为[浓度] $^{1-n}$ [时间] $^{-1}$

2、 $\frac{1}{(a-x)^{n-1}}$ 与 $t$ 成线性关系

3、半衰期  $t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$

## 六、反应级数的测定法

### 1、积分法确定反应级数

实验测得了一系列反应物浓度  $x \sim t$  的动力学数据后，作以下两种尝试

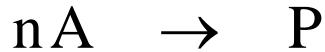
- (1) 将各组  $x, t$  值代入具有简单级数反应的速率定积分式中，计算  $k$  值。
- (2) 分别用下列方式作图：

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

如果所得图为一直线，则反应为相应的级数

积分法适用于测定简单级数

## 2、微分法确定反应级数



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

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

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

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

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

从直线斜率求出 n 值

具体作法：

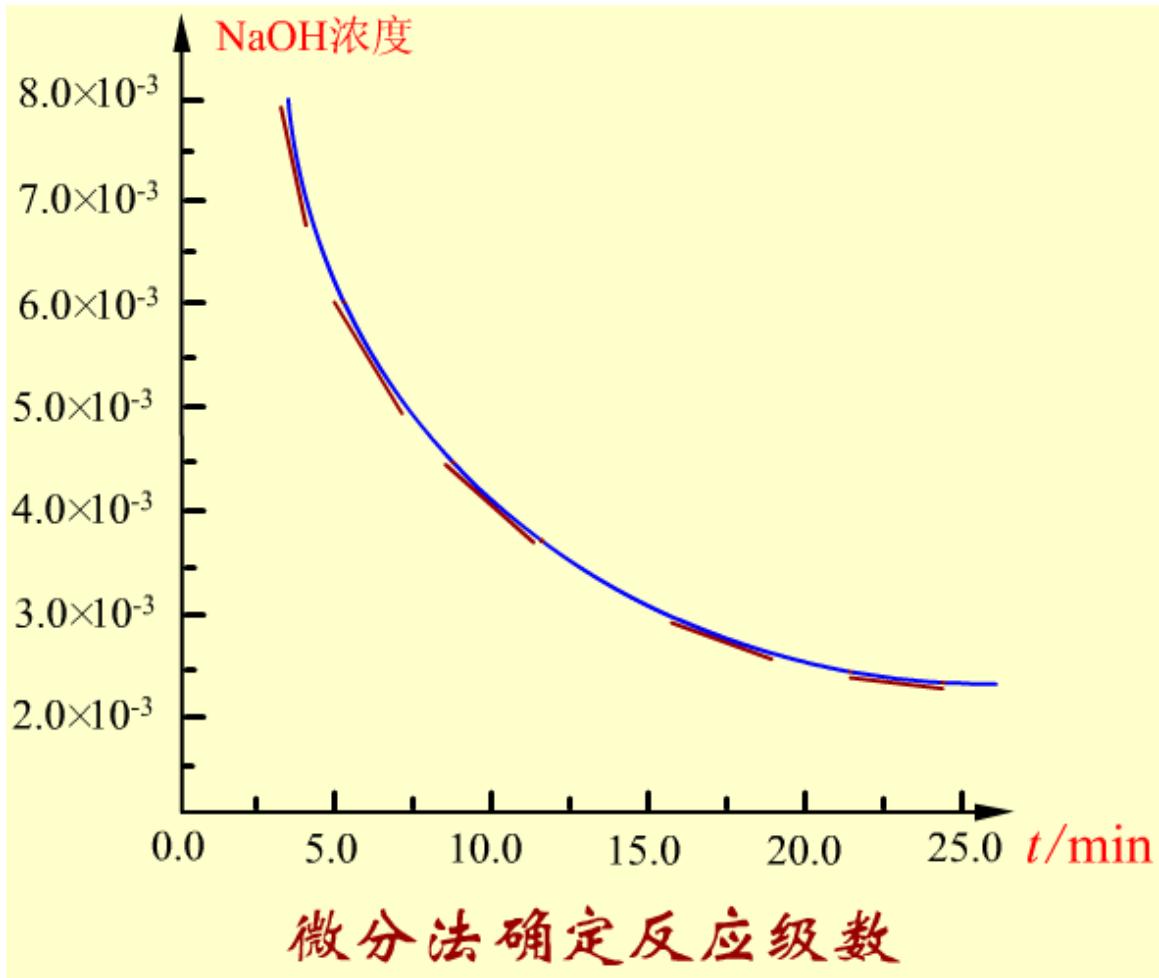
(1) 根据实验数据作  $C_A \sim t$  曲线

(2) 在不同时刻求  $-\frac{dC_A}{dT}$

(3) 以  $\ln(-\frac{dC_A}{dT})$  对  $\ln C_A$  作图

微分法要作三次图，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。

### 3、半衰期测定法

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

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)}$$

$$\ln t_{1/2} = \ln A - (n-1) \ln a$$

#### 4、 孤立法（改变物质数量比例法）

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

若  $[A] = [B]$     $[C]_2 = 2[C]_1$  ,    $r_2 = 4r_1$  ,   则  $\gamma = 2$

用于较复杂的反应

## 11.5 几种典型的复杂反应

### • 对峙反应

- 对峙反应的微分式
- 对峙反应的积分式
- 对峙反应的特点

### • 平行反应

- 两个一级平行反应的微分、积分式
- 两个二级平行反应的微分、积分式
- 平行反应的特点

### • 连续反应

- 连续反应的微分、积分式
- 连续反应的近似处理
- 连续反应的  $c \sim t$  关系图
- 中间产物极大值的计算

## 一、对峙反应 (Opposing Reaction)

在正、逆两个方向同时进行的反应



# 1-1级对峙反应



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

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

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

$$(1) \ r = \frac{dx}{dt} = r_f - r_b = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

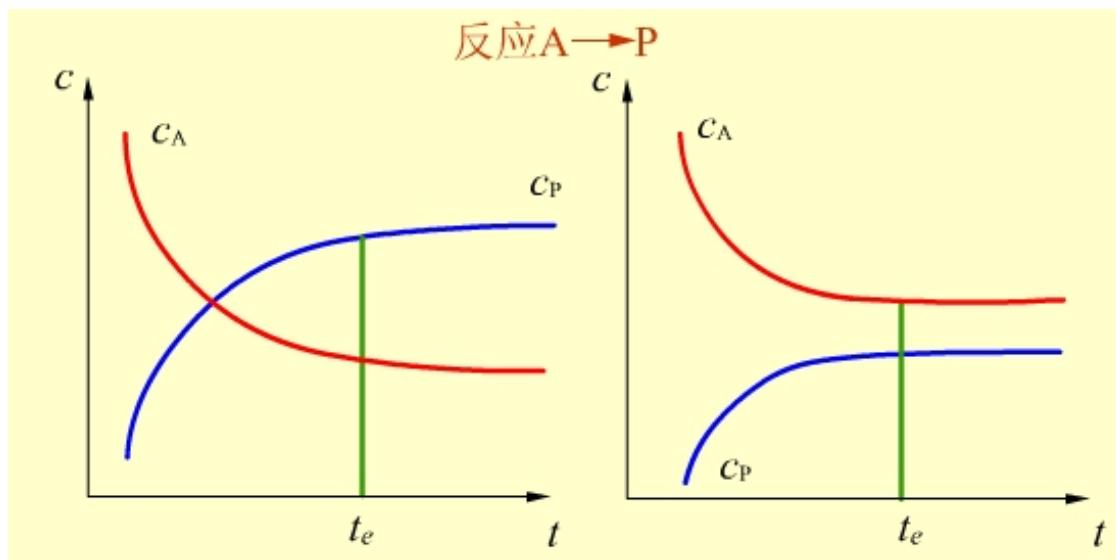
$$\ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 - k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$(2) \ r_f = r_b \quad k_1(a-x_e) = k_{-1}x_e$$

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

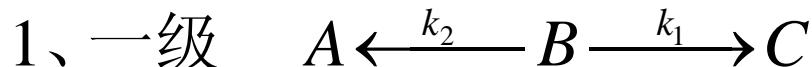
## 对峙反应的特点

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



## 二、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



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

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

$$(1) \quad r = r_1 + r_2$$

$$r = \frac{d(x+y)}{dt} = k_1(a-x-y) + k_2(a-x-y)$$

$$\frac{d(x+y)}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x - y)$$

$$\ln \frac{a}{a - x - y} = (k_1 + k_2)t \quad \text{类似于简单一级反应}$$

(2) 若各平行反应的级数相同, 则  $\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2}$

$$r_1 = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x - y)$$

$$r_2 = \frac{dy}{dt} = k_2(a - x - y)$$

$$\frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)}{\left(\frac{dy}{dt}\right)} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y}$$

2、二级



$$t = 0$$

$$0$$

$$a$$

$$b$$

$$0$$

$$t = t$$

$$x$$

$$a-x-y$$

$$b-x-y$$

$$y$$

$$r = r_1 + r_2 = \frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x-y)(b-x-y)$$

$a = b$ 时

$$\frac{1}{a-x-y} - \frac{1}{a} = (k_1 + k_2)t$$

$a \neq b$ 时

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x-y)}{a(b-x-y)} = (k_1 + k_2)t$$

类似于简单二级反应

**例题：高温时，醋酸的分解反应按下式进行：**

**在1189K时， $k_1 = 3.74 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 4.65 \text{ s}^{-1}$ , 求**

**(1) 醋酸分解掉99% 所需时间**

**(2) 这时所能得到的 $\text{CH}_2=\text{CO}$ 的产量 (以醋酸分解的百分数表示)**

$$(1) \ln \frac{a}{a-x-y} = (k_1 + k_2)t$$

$$x + y = 0.99a$$

$$\ln \frac{1}{0.01} = (3.74 + 4.65)t \quad t = 0.55\text{s}$$

$$(2) x + y = 0.99a$$

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2} = 0.804 \quad \frac{y}{a} = 54.9\%$$

### 三、连续反应 (Consecutive Reaction)

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的反应。连续反应的数学处理极为复杂，只考虑最简单的由两个单向一级反应组成的连续反应。

#### 1、动力学特点

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$

$$t=0 \quad \quad a \quad \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad (2) \quad \frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y$$

$$t=t \quad \quad x \quad \quad y \quad \quad z \quad \quad = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 y$$

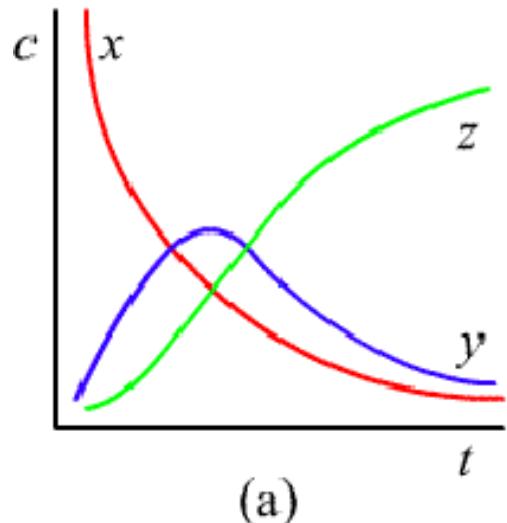
$$x + y + z = a \quad \quad \quad y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$(1) \quad -\frac{dx}{dt} = k_1 x \quad \quad \quad (3) \quad z = a - x - y$$

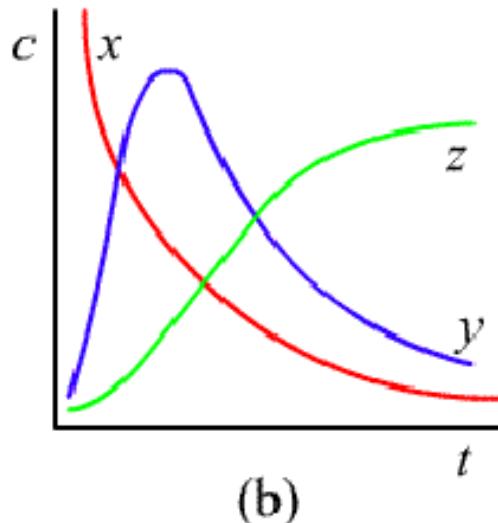
$$\int_a^x -\frac{dx}{x} = \int_0^t k_1 dt \quad \quad \quad z = a \left[ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

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

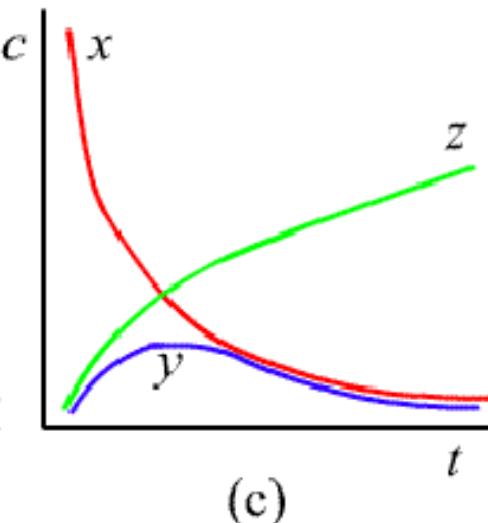
$$x = a e^{-k_1 t}$$



$$k_1 \approx k_2$$



$$k_1 \gg k_2$$



$$k_1 \ll k_2$$

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

## 2、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

一、范霍夫 (van't Hoff) 近似规律 温度每升高10 K，反应速率近似增加2~4倍。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？

解：取每升高10 K，速率增加的下限为2倍。

$$\frac{k(390 \text{ K})}{k(290 \text{ K})} = \frac{t(290 \text{ K})}{t(390 \text{ K})} = 2^{10} = 1024$$

$$t(290 \text{ K}) = 1024 \times 10 \text{ min} \approx 7 \text{ d}$$

## 二、阿仑尼乌斯公式

1、指数式:  $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$

$A$  称为指前因子,  $E_a$  为阿仑尼乌斯活化能, 阿仑尼乌斯认为  $A$  和  $E_a$  都是与温度无关的常数。

2、对数式:  $\ln k = -\frac{B}{T} + C$

描述了速率系数与  $1/T$  之间的线性关系。可以根据不同温度下测定的  $k$  值, 以  $\ln k$  对  $1/T$  作图, 从而求出活化能  $E_a$ 。 $E_a = BR$

### 3、定积分式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

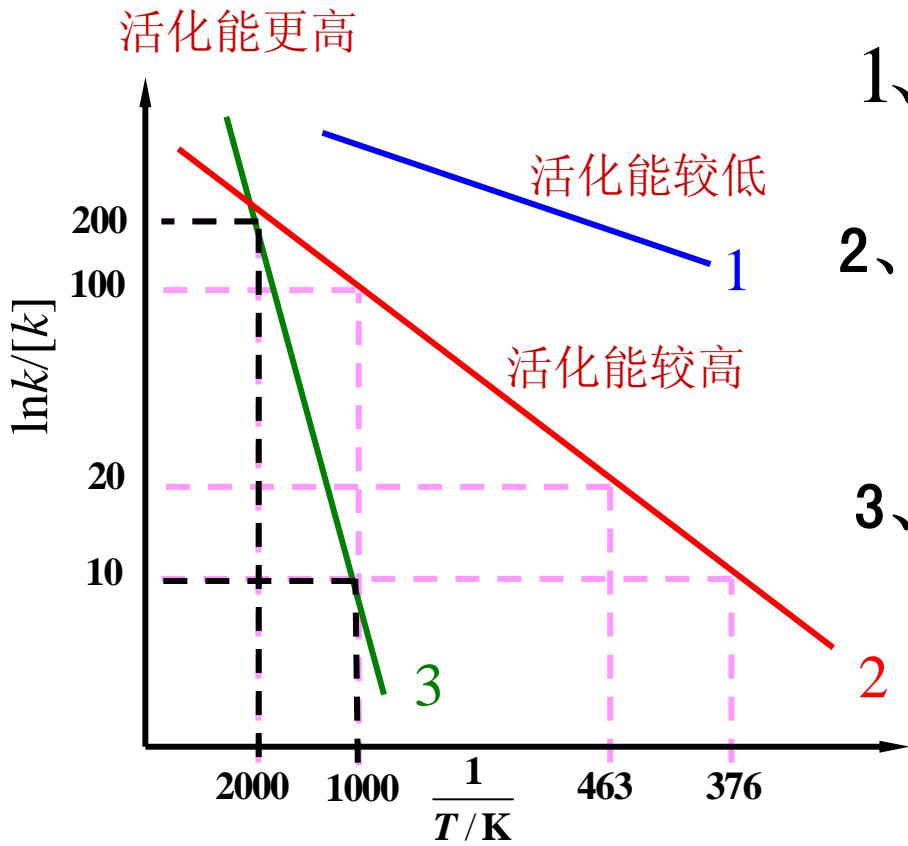
设活化能与温度无关，根据两个不同温度下的  $k$  值求活化能。

### 4、微分式

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

$k$  值随  $T$  的变化率决定于  $E_a$  值的大小

### 三、反应速率与活化能之间的关系



- 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。
- 3、 对不同反应,  $E_a$  大,  $k$  随  $T$  的变化也大,

$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT^2}$$

升高温度对反应活化能大的有利

## 四、活化能

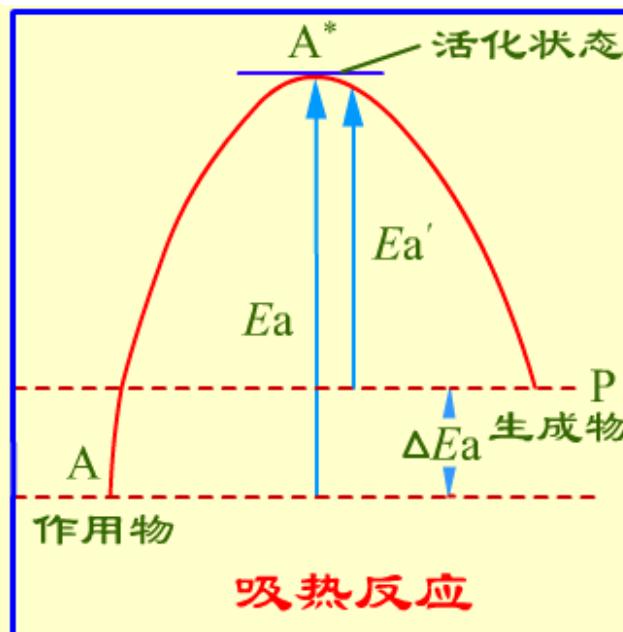
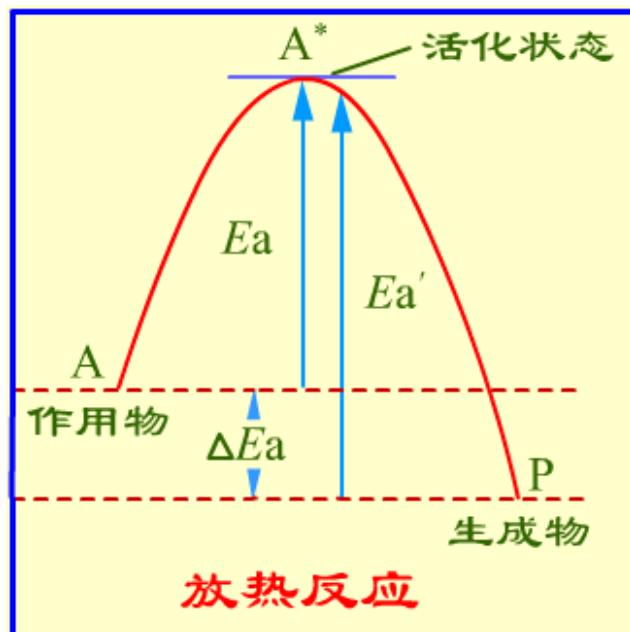
### 1、基元反应：

活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差值

设基元反应为



正、逆反应的活化能  $E_a$  和  $E_a'$  可以用图表示。



$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$$

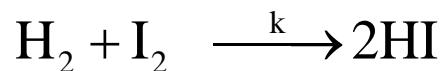
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_f}{dT} - \frac{d \ln k_b}{dT}$$

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \xrightarrow{K=\frac{k_f}{k_b}} \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2} - \frac{E'_a}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{E'_a}{RT^2}$$

$$\Delta_r H_m^\theta = E_a - E'_a$$

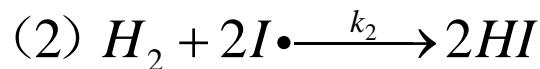
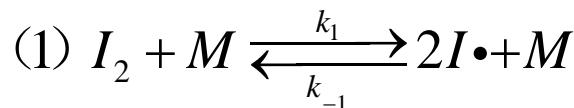
## 2、非基元反应：活化能称为表观活化能，没有明确的物理意义，是各基元反应活化能的组合



$$r = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

反应机理：



$$r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

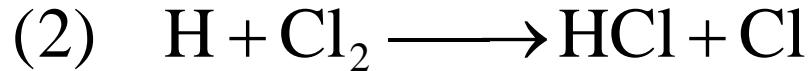
$$k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

$$Ea = E_{a,2} + E_{a,1} - E_{a,-1}$$

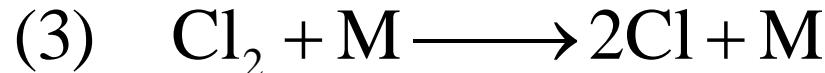
### 3、活化能的估算



$$E_a = (E_{A-A} + E_{B-B}) \times 30\%$$



$$E_a = E_{Cl-Cl} \times 5.5\%$$



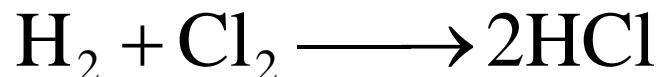
$$E_a = E_{Cl-Cl}$$



$$E_a = 0$$

## 11.9 链反应 (chain reaction)

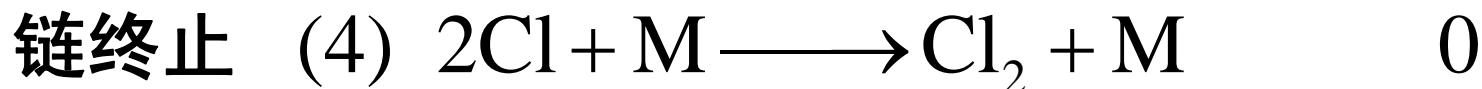
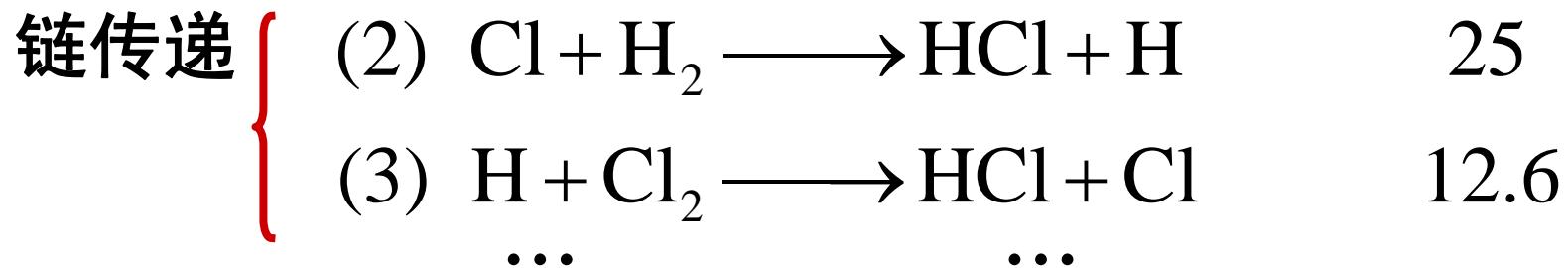
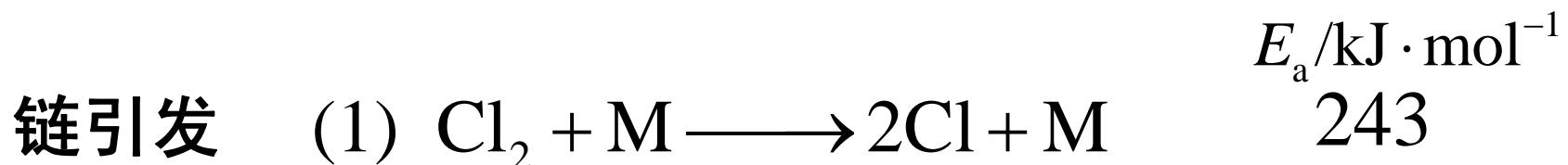
### 一、直链反应(*straight chain reaction*)



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

如果从反应机理导出的速率方程和表观活化能与实验值相符，说明反应机理是正确的。

推测反应机理为：



## 2、稳态近似(Steady State Approximation)

从反应机理导出速率方程必须作适当近似，稳态近似是方法之一。

假定反应进行一段时间后，体系基本上处于稳态，这时，**各中间产物的浓度可认为保持不变**，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。

$$\frac{d[\text{中间体}]}{dt} = 0$$

# 用稳态近似推导直链反应速率方程

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

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0 \quad (3)$$

将(3)代入(2)得:  $[\text{Cl}] = \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$  (4)

将(3),(4)代入(1)得：

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

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

与实验测定的速率方程一致。

$$k(\text{表观}) = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$$

$$E(\text{表观}) = E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4}) = [25 + \frac{1}{2}(243 - 0)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 146.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

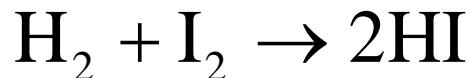
如果  $\text{H}_2, \text{Cl}_2$  直接反应：

$$\begin{aligned} E_a &= (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) \times 30\% = (435.1 + 243) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 30\% \\ &= 203.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

如果链从  $\text{H}_2$  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。

# 氢与碘的反应



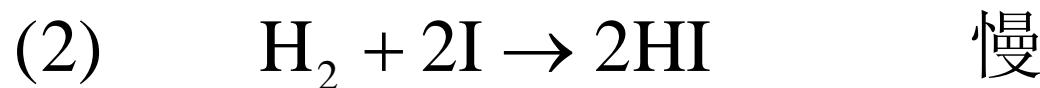
总包反应

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

实验测定的速率方程

---

反应机理：



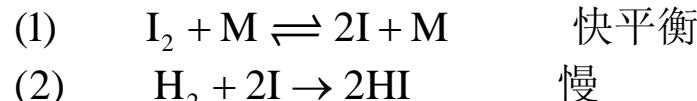
$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2] [\text{I}]^2$$

分别用稳态近似和平衡假设来求中间产物 $[\text{I}]$ 的表达式，并比较两种方法的适用范围。

# 用稳态近似法求碘原子浓度

$$\frac{1}{2} \frac{d[I]}{dt} = k_1 [I_2][M] - k_{-1} [I]^2[M] - k_2 [H_2][I]^2 = 0$$

反应机理:



$$[I]^2 = \frac{k_1 [I_2][M]}{k_{-1}[M] + 2k_2[H_2]}$$

$$r = k_2 [H_2][I]^2 = \frac{k_1 k_2 [H_2][I_2][M]}{k_{-1}[M] + 2k_2[H_2]}$$

因为(1)是快平衡,  $k_{-1}$ 很大; (2)是慢反应,  $k_2$ 很小,  
分母中略去 $2k_2[H_2]$ 项, 得:

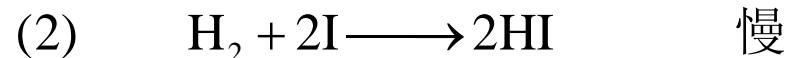
$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [H_2][I_2] = k[H_2][I_2]$$

与实验测定的速率方程一致。

### 3、用平衡假设法

反应(1)达到平衡时：

反应机理：



$$k_1[I_2][M] = k_{-1}[I]^2[M]$$

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[I_2]$$

$$r = k_2[H_2][I]^2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2] = k[H_2][I_2]$$

显然这个方法简单，但这个方法只适用于快平衡下面是慢反应的机理，即  $k_{-1} \gg k_2$ 。

## 二、支链反应——氢与氧气生成水汽的反应

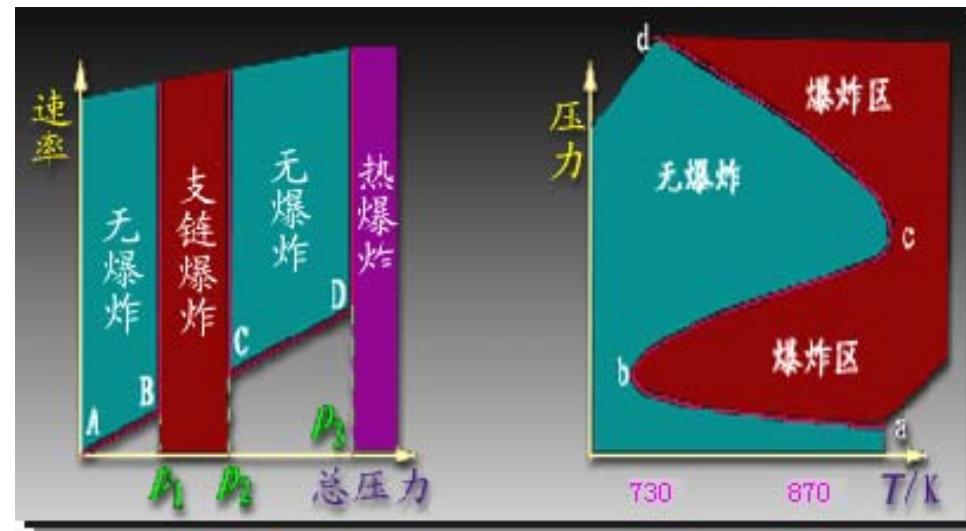
### 1、支链反应的特点

- (1)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$  链引发
- (2)  $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$  } 直链传递
- (3)  $\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- (4)  $\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO} + \text{O}$  } 支链传递
- (5)  $\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HO} + \text{H}$
- (6)  $\text{H}_2 + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
- (7)  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$  } 链终止(气相)
- (8)  $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
- (9)  $\text{H} + \text{HO} + \text{器壁} \longrightarrow \text{稳定分子}$  链终止(器壁上)

## 2、支链爆炸

反应(4)和(5)有可能引发支链爆炸, 但能否爆炸还取决于温度和压力。

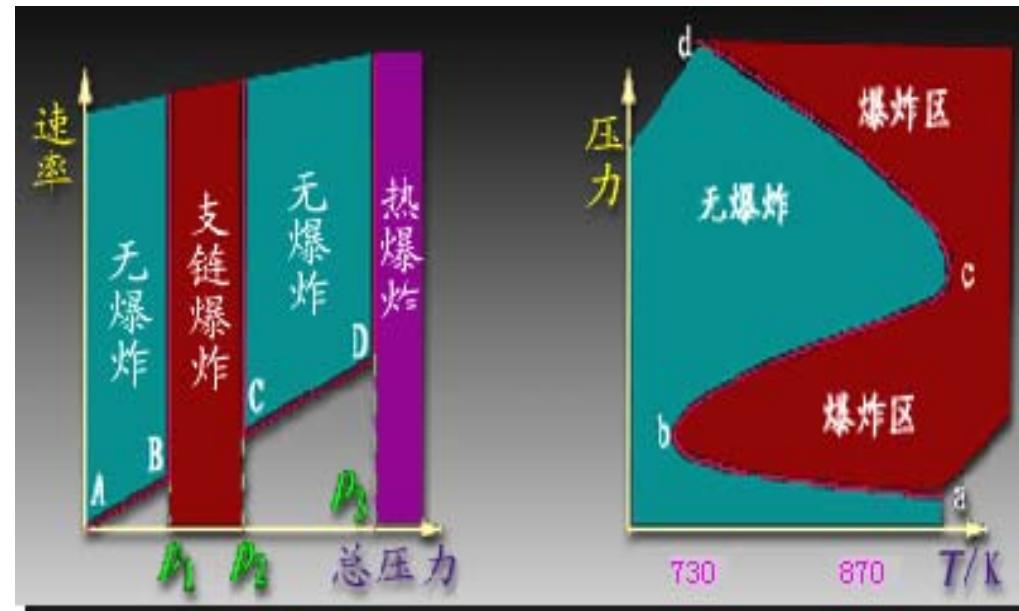
(1) 压力低于ab线, 不爆炸。



因活性物质在到达器壁前有可能不发生碰撞, 而在器壁上化合生成稳定分子, 如反应(9), ab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, 如反应(4)和(5), 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，如反应(6)–(8)，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。

## 11.10 拟定反应历程的一般方法

### 一、一般方法

1. 写出反应的计量方程。
2. 实验测定速率方程，确定反应级数。
3. 测定反应的活化能。
4. 用顺磁共振(EPR)、核磁共振(NMR)和质谱等手段测定中间产物的化学组成。

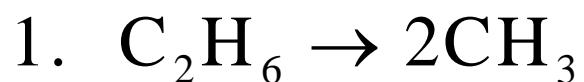
## 11.10 拟定反应历程的一般方法

5. 拟定反应历程。
6. 从反应历程用稳态近似、平衡假设等近似方法推导动力学方程，是否与实验测定的一致。
7. 从动力学方程计算活化能，是否与实验值相等。
8. 如果(6)(7)的结果与实验一致，则所拟的反应历程基本准确，如果不一致则应作相应的修正。

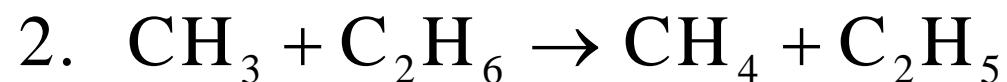
## 二、拟定反应历程的例子

1. 反应计量方程  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
2. 实验测定速率方程为一级,  $r = k[\text{C}_2\text{H}_6]$
3. 实验活化能  $E_a = 284.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
4. 发现有 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 等自由基。

## 5. 拟定反应历程。



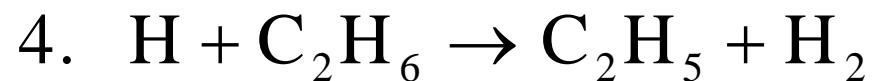
$$E_a = 351.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_a = 33.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_a = 167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_a = 29.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

...      ...



$$E_a = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

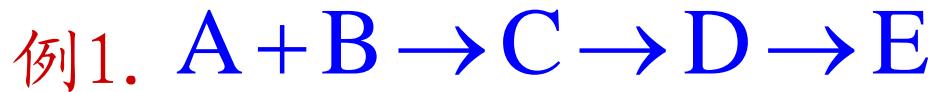
6. 根据历程，用稳态近似作合理的近似得动力学方程为：

$$r = -\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \left( \frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]$$

7.  $E_a$  (表观) =  $\frac{1}{2}(E_{a,1} + E_{a,3} + E_{a,4} - E_{a,5}) = 274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. 动力学方程、活化能与实验值基本相符，所以拟定的反应历程是合理的。

### 三、速率决定步骤



慢 快 快

$$r \approx k_1[A][B]$$

慢步骤后面的快步骤可以不考虑。



快 慢 快 快

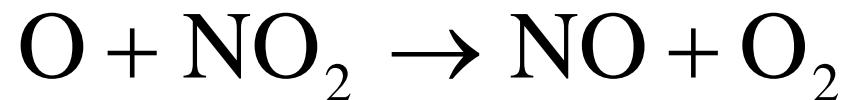
只需用平衡态近似法求出第1, 2步的速率。虽然第二步是速决步, 但中间产物C的浓度要从第一步快平衡求。

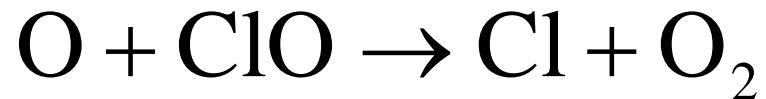
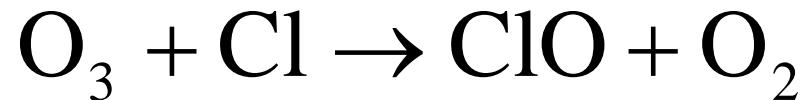
## 四、臭氧层空洞的产生与防止

在离地面10–50 km的区域是寒冷、干燥的同温层区，其中的臭氧层可防止宇宙射线和紫外光对地球生物的伤害。

当臭氧含量降低到一定程度，称之为**空洞**。

造成臭氧空洞主要是在同温层中发生了以下两类反应：





**氟里昂**和汽车尾气中的**氮氧化物**类化合物进入同温层后，在紫外光的作用下，产生NO和Cl，作为催化剂将持续不断地破坏奇数氧，造成臭氧含量的下降。所以地球上必须控制氮氧化物和氯氟烃的排放。

# JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF

**JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF (1852-1911)**

Dutch physical chemist, received the first Nobel Prize in chemistry in 1901 for “the discovery of the laws of chemical dynamics and of osmotic pressure.” Van’t Hoff was one of the early developers of the laws of chemical kinetics, developing methods for determining the order of a reaction; he deduced the relation between temperature and the equilibrium constant of a chemical reaction.

In 1874, van't Hoff (and also J.A. Le Bel, independently) proposed what must be considered one of the most important ideas in the history of chemistry, namely the tetrahedral carbon bond. Van't Hoff carried Pasteur's ideas on asymmetry to the molecular level , and asymmetry required bonds tetrahedrally distributed about a central carbon atom. Structural organic chemistry was born.

# **SVANTE AUGUST ARRHENIUS**

**SVANTE AUGUST ARRHENIUS (1859-1927)**

Swedish chemist, is recognized as one of the founders of physical chemistry. His theory of electrolytic dissociation was first presented in his doctoral dissertation to the University of Uppsala (1884), receiving only the award fourth class. A colleague correctly remarked: “This is a very cautious but very unfortunate choice.

It is possible to make serious mistakes from pure cautiousness. There are chapters in Arrhenius' thesis which alone are worth more or less all the faculty can offer in the way of marks." His theory was eventually accepted through the efforts of Ostwald, van't Hoff, and Nernst, when it became apparent that dissociation held the key to various phenomena in electrolytic solutions.

In 1903, Arrhenius was awarded the Nobel Prize for chemistry with the citation “In recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his theory of electrolytic dissociation.”

# Henry Eyring

## Henry Eyring (1901-1981)

The American Wild West's gift to chemistry, Eyring was like so many famous physical chemists, trained as an engineer-specifically a mining engineer. He worked for a time for the Inspiration Copper Co. but became discouraged by the dangers of mining. Although he was not personally in danger, he once witnessed three separate fatal accidents in one shift and felt deeply his responsibility as the engineer in charge for sending these men to their deaths.

He decided to enter chemical research and went to Berkeley, where he received a Ph.D. in physical chemistry in 1927. As an instructor at the University of Wisconsin, he did work with Farrington Daniels that kindled a lifetime interest in chemical kinetics. His 1934 paper on “The Activated Complex in Chemical Reactions” initiated a line of research that influenced the direction of theoretical chemical kinetics to the present day and laid the pattern for the application of the then-new quantum theory to the understanding of rates of chemical reactions.

He also contributed to our understanding of optical activity. His text, Quantum educate many generations of physical chemistry graduate students. He contracted for the book in 1933, and it was published in 1944, thus setting a new standard for lackadaisical authors.