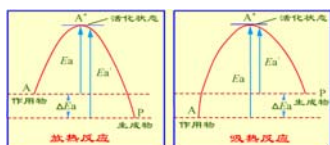


第十一章 化学动力学基础(一)



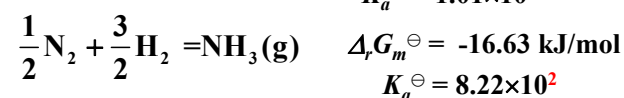
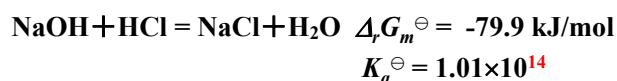
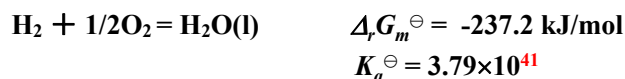
Edited by SunRu 20210309 15:26 苏州大学

11.1 化学动力学的任务和目的P154

一、化学动力学与热力学的关系

热力学：研究反应进行的_____以及外界条件对平衡的影响，即研究物质变化的_____。

如：298K时

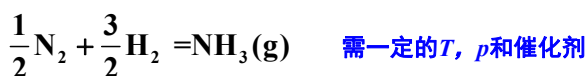
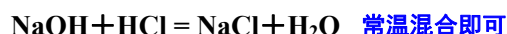


SodaS.R.

2

动力学：研究反应进行的_____和反应的_____即机理，即研究如何把这种可能性变为_____。

如：298K时



SodaS.R.

3

二、化学动力学的任务和目的 P154

1. 研究各种因素，包括浓度、温度、催化剂、溶剂、光照等对化学反应速率的影响；
2. 揭示化学反应如何进行的机理，研究物质的结构与反应性能的关系，了解反应历程可帮助了解有关物质结构的知识；
3. 目的是为了控制反应的进行，使反应按人们所希望的速率进行并得到所希望的产品。

SodaS.R.

4

三、化学动力学的发展简史 P155

回顾百年来诺贝尔化学奖的颁奖历程, 其中有**13次**颁发给了**22位**直接对化学动力学发展做出巨大贡献的科学工作者, 可见化学动力学在现代化学发展中的重要地位。

三大发展阶段:

- _____ 反应动力学阶段
- _____ 反应动力学阶段
- _____ 反应动力学阶段

SodaS.R.

5

第一阶段: _____ 动力学阶段 (19世纪后半叶到20世纪初)

主要特点: 改变宏观条件, 如温度、压力、浓度等来研究对总反应速率的影响, 其间有3次诺贝尔化学奖颁给了与此相关的化学家。

van' t Hoff (化学动力学和溶液渗透压的首创性研究, 1901, 首届)、**Arrhenius** (电离学说, 1903) 和 **Ostwald** (催化和化学平衡及反应速率基本原理, 1909)

主要成就: 质量作用定律和阿累尼乌斯公式的确立, 提出活化能的概念。

但由于测试手段低, 只能研究_____反应!

SodaS.R.

6

第二阶段（过渡阶段）：_____反应动力学阶段

（20世纪初至20世纪50年代前后）

主要贡献：反应速率理论(_____理论，_____理论)的提出、链反应的发现(反应历程中有自由基存在，总包反应由许多基元反应组成)、快速化学反应的研究、同位素示踪法在化学动力学研究上的广泛应用以及新研究方法和新实验技术的形成，由此促使化学动力学的发展趋于成熟。在此阶段有3次诺贝尔化学奖颁给了对化学动力学发展做出贡献的科学家。

SodaS.R.

7

元反应动力学阶段

- **Hevesy**因利用同位素作示踪物研究化学反应过程荣获了1943年度的诺贝尔化学奖；
- **Semenov**和**Hinshelwood**因研究化学反应的机理而获得1956年度诺贝尔化学奖；
- **Eigen**、**Norrish**和**Porter**也因通过极短能量脉冲导致平衡移动来研究快速的化学反应而获得了1967年度的诺贝尔化学奖。

SodaS.R.

8

第三阶段：_____动力学阶段（20世纪50年代以后）

主要成就：分子反应动态学（微观反应动力学）

重要的特点：由于研究方法和技术手段的创新，特别是随着分子束技术和激光技术在研究中的应用而开创了分子反应动力学研究新领域，带来了众多的新成果。尤其是20世纪80年代以来，仅从1986年到2002年的10多年间就有7次诺贝尔化学奖颁给了与此相关的科学家，可见其前沿性和创新性。

SodaS.R.

9

微观动力学阶段：

- 1986年，**Herschbach**、**李远哲**和**Polanyi**因对化学基元过程动力学的贡献而分享了诺贝尔化学奖；
- **Zewail**也因用_____化学研究化学反应的过渡态而获得了1999年度的诺贝尔化学奖；
- **Taube**因关于电子转移反应机理，特别是金属复合物中的电子转移反应机理的研究获得1983年度的诺贝尔化学奖；
- **Marcus**因化学系统中电子转移反应理论方面的贡献而独享了1992年度诺贝尔化学奖；
- **福井谦一**和**Hoffmann**也因各自独立地发展化学反应过程的理论而分享了1981年度的诺贝尔化学奖；
- **Kohn**在1964年发展了密度泛函理论，**Pople**设计了GAUSSIAN的计算程序，获1998年度诺贝尔化学奖；
- **Crutzen**、**Molina**和**Rowland**因在大气化学，尤其是臭氧的形成和分解的研究方面做出的杰出贡献而被授予1995年度诺贝尔化学奖。

SodaS.R.

10

11.2 化学反应速率表示法 P157

一、反应速率（rate of reaction）

（描述化学反应进展情况）

速度 *velocity* 是_____量，_____方向性。

速率 *rate* 是_____量，_____方向性，都是正值。

例如： $R \rightarrow P$

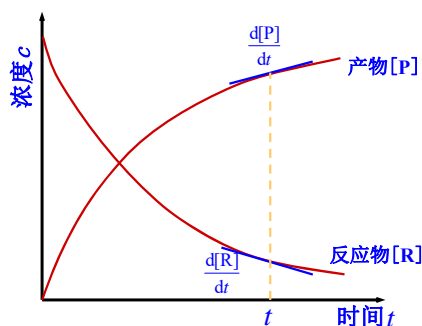
速度：

速率：

SodaS.R.

11

瞬时速率 $R \rightarrow P$

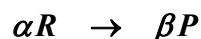
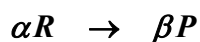


反应物和产物的浓度随时间的变化

SodaS.R.

12

反应进度 (extent of reaction)



对于任意反应 $e E + f F = g G + h H$

反应速率 (rate of reaction)

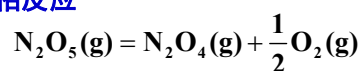
量纲:

说明:

- (1) 对于同一反应, 反应物的消耗速率以及产物的生成速率不一定相等。
- (2) 影响因素: r 不仅与反映本性、浓度等条件有关, 还与_____有关。

反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 在 328K 时 $\text{O}_2(\text{g})$ 的生成速率为 $0.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 如其间任一中间物浓度极低, 难以测出, 则该反应的总包反应速率为 _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, N_2O_5 之消耗速率为 _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, NO_2 之生成速率为 _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 对气相反应



量纲:

(2) 对多相催化反应 P159

$$r = \frac{1}{Q} \frac{d\xi}{dt} \quad Q \text{ 为催化剂的量, 如 } m, V, A$$

$$\begin{cases} r_m = \frac{1}{m} \frac{d\xi}{dt} & \text{催化剂的比活性} \\ r_v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} & \text{单位体积催化剂上的反应速率} \\ r_A = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt} & \text{单位面积催化剂上的反应速率} \end{cases}$$

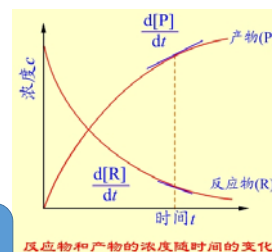
二、反应速率的测定 ($c \sim t$) P159

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 $\sim c_i$

压力、体积、旋光度、折射率、吸收光谱、电导、电动势、粘度或用现代谱仪 (IR, UV-VIS, ESR, NMR, ESCA 等) 等



优点:

- (1) 可进行_____分析
- (2) 连续跟踪

11.3 化学反应的速率方程 P160

速率方程（动力学方程）：

速率方程的表示法： $\left\{ \begin{array}{l} \text{微分式} \\ \text{积分式} \end{array} \right.$

SodaS.R.

19

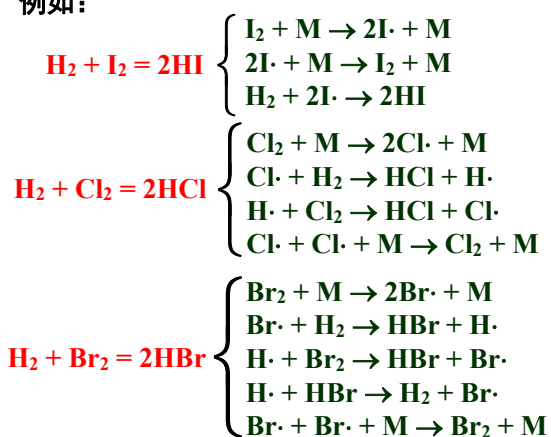
一、基元反应（简单反应） P160

1. 基元反应（elementary reaction）：反应物分子在碰撞中相互作用_____转化为生成物分子。
总包反应（overall reaction）：由若干个基元反应构成。
2. 反应历程（机理）（reaction mechanism）：总包反应中_____的所有基元反应。

SodaS.R.

20

例如：



SodaS.R.

21

3. 质量作用定律（law of mass action）

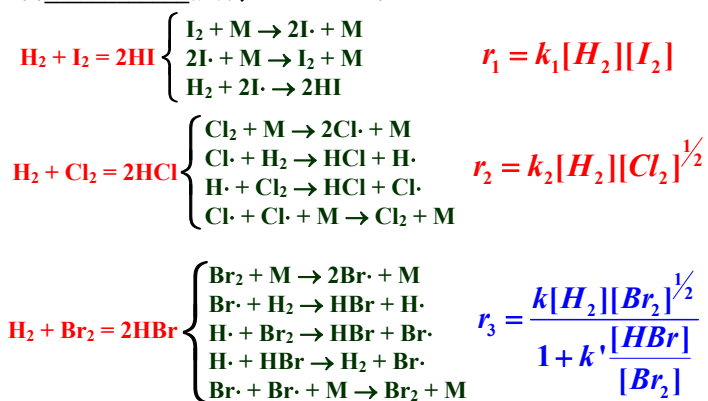
在_____反应中，化学反应速率与反应物的有效质量（即指_____）成正比。

对于_____反应 $\alpha\text{A} + \beta\text{B} + \gamma\text{C} \rightarrow \text{P}$

SodaS.R.

22

对于总包反应，由反应计量方程式不能直接得到其动力学方程，需_____获得，如 r_1 、 r_2 、 r_3 。



SodaS.R.

23

二、反应的速率方程 P162

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

1. 反应分子数和反应级数

反应级数：

对于基元反应，_____；

非基元反应， n 可为_____。

SodaS.R.

24

例如：

$$r = k_0 \quad \text{——反应}$$

$$r = k[A] \quad \text{——反应}$$

$$r = k[A][B] \quad \text{——, 对A和B各为——}$$

$$r = k[A]^2[B] \quad \text{——, 对A为——级, 对B为——级}$$

$$r = k[A][B]^{-2} \quad \text{——级反应}$$

$$r = k[A][B]^{1/2} \quad \text{——级反应}$$

$$r = \frac{k[A][B]}{1 - [B]^{1/2}} \quad \text{——级数}$$

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

反应分子数：——反应中引起反应所需的——分子数目。

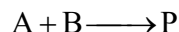
如：单、双、三分子反应。一般小于或等于——。

——反应

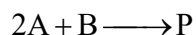
反应分子数



——分子反应



——分子反应



——分子反应

说明：（1）反应级数与计量系数——关

（2）对于基元反应：——

对于非基元反应：——的概念；反应级数根据实验确定，有时不确定。

$$\text{如：} \quad r_3 = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

$$\begin{cases} [Br_2] \gg k'[HBr], & r_3 = k[H_2][Br_2]^{1/2} \quad \text{——级} \\ [Br_2] \ll k'[HBr], & r_3 = k''[H_2][Br_2]^{3/2}[HBr]^{-1} \quad \text{——级} \end{cases}$$

2. 速率常数 k (rate coefficient of reaction) P163

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

（1）与浓度——的量，它相当于参加反应的物质都处于单位浓度时反应速率，不同反应有不同的速率常数。

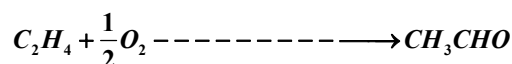
（2）量纲：——

（3）影响因素：温度、反应介质、催化剂、反应器的形状、性质等。光化反应的 k 还与光强度有关。 k 的值与反应的——和——有关。

注意：

1° 速率方程与方程式的写法——；

2° 速率方程中可包括反应物、产物的浓度项，也可能包括计量方程式中——的某物质的浓度项，如：



11.3 化学反应的速率方程(习题)

1. 判断正误：

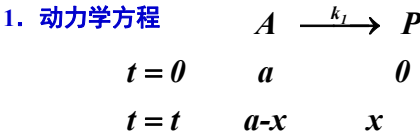
- （1）反应级数等于反应分子数 ()
- （2）反应级数不一定是简单的正整数 ()
- （3）具有简单级数的反应是基元反应 ()
- （4）不同反应若具有相同的级数形式，一定具有相同的反应机理 ()
- （5）反应分子数只能是正整数，一般不会大于3 ()
- （6）某化学反应方程式为 $A + B = C$ ，则该反应为双分子反应 ()

2. 反应 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 = \text{Pb} + 4\text{C}_2\text{H}_5$ 是否可能为基元反应, 为什么?

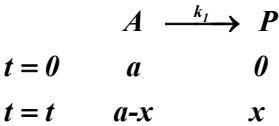
3. 如果反应 $2\text{A} + \text{B} = 2\text{D}$ 的速率可表示为:
 $r = -1/2 \text{d} c_{\text{A}} / \text{d} t = - \text{d} c_{\text{B}} / \text{d} t = 1/2 \text{d} c_{\text{D}} / \text{d} t$, 则其
反应分子数为 ()

- (A) 单分子 (B) 双分子
(C) 三分子 (D) 不能确定

11.4 具有简单级数的反应 P163
一、一级反应 (first order reaction)



微分式:



微分式:

不定积分:

定积分:

当 $x \rightarrow a$ 时, $t \rightarrow \underline{\hspace{2cm}}$, 反应不能进行到底!

4. 一级反应的特征

- (1) 以 作图为一直线, 斜率为
- (2) k_1 量纲:
- (3) 对于一给定反应, 是一个常数, 与初始浓度

5. 说明:

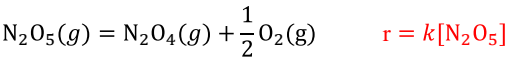
(1) 以 y 表示反应物分解的百分数, 则

(2) 低压气相反应

一级反应的

对于 n 级反应: 证明?

(3) 常见的一级反应: 放射性元素的蜕变、热分解反应、重排反应、水解反应等。



一级反应引伸的特点:

- (1) 所有_____都是与起始物浓度 a 无关的常数
(2)

SodaS.R.

◆ 衰期与寿期的区别:

设反应: $A \rightarrow P$

$t=0$	$c_{A,0}$	0
$t=t$	c_A	x

令 $\theta = \frac{c_A}{c_{A,0}}, \beta = \frac{x}{c_{A,0}}$

θ	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	0
衰期 t_θ	t_1	$t_{\frac{3}{4}}$	$t_{\frac{1}{2}}$	$t_{\frac{1}{4}}$	$t_{\frac{1}{8}}$	t_0

衰期是指反应发生后, 达到_____反应物浓度占起始反应物浓度某一分数时所需的时间。当剩下反应物恰好是起始的一半时所需的时间称为半衰期。

SodaS.R.

38

设反应: $A \rightarrow P$

$t=0$	$c_{A,0}$	0
$t=t$	c_A	x

令 $\theta = \frac{c_A}{c_{A,0}}, \beta = \frac{x}{c_{A,0}}$

β	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{7}{8}$	1
寿期 t_β	t_0	$t_{\frac{1}{8}}$	$t_{\frac{1}{4}}$	$t_{\frac{1}{2}}$	$t_{\frac{3}{4}}$	$t_{\frac{7}{8}}$	t_1

寿期是指_____的反应物占起始浓度达某一分数时所需的时间。当转化掉一半所需的时间称为半寿期。

SodaS.R.

39

一级反应 (例题)

4. 假如具有下列半衰期的等物质的量的放射性元素中, 哪一种对生态是瞬时最危险的? ()
(A) 4.5×10^9 年 (B) 65年 (C) 1min (D) 12天
5. 某一同位素的 $t_{1/2}=12$ h, 则48h后, 它的浓度为起始浓度的 ()
(A) 1/16 (B) 1/8 (C) 1/4 (D) 1/2
6. 反应 $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ 的 k 的单位是 s^{-1} 。对该反应的下述判断哪个对? ()
(A) 单分子反应 (B) 双分子反应
(C) 复杂反应 (D) 不能确定

SodaS.R.

40

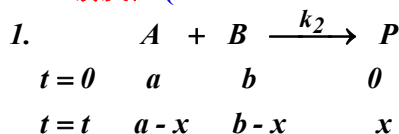
例题

- 7、纯 BHF_2 被引入292K恒容的容器中发生下列反应:
 $6BHF_2(g) \rightarrow B_2H_6(g) + 4BF_3(g)$
不论起始压力如何, 发现1h后, 反应物分解8%, 求:
(1) 反应级数
(2) 计算速率常数
(3) 当起始压力为101325Pa时, 2h后容器中的总压

SodaS.R.

41

二、二级反应(second order reaction) P165



k_2 量纲:

SodaS.R.

42

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

(1) $a = b$ 则

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

不定积分:

定积分:

$x \rightarrow a$ 时, $t \rightarrow \infty$, 反应不能进行到底

半衰期:

SodaS.R.

43

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

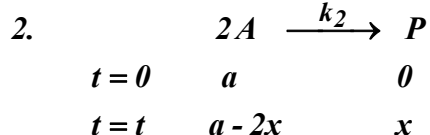
(2) $a \neq b$, 则

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \begin{cases} \text{不定积分: } \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + C \\ \text{定积分: } k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \end{cases}$$

$t_{1/2}$ 对 A 与 B 而言_____。

SodaS.R.

44



SodaS.R.

45

二级反应的特征:

(1) 若以 $\frac{1}{a-x}$ 或 $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$ 对 t 作图

应得一直线, 其斜率为_____

(2) k_2 量纲: _____

(3) $t_{1/2}$ 与初始浓度_____

常见的二级反应有: 加成、取代、消去及分解反应

SodaS.R.

46

二级反应引伸的特点:

对于 $a=b$ 的反应:

二级反应例题: P168 例1, 2

求 k 有两种方法:

- 计算法 (至少计算出3组数据然后取平均)
- 作图法 (电脑作图打印出来贴在作业本上或者用坐标纸作图)

SodaS.R.

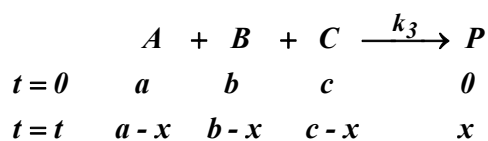
47

三、三级反应(third order reaction) P170



SodaS.R.

48

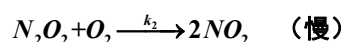
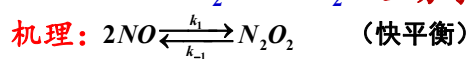
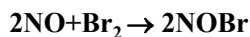
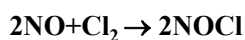
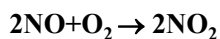
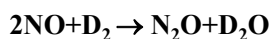
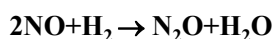


三级反应的特征：

1. 与 t 成线性关系 $\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + C$
2. k_3 量纲： $r = \frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3$
3. 半衰期： $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = k_3 t$

引伸的特点：

在气相中目前仅知5个与NO有关的三级反应 P171



速控步：

第一个反应快平衡：

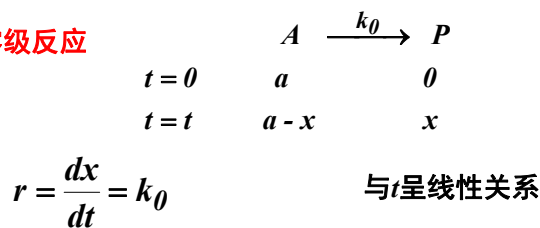
代入 (1) 式，得：

四、零级反应 (Zeroth order reaction) P173

反应速率方程中不出现反应物浓度项，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



k_0 的量纲：

半衰期：

五、准级数反应 (pseudo order reaction)

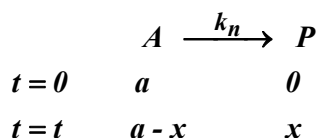
在速率方程中, 若某一物质的浓度远远大于其它反应物的浓度, 或是出现在速率方程中的催化剂浓度项, 在反应过程中可以认为没有变化, 可并入速率系数项, 这时反应总级数可相应下降, 下降后的级数称为准级数反应。

例如: (1) $r = k[A][B]$

(2) $r = k[H^+][A]$

例1. 298K, 反应 $I + I + Ar \longrightarrow I_2 + Ar$, 已知 $k = 0.59 \times 10^{16} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 当 $[I]_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[Ar]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 求半衰期 $t_{1/2}$

六、n 级反应(nth order reaction) ($n \neq 1$)



具有简单级数反应的速率公式和特征 P175

级数	微分式	积分式	k的单位	半衰期	线性关系
一级	$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	时间 ⁻¹	$\frac{0.693}{k_1}$	$\ln(a-x) - t$
二级	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$ $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$	$k_2 = \frac{x}{ta(a-x)}$ $k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	浓度 ⁻¹ , 时间 ⁻¹	$\frac{1}{k_2 a}$	$\frac{1}{a-x} - t$ $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - t$
三级	$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$	$k_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$	浓度 ⁻² , 时间 ⁻¹	$\frac{3}{2k_3 a^2}$	$\frac{1}{(a-x)^2} - t$
零级	$\frac{dx}{dt} = k_0$	$k_0 = \frac{x}{t}$	浓度, 时间 ⁻¹	$\frac{a}{2k_0}$	$x - t$

七、反应级数的测定法 P176

大多数化学反应的微分速率方程都可以表达为幂乘积形式:

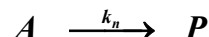
$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

反应级数为:

有的反应虽不具备这样的形式, 但在一定范围内也可近似地按这样的形式处理。

在化学动力学研究中, 确定反应级数是至关重要的一步。

n 级反应的特征



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

➤ $\frac{1}{c_A^{n-1}}$ 与 t 呈线性关系

➤ 半衰期:

➤ k_n 的量纲:

1. 积分法（尝试法）

得到 $c_A \sim t$ 或 $x \sim t$ 的动力学数据，可作两种尝试：

(1) 计算法

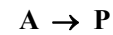
(将 c_A, t 值代入各速率定积分式中计算 k 值)

(2) 作图法

$c_A \sim t$ 零级 $\ln c_A \sim t$ 一级 $1/c_A \sim t$ 二级 $1/c_A^2 \sim t$ 三级

积分法适用于具有简单级数的反应。

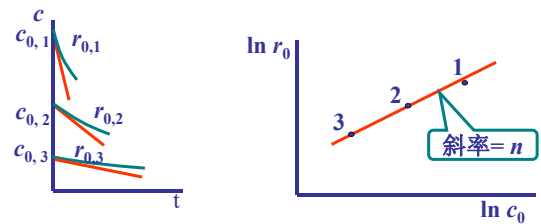
2. 微分法P177



P179 例2

思考：若用微分法测定一个反应的反应级数，请设计步骤！

初速率法(初浓度法)：



2. 微分法 $A \rightarrow P$

$$\ln r = \ln k + n \ln c_A$$

3. 半衰期法(对一级反应不适用)

作图：

\Rightarrow 斜率

$$\text{计算: } \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{c_{A,0}'}{c_{A,0}} \right)^{n-1}$$

也可用_____等计算！

如果对反应速率有影响的反应物不止一种, 其微分速率方程符合下式:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

实验中常用**降级**的处理方法, 再用前述各种方法求得这一反应物的级数。同理分别求得每一反应物的级数 α 、 β 、 γ ……及总反应级数 n 。

4. 孤立法 (改变物质数量比例法)

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

若 c_B 、 c_C 不变, 当 $c_{A,2} = 2c_{A,1}$, 测得 $r_2 = 4r_1$, 则

$$\alpha = \underline{\hspace{2cm}}$$

请简述:

1. 零级, 一级, 二级, 三级反应的特征
分别是什么?

2. 引申的特点即 $t_{1/2}$ 、 $t_{3/4}$ 、 $t_{7/8}$ 分别等于几?

$$n = 1:$$

$$n = 2:$$

$$n = 3:$$

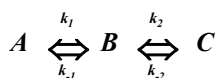
[例]某有机物 A 的水解反应, 用酸作催化剂, 其速率方程可表示为:

$$-d[A]/dt = k[H^+]^\alpha[A]^\beta \quad ([H^+] = \text{常数}), \text{实验数据如下: } (25^\circ\text{C})$$

	[A]/mol·dm ⁻³	[H ⁺]/mol·dm ⁻³	$t_{1/2}$ /h	$t_{3/4}$ /h
(1)	0.1	0.01	1	2
(2)	0.1	0.02	0.5	1

试求 α 、 β 的值为多少?

11.5 几种典型的复杂反应P182



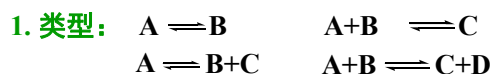
①若 k_2 、 $k_{-2} \ll k_1$ 、 k_{-1} , 则

②若 $k_{-1} \gg k_1$ 、 $k_2 \gg k_{-2}$, 则

③若 $k_1 \gg k_{-1}$ 、 $k_2 \gg k_{-2}$, 则

④若 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 k_{-2} 均不可忽略, 则

一、对峙反应(Opposing Reaction) P183



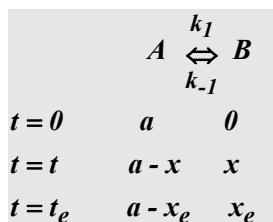
2. 特点:

(1)

(2) 反应平衡时,

(3)

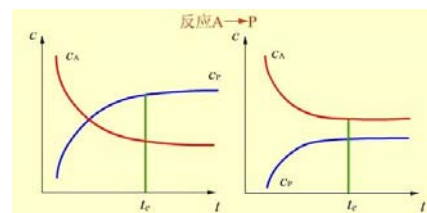
3. 1-1级对峙反应



SodaS.R.

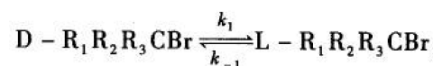
73

4. 动力学特征



$t \rightarrow \infty$ 时,

5. 实例：分子重排和异构化反应等



SodaS.R.

74

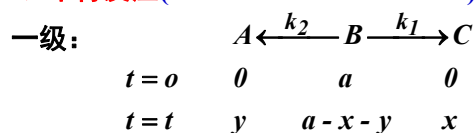
【例】对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, 起始浓度为 $c_{A,0}$, 且 $c_{B,0}=0$, 此时初始速率为每分钟消耗A 0.20%, 平衡时有80%的A转化为B, 求 k_1, k_2 。

解:

SodaS.R.

75

二、平行反应(Parallel or Side Reaction) P185



1. 特点:

(1) 反应速率取决于_____的一步

(2) 在反应的任何时刻:

若各平行反应的级数不同, 则无此特点

SodaS.R.

76



请思考:

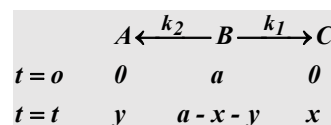
通过延长反应时间多获得某一产物是否可行?

SodaS.R.

77

2. 速率方程

(1) 一级

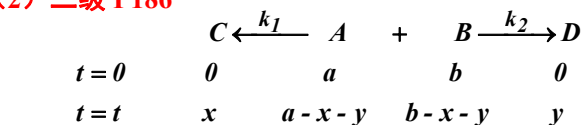


SodaS.R.

78

$$\begin{cases} x = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \\ y = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \end{cases}$$

(2) 二级 P186



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

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

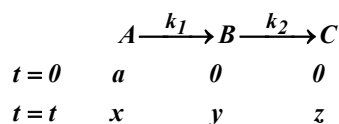
$$a=b \text{ 时 } \frac{x+y}{a(a-x-y)} = (k_1 + k_2)t$$

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

三、连续反应(Consecutive Reaction) P187

1. 特点:

2. 速率方程

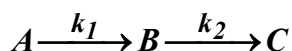


$$\Rightarrow \begin{cases} y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \end{cases}$$

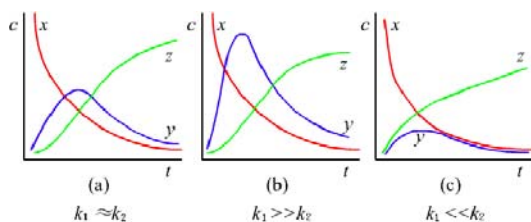
当 y 有极大值时,



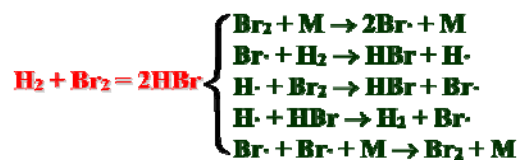
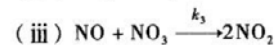
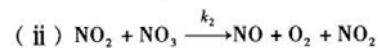
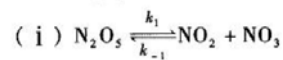
讨论:



速率控制步骤 (反应速率取决于_____的一步)

 $k_1 \gg k_2$ 第二步控制 $k_1 \ll k_2$ 第一步控制

实例:

例 8 N_2O_5 分解反应的历程如下:

* § 11.6 基元反应的微观可逆性原理P190

对于1-1级对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

$$r_1 = k_1[A] \quad r_{-1} = k_{-1}[B]$$

达平衡时 $r_1 = r_{-1} \quad \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$

对任一对峙反应，平衡时其基元反应的**正向反应速率与逆向反应速率必须相等**。这一原理称为精细平衡原理。

精细平衡原理是微观可逆性对大量微观粒子构成的宏观系统相互制约的结果。

SodaS.R.

85

“时间反演对称性”在力学方程中，如将时间 t 用 $-t$ 代替，则对正向运动方程的解和对逆向运动方程的解完全相同，只是二者相差一个正负符号。

对于化学反应，微观可逆性可以表述为：**基元反应的逆过程必然也是基元反应，而且逆过程就按原来的路程返回。**

从微观的角度看，若正向反应是允许的，则其逆向反应亦应该是允许的。

在复杂反应中如果有一个决速步，则它必然也是逆反应的决速步骤。微观可逆性与精细平衡原理之间的关系是因果关系。

SodaS.R.

86

§ 11.7 温度对反应速率的影响P191

一、速率常数与温度的关系

——Arrhenius经验式P191

二、反应速率与温度关系的几种类型 P194

三、反应速率与活化能之间的关系 P195



SodaS.R.

87

一、速率常数与温度的关系——Arrhenius经验式P191

➤ van' t Hoff (1852-1911)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_____，反应速率近似增加_____倍。**

这个经验规律可以用来估计温度对反应速率的影响。

SodaS.R.

88

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。

SodaS.R.

89

➤Arrhenius 经验式(1889年) P192

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：

A — 指前因子（_____因子）； _____

E_a — 实验（表现）活化能

E_a 和 A 只决定于反应物质的本性而与温度无关。

有啥用？

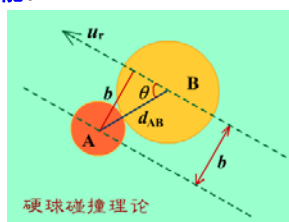


SodaS.R.

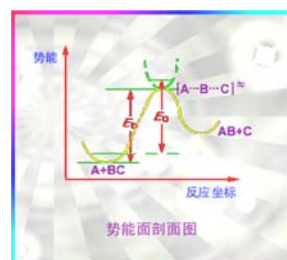
90

➤对活化能的理解 —— 理论

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”，由非活化分子变成活化分子所要的能量称为（表观）活化能。



➤对活化能的理解 —— 理论



$$E_a = E_b + \left\{ \frac{1}{2} h \nu_0^* - \frac{1}{2} h \nu_0(\text{reactant}) \right\} L + mRT$$

➤Arrhenius 经验式的其它形式P193

例题：某药物分解30%即为失效，若放置在3℃的冰箱中保存期为两年，某人购回此新药物，因故在室温（25℃）下搁置了两周，试通过计算说明此药物是否已失效。已知该药物分解百分数与浓度无关，且分解活化能为130.0 kJ · mol⁻¹。

➤Arrhenius 经验式的其它形式

假定A、E_a与T无关，将上式对T微分，得：

适用条件：适用于_____。

形式速率方程的复杂反应（包括气相、液相反应，其E_a为表观活化能）；**不适用于**_____的复杂反应。

➤热力学和动力学对r~T关系看法的矛盾(1) P194

(1) 热力学观点

根据van't Hoff 公式

1. 对于吸热反应

T升高

结论：_____有利于正向反应

2. 对于放热反应

T升高

结论：_____不利于正向反应

➤ 热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法的矛盾(2) P194

(2) 动力学观点

通常_____, 所以 _____ 升高, 正向反应速率_____。

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。

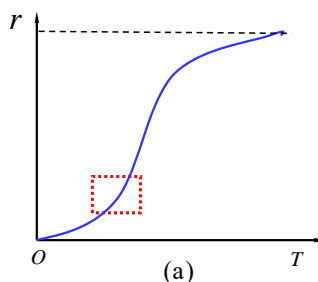
二、反应速率与温度关系的几种类型 P194

通常有如下几种类型:

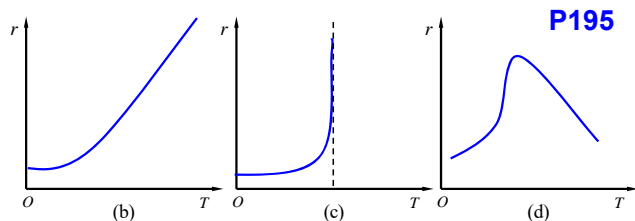
$T \rightarrow 0, r \rightarrow 0$

$T \rightarrow \infty, r$ 有定值

这是一个在全温度范围内的图形。



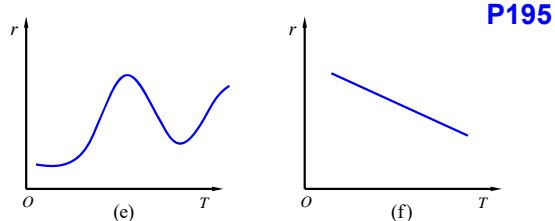
在常温的有限温度区间中进行, 所得的曲线由图(b)来表示。



(b) 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。

(c) 开始时温度影响不大, 到达一定极限时, 反应以_____的形式极快的进行。

(d) 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_____反应和_____反应。



(e) 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**逆反应**。

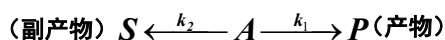
(f) 温度升高, 速率反而下降。这种类型很少, 如NO氧化成NO₂。

三、反应速率与 E_a 之间的关系* P195

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a,1}}{RT^2}, \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a,2}}{RT^2}$$

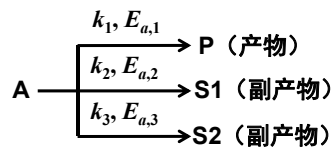
结论: _____ 有利于 _____ 的反应,
_____ 有利于 _____ 的反应。

➤ 平行反应中的温度选择原理 P197



若 $E_{a,1} > E_{a,2}$, 则_____有利

若 $E_{a,1} < E_{a,2}$, 则_____有利



若 $E_{a,3} > E_{a,1} > E_{a,2}$, 则需寻找一个最有利于产物P生成的_____温度。

思考：1.在反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, A \xrightarrow{k_3} D$ 中，已知 $E_{a,1} > E_{a,2} > E_{a,3}$ ，C是所需要的产物，为了提高C的产量，选择反应温度时，应选择：（ ）

(A) 较高 (B) 较低
(C) 适中 (D) 任意

SodaS.R.

103

11.8* 关于活化能 E_a p197

一、活化能 E_a

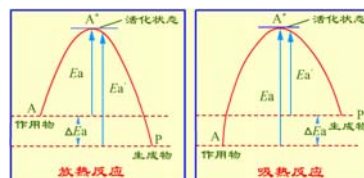
1. 基元反应

Tolman 证明：

E_a ：实验活化能（反应物分子能发生有效碰撞的能量要求）

单个分子

如： $A \rightarrow P$

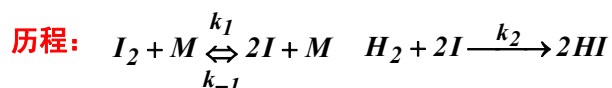
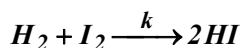


SodaS.R.

104

2. 复杂反应

（活化能无明确物理意义，只是各基元反应活化能的特定组合）



平衡假设：

SodaS.R.

105

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

式中

A 为表观指前因子， E_a 为表观活化能

SodaS.R.

106

二、活化能与温度的关系P200

1. 等容对峙反应：

$$\Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT}$$

SodaS.R.

107

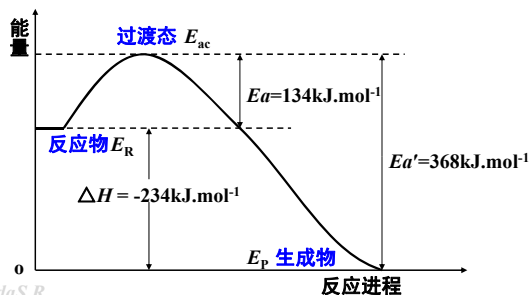
二、活化能与温度的关系P200

1. 等压对峙反应：

正反应的活化能：

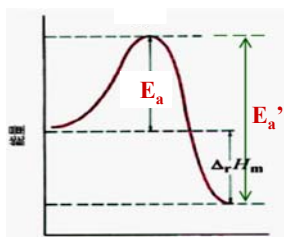
逆反应的活化能：

所以

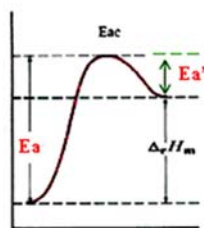


SodaS.R.

108



$E_a < E_a'$, $\Delta_r H_m$ 0,
 反应。



$E_a > E_a'$, $\Delta_r H_m$ 0,
 反应。

2. 对于温度范围较宽的实验或溶液中的反应

$$k = AT^m \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad A, E_c, m \text{ 均由实验定!}$$

$$\text{或 } \ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E_c}{RT}$$

E_a 对反应速率的影响: $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

E_a 在指数上对 k 影响很大, 300K时,

E_a 下降4 kJ·mol⁻¹, 则

E_a 下降8 kJ·mol⁻¹, 则

一般反应

常选用合适的催化剂 , 以降低活化能。

[例] 在恒温下, 加入催化剂能加快反应速率的原因是由于 ;

而升高温度能增加反应速率的原因是由于 。

三、活化能的求算

1.

假定 E_a 在 $T_1 \sim T_2$ 间为常数

若一反应在 T_1, T_2 时的 , 则

2. 活化能的估算 P201

(1) 基元反应 $A-A + B-B \rightarrow 2(A-B)$

(2) 有自由基参与的基元反应 $A + B-C \rightarrow A-B + C$

(3) 由中性分子生成自由基 $A-B + M \rightarrow A + B + M$

(4) 自由基复合反应 $A + B + M \rightarrow A-B + M$

8. 两一级平行反应(k_1 、 k_2),下列结论不正确的是? ()

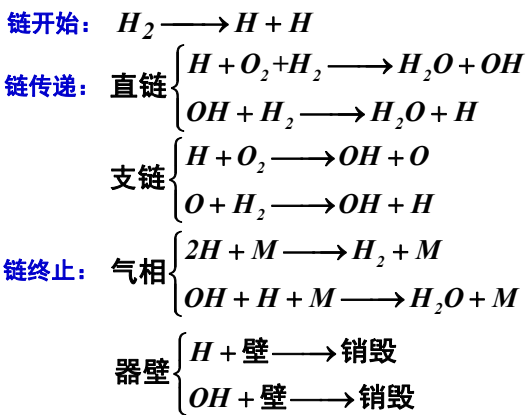
- (A) $k_{总} = k_1 + k_2$ (B) $k_1 / k_2 = [B] / [C]$
(C) $E_{a,总} = E_{a,1} + E_{a,2}$ (D) $t_{1/2} = 0.693 / (k_1 + k_2)$

9. 反应 $A + BC \longrightarrow AB + C$ 的焓变 $\Delta_r H_m > 0$, A、C是自由基, ϵ_{AB} 、 ϵ_{BC} 是分子AB、BC的摩尔键焓。以下哪个关系式可估算该反应的活化能 E_a ? ()

(A) $0.055\epsilon_{AB}$ (B) $0.055\epsilon_{AB} + \Delta_r H_m$
(C) $0.055\epsilon_{BC}$ (D) $0.055\epsilon_{BC} - \Delta_r H_m$

例：山脚下大气压力为101.325kPa，山顶上为71kPa，在山脚下煮鸡蛋10min可以煮好，而在山顶上煮鸡蛋30min才能煮好。已知水的汽化热为40.6kJ·mol⁻¹，求该反应的活化能。

11.9 链反应(chain reaction)205



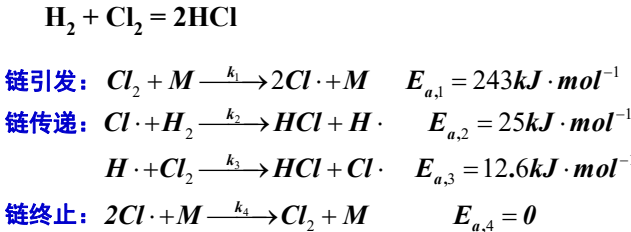
链反应的基本步骤 P202:

1. 链引发 (chain initiation):
- 产生_____ (中间体、游离基、链载体)
- _____, 具有很高的化学活性。如: $H\cdot$ 、 $HO\cdot$ 、 $CH_3\cdot$
- _____的作用:
- (1) 自由基的高度活性, 可引起一般稳定分子所不能进行的反应;
- (2) 自由基参加反应, 经常会在产物中产生一个或几个新的自由基。

2. 链传递(chain propagation): E_a _____ kJ·mol⁻¹
- 直链反应(straight chain reaction)
- 支链反应(Chain-Branching Reaction)
3. 链终止 (chain termination)
- 自由基消除方式有两种:
- 一是两个_____成中性的分子, 从而失去传递能力;
- 二是通过_____失去能量变为中性的分子 (特点之一)
- 改变反应器形状或表面涂料等都可能影响反应速率。

一、直链反应(straight chain reaction)P202

(一个自由基消失的同时产生_____自由基, 即自由基数目不变)

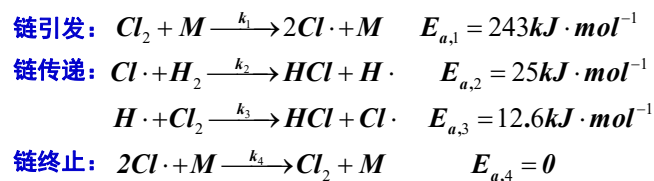


稳态近似法(Steady State Approximation):

由于自由基等中间产物极活泼、浓度低、寿命又短,因此可近似认为在反应达到_____后,其浓度_____。

SodaS.R.

121



根据质量作用定律:

SodaS.R.

122

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k_2 [Cl \cdot] [H_2]$$

式中 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$
 $\therefore k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$

SodaS.R.

123



1. 该反应为何不是基元反应,而以链反应的机理进行?
2. 链引发为何从 Cl_2 开始?

分析:

故反应选择_____的链反应进行。

\therefore 反应总是从 Cl_2 开始而不是从 H_2 开始

任何反应都会选择_____的途径进行。

SodaS.R.

124

二、支链反应(Chain-Branching Reaction) P205

—— H_2 和 O_2 反应的历程

根据造成爆炸的原因,可将爆炸分为两类:

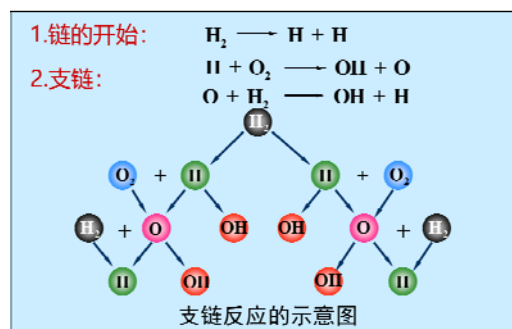
1. 热爆炸: $k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$

当一个_____反应在散热不良,甚至无法散热的环境下进行时,反应热使反应体系温度迅速上升,而温度又使反应速率再按指数规律上升,放热也跟着上升等,这样恶性循环很快使反应速率几乎无止境增加下去,最后导致爆炸。

SodaS.R.

125

2. 支链爆炸: _____使反应速率加快



爆鸣气 ($H_2:O_2 = 2:1$)

SodaS.R.

126

链开始: $H_2 \longrightarrow H + H$

链传递: 直链 $\begin{cases} H + O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + OH \\ OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H \end{cases}$

支链 $\begin{cases} H + O_2 \longrightarrow OH + O \\ O + H_2 \longrightarrow OH + H \end{cases}$

链终止: 气相 $\begin{cases} 2H + M \longrightarrow H_2 + M \\ OH + H + M \longrightarrow H_2O + M \end{cases}$

器壁 $\begin{cases} H + \text{壁} \longrightarrow \text{销毁} \\ OH + \text{壁} \longrightarrow \text{销毁} \end{cases}$

压力较高
压力较低

销毁为主
销毁为主

SodaS.R.

127



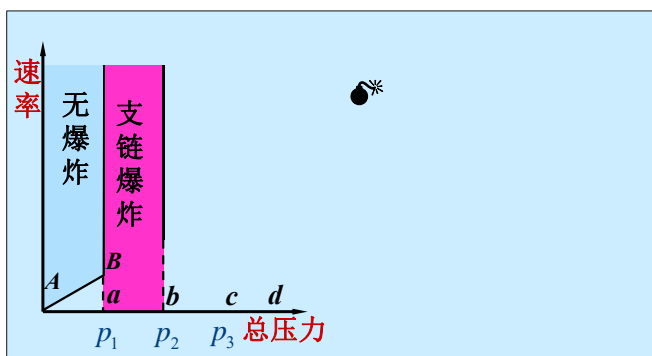
◆ 何时发生支链爆炸?

◆ 大容器易爆还是小容器易爆?

SodaS.R.

128

何时发生支链爆炸?

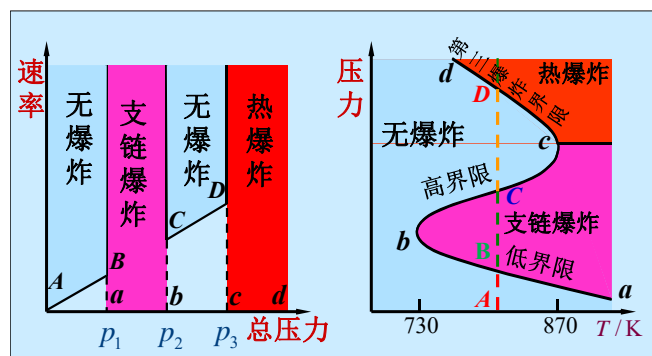


反应容器越大, 自由基能跑到器壁上去的数目_____, 故**第一爆炸极限**与_____有关。

SodaS.R.

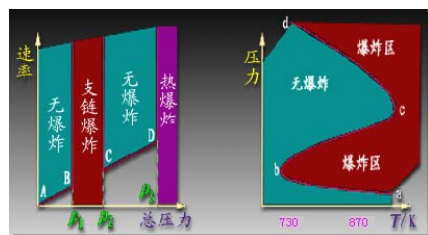
129

何时发生支链爆炸?



SodaS.R.

130



压力较低 ----- **销毁为主** **第一爆炸极限** p_1

压力较高 ----- **销毁为主** **第二爆炸极限** p_2

第三爆炸界限是由于_____没有反应活性而引起的。即使在较高的压力之下它的寿命也很长, 以致可以扩散到器壁上。

SodaS.R.

131

何时发生支链爆炸? 表11.5 P207

可燃气体	爆炸界限%	可燃气体	爆炸界限%
H_2	4-74	CO	12.5-74
NH_3	16-27	CH_4	5.3-14
CS_2	1.25-44	C_2H_6	3.2-12.5
C_2H_4	3.0-29	C_6H_6	1.4-6.7
C_2H_2	2.5-80	CH_3OH	7.3-36
C_3H_8	2.4-9.5	C_2H_5OH	4.3-19
C_4H_{10}	1.9-8.4	$(C_2H_5)_2O$	1.9-48
C_5H_{12}	1.6-7.8	$CH_3COOC_2H_5$	2.1-8.5

使用这些气体需注意。若在反应器的适当位置装上带有**化学传感器的警报器**, 可告知或自动记录反应体系中易爆物的成分, 以免发生事故。

SodaS.R.

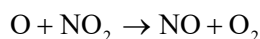
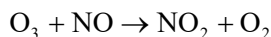
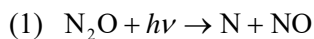
132

臭氧层空洞的产生与防止

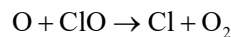
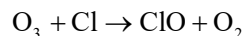
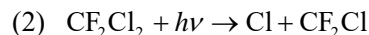
在离地面10-50 km的区域是寒冷、干燥的**同温层**区，其中的臭氧层可防止宇宙射线和紫外光对地球生物的伤害。

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：



净反应：



净反应：

_____和汽车尾气中的_____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_____和_____的排放。

绿色、纳米

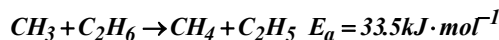
*11.10 拟定反应历程的一般方法P207

一、一般步骤：

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。
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。

例如：

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 CH_3 、 C_2H_5 等自由基。
5. 拟定反应历程：



... ..



6. 根据历程，用稳态近似作合理的近似得动力学方程为：

$$r = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$$

7. $E_a(\text{表观}) = \frac{1}{2}(E_{a,1} + E_{a,3} + E_{a,4} - E_{a,5}) = 274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
8. 动力学方程、活化能与实验值基本相符，所拟定的反应历程是合理的。

二、复合反应的近似处理方法 P208

1. 稳定态近似处理（稳态法）

假定中间产物的生成速率和消耗速率近似相等的处理方法称为稳态法。

当**中间产物非常活泼（如自由基）**并因而以极小浓度存在时运用此法较适宜。

2. 平衡假设

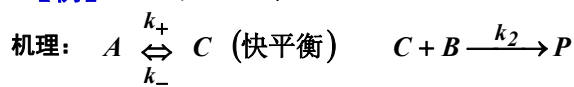
对于存在速控步的复杂反应，速控步之前的各步反应均可认为是易于近似达到平衡的。

3. 速控步

总反应速率基本等于最慢步即 k 最小一步的速率。

总反应速率与速控步以后的各步反应的 k 无关。

【例】 $A + B \longrightarrow P$



稳态法: $\frac{d[C]}{dt} = k_+[A] - k_-[C] - k_2[B][C] = 0 \Rightarrow [C] = \frac{k_+[A]}{k_- + k_2[B]}$

$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[C][B] = \frac{k_+k_2[A][B]}{k_- + k_2[B]}$ 形式复杂, 但全面

平衡假设: $\frac{[C]}{[A]} = \frac{k_+}{k_-} \Rightarrow [C] = \frac{k_+}{k_-}[A]$

$r = k_2[B]\frac{k_+}{k_-}[A] = \frac{k_2k_+}{k_-}[A][B] = k[A][B]$ 形式简单

条件: $k_+ \gg k_2, k_- \gg k_2[B]$

SodaS.R.

139

稳态法和平衡假设法两者间的比较

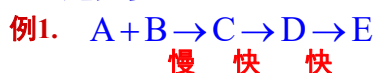
应用条件 $\begin{cases} \text{稳态法} \text{ — 用于 } k_+ \ll (k_- + k_2[B]) \text{ 的情况} \\ \text{平衡假设} \text{ — 用于 } k_+ \gg k_2 \text{ 及 } k_- \gg k_2[B] \text{ 的情况} \end{cases}$

优缺点 $\begin{cases} \text{稳态法} \text{ — 优点: 所得最终动力学方程中包含了复合反应中全部动力学参数 } (k_1, k_{-1}, k_2) \\ \text{缺点: 所得动力学方程的形式复杂} \\ \text{平衡假设} \text{ — 缺点: 所得最终动力学方程中只有一个动力学参数 } (k_2), \text{ 而且包含在 } k_2, K_c \text{ 的乘积} \\ \text{优点: 所得动力学方程的形式简单} \end{cases}$

SodaS.R.

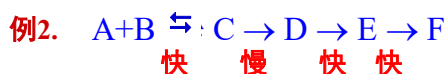
140

【速控步】



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

慢步骤后面的快步骤可以不考虑。



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。

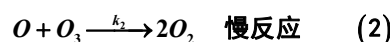
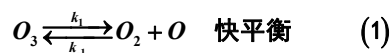
SodaS.R.

141



讨论与思考:

设臭氧分解反应 $2O_3(g) = 3O_2(g)$ 的机理为



求反应速率 $-\frac{d[O_3]}{dt}$ 的表达式。

SodaS.R.

142

本章基本要求

1. 掌握等容反应速率的表示法及基元反应、反应级数等基本概念。
2. 掌握零级、一级、二级反应的速率公式及其各种特征, 并能由实验数据确定简单反应的级数。
3. 掌握三种典型的复杂反应的特点, 并学会使用合理的近似方法作一些简单的计算。
4. 掌握温度、活化能对反应速率的影响, 理解阿仑尼乌斯经验式中各项的含义, 计算 E_a 、 A 、 k 等物理量。
5. 掌握链反应的特点, 会用稳态近似、平衡假设和速控步等近似方法从复杂反应的机理推导出速率方程。

SodaS.R.

第十一章 化学动力学基础(一) (作业)

章节	习题 P216
11.4	2, 6, 9, 12, 13, 14
11.5	16, 18, 19
11.7-8	17, 20, 21, 25, 34
11.10	26, 27, 32

SodaS.R.

144