

第三章 大气化学反应动力学基础

3.1 化学反应动力学基本原理

化学动力学	chemical kinetics 是研究化学 反应速率 rate of reaction 和 反应机理 mechanism of reaction 的化学分支
化学反应	有的进行得很快, 例如 爆炸反应 、强酸和强碱的中和反应等, 几乎在顷刻之间完成; 有的进行的很慢, 例如 岩石风化 、钟乳石生长、放射性元素镭的衰变等, 历时千百万年才有显著的变化。 我们希望找到方法加快有益污染物消除的反应, 减缓有害污染物生成的反应。
中心问题	研究化学转化如何进行: 反应机理 (反应历程) 研究化学转化进行速率: 化学动力学 (环境(温度、压力、浓度、介质和催化剂)对过程速率的影响)
中心任务	大气化学反应动力学具体任务: 定量地研究大气污染物种在大气中的化学反应速率, 解释化学反应机理, 并为大气化学模式提供各种重要参数。

3.1.1 化学反应速率与方程

3.1.1.1 化学反应

通用描述	aA+bB → cC+dD A、B、C、D 是反应参与物和生成物物种名称 a、b、c、d 为对应上述物的化学计量系数
基元反应	elementary reaction 反应物微粒(分子、原子、离子或自由基)在碰撞中相互作用 直接转化 为生成物分子, 简称基元反应
总包反应	overall reaction 生成产物的反应 由若干个基元反应所构成 , 只代表了最终的结果
示例	H₂与I₂生成HI的气相反应 : 经研究证实是分三步进行的: ① I ₂ + M → 2I· + M ② 2I· + M → I ₂ + M ③ 2I· + H ₂ → 2HI 总反应 ④: H₂ + I₂ = 2HI 反应①~③为基元反应, 反应④它是由三个基元反应所构成的总包反应。
反应机理	表示一个反应是由哪些基元反应组成或从反应形成产物的具体过程, 又称反应历程。
注意	① 化学反应方程式是否为基元反应 必须通过实验才能确定 ② 一般的化学反应方程式只是一个计量方程式, 只代表 反应总结果 , 不能反映进行的实际途径。

3.1.1.2 反应速率

引入	Δt时间内反应物浓度和生成物浓度的变化值 t ₁ 时的浓度 c(A) ₁ c(B) ₁ c(C) ₁ c(D) ₁ t ₂ 时的浓度 c(A) ₂ c(B) ₂ c(C) ₂ c(D) ₂ 则每个反应物的速率有 Δt = t ₂ - t ₁ Δc = c ₂ - c ₁ 则 $\bar{r}(A) = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}$ $\bar{r}(D) = \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$ 单位: mol · L⁻¹ · s⁻¹
示例	反应: 2N ₂ O ₅ = 4NO ₂ + O ₂ $\bar{r}(N_2O_5) = -\frac{1.95-2.10}{100} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\bar{r}(NO_2) = \frac{\Delta c(NO_2)}{\Delta t} = \frac{0.30-0}{100} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\bar{r}(O_2) = \frac{\Delta c(O_2)}{\Delta t} = \frac{0.0750-0}{100} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 由此可见: 不同物质表示的反应速率数值是不同的 上例中, $\bar{r}(N_2O_5) : \bar{r}(NO_2) : \bar{r}(O_2) = 2 : 4 : 1$ 即 反应速率之比等于方程式相应物质分子式之前的系数之比
定义式	$\bar{r} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$ [A]、[B]、[C]、[D]代表A、B、C、D的浓度 定义为反应物反应速率除以反应物计量系数。上式反映了质量的守恒, 称为 质量作用定律 。

- 特点**
- ① 对同一反应，数值的大小与选择的物质种类无关，只有一个值
 - ② 对于**反应物**，**浓度变化为负值**
 - ③ 在实际应用中，常选浓度变化**易测定那种物质**来表示化学反应速率

3.1.1.3 反应速率方程

定义 在一定温度下，**反应速率**往往可以表示为反应体系中**各组分浓度的某种函数关系**

$$r = K[A]^m[B]^n[C]^p[D]^q$$

速率常数 K 为**速率常数**。其不是绝对常数：与反应物的本性、反应温度、反应介质、催化剂的存在有否、反应容器的器壁性质等有关，**但与浓度无关**

级数 m, n, p, q 称为此反应对反应物的**级数**，可以为零，整数或分数

- 注意**
- ① **气相反应**中，产物级数一般为0，**反应速率只与反应物浓度有关**，与产物浓度无关 $r = k[A]^m[B]^n$
 - ② 当温度不变时，若有**基元反应** $aA + bB = cC + dD$ ，**级次等于系数**，方程可得 $r = k[A]^a[B]^b$
 - ③ **非基元反应**的速率方程式中，反应物的级数不一定与化学计量系数有直接对应关系，不能由化学反应方程式直接写出，而要由实验确定。

3.1.1.4 反应级次

反应级次 $r = k[A]^a[B]^b$ a 称为**A的分级数**， b 称为**B的分级数**，分别表示A、B浓度对反应速率影响的程度。

总反应级数 $n = a + b + \dots$

- 注意**
- ① 对于复合反应 $a, b \dots$ 和 n 的数值完全是由实验测定的，它们的值可以是零、正整数、分数或负数。
 - ② 如反应中某一组分大量存在，前后浓度基本不变，反应级次可以约减。
 - ③ 它们并不一定和化学计量系数有直接的对应关系。
 - ④ 反应级数的大小表示浓度对反应速率的影响程度，**反应级数越大，反应速率受到浓度的影响越大**

示例 卤化氢在 700K 以上的生成反应的计量式分别为： $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

实验测得速率方程为 $V_1 = k_1[H_2][Cl_2]^{1/2}$ $V_2 = k_2[H_2][I_2]$

反应 1: 对 H_2 是 1 级， Cl_2 是 0.5 级，总级数为 1.5 级；**反应 2:** 对 H_2 和 I_2 都是 1 级，总级数为 2 级
即便是很相似的反应，其反应级数也可能有不同。

零级反应 **反应速率是常数，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、氨在铂或钨金属表面分解。
速率方程: $-\frac{d[A]}{dt} = k_0$ $[A] = a - k_0t$ 浓度线性递减

一级反应 **反应速率与反应物浓度成正比**。如放射性衰变等。
速率方程: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$

$[A] = ae^{-k_1t}$ 浓度指数递减

二级反应 常见的二级反应有乙烯、丙烯的二聚作用，碘化氢的热分解反应等。

3.1.2 半衰期与寿命

半衰期 即反应物浓度达到**0.5a**的时间 $t_{0.5}$ ， $t_{0.5} = \frac{1}{k_1} \ln 2$ 可见半衰期与反应物的初始浓度无关，**与速率常数成反比**。常用来测定岩石、骨骼和古代艺术品等考古文物的年代。

自然寿期 τ **反应物浓度下降到初始浓度的 1/e 时的反应时间**，用 τ 表示，也称**平均寿命**。对一级反应： $\tau = \frac{1}{k}$

应用实例 通过测定 ^{14}C 和 ^{12}C 的比值，可估计古生物遗骸的年龄。 ^{14}C 由宇宙线中的高能中子与大气中 ^{14}N 的碰撞而产生， ^{14}C 是放射性核素，一经产生，立即开始衰变 $^{14}_6C \rightarrow ^{14}_7N + ^0_{-1}e$ $t_{1/2} = 5770$ 年
由于不断产生和衰变， ^{14}C 大气中的浓度被认为是稳定不变的。 ^{14}C 在大气中结合进 CO_2 中，通过光合作用进入植物，然后进入动物。只要动植物有生命，新陈代谢就使得它们体内的 ^{14}C 的浓度稳定不变。一旦它们死亡，也就停止了对 ^{14}C 的摄取。由于衰变，其遗体内的 ^{14}C 浓度不断降低。如果 ^{14}C 的浓度降低到稳定浓度的一半，可推断该生物距今约有 5770 年的历史。

3.1.3 反应速率常数

3.1.3.1 阿伦尼乌斯经验公式

单位		实验	初始浓度 mol L ⁻¹		速率 mol · l ⁻¹ · s ⁻¹
			NO	Br ₂	
	零级反应	反应速率方程 $r = k$, 单位 cm ³ s ⁻¹	0.10	0.10	1.2
	一级反应	反应速率方程 $r = k[A]$, 单位 s ⁻¹	0.10	0.20	2.4
	二级反应	反应速率方程 $r = k[A][B]$, 单位 cm ³ s ⁻¹	0.10	0.30	3.6
	三级反应	反应速率方程 $r = k[A]^2[B]$, 单位 cm ⁶ s ⁻¹	0.20	0.10	4.8
			0.30	0.10	10.8

引例 由右侧实验数据推断速率方程并计算反应速率常数 $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$

由 1\2\3 组可见反应速率线性增加, 则 $[Br_2]^1$, 由 1\4\5 可见 $[NO]^2$, 反代可求 K

公式 $K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 其中 K 为速率常数, R 为摩尔气体常量, 单位 J/mol · K T 为热力学温度, 单位 K

E_a 为表观活化能, 单位为 J/mol A 为指前因子 (也称频率因子)

解释 ① 该式表明反应速率常数与温度呈指数关系, 故此式称为反应速率随温度而变的指数定律
 ② 该定律除对所有的基元反应适用外, 对于一大批 (不是全部) 复杂反应也适用
 ③ 阿伦尼乌斯方程一般适用于温度变化范围不大的情况, 这时 A 和 E_a 变化不大。若温度范围较大, 则阿伦尼乌斯方程会产生误差

注意 ① E_a 对 K 有显著影响, 在室温下每增加 $4kJ \cdot mol^{-1}$, K 值降低约 80%。
 ② $T \uparrow K \uparrow$ 一般反应温度每升高 10°C, K 将增大 2~4 倍
 ③ 对同一反应, 升高一定温度, 在高温区值增加较少, 因此对于原本反应温度不高的反应, 可采用升温的方法提高反应速率
 ④ 对不同反应, 升高相同温度, E_a 大的反应 K 增大倍数多, 升高温度对反应慢的反应有大的加速作用

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

例题 1. 某种酶催化反应 $E_a = 50 kJ/mol$, 求从正常体温 37°C 发烧到 40°C 时, 仅从反应速率理论上考虑, 此酶催化反应速率应增大多少倍?

$$\ln \frac{k_{313}}{k_{310}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} = \frac{50 \times (313 - 310) \times 10^3}{8.314 \times 313 \times 310} = 0.186 \quad \frac{k_{313}}{k_{310}} = 1.20 \quad \text{反应速率理论上应增加 } 20\%$$

实际上, 酶的催化反应具有很严格的生理生化条件, 高温会使酶部分失活。

2. 某一级反应, 在 300K 时反应完成 50% 需时 20min, 在 350K 时反应完成 50% 需时 5.0min, 计算该反应的活化能。

$$\therefore \frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} \quad \therefore \ln \frac{20}{5.0} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{350^2 - 300^2}{350 \times 300} \right) \quad E_a = 2.42 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$$