

第10章 化学动力学

化学反应应用于实际生产主要有两方面：一是了解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；二是了解反应进行的速率和反应的历程（机理）——化学动力学。

在第一种情况下——化学热力学只能指出在给定条件下，反应能否发生及进行到什么程度，至于如何把可能性变为现实性及进行的速率，热力学就无法回答了。

例如，298K时， $\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta_r G_m^\circ = -237.19 \text{ kJ/mol}$$

从热力学的观点，这一反应具有很大的平衡常数，反应进行的趋势非常大，但需要多长时间，热力学却无法回答。实际上，常温常压下把氢和氧放在一起几乎不发生反应。

如果升高温度至1073K，该反应却以爆炸的方式瞬间完成。若选用适当的催化剂（Pd），即使在常温常压下也可以较快的速率完成（氢氧电池）。化学反应的速率在实际生产中的运用是非常重要的。在某些情况下，人们希望反应的速率减慢（如金属腐蚀，颜料，涂料等）。

化学动力学的基本任务是研究化学的速率和各种因素（如温度、浓度、催化剂、介质、光等）对反应速率的影响及化学反应进行的机理。反应机理就是反应物究竟是按什么途径，经过哪些步骤才能转化为最终产物。同时知道了反应机理，可以找出决定反应速率的关键所在，使主反应按照我们所希望的方向进行。

化学动力学的发展，经历了三个阶段，一是宏观动力学阶段，二是微观反应动力学阶段（二十世纪前叶）及近几十年发展的态-态反应动力学(分子反应动态学)。

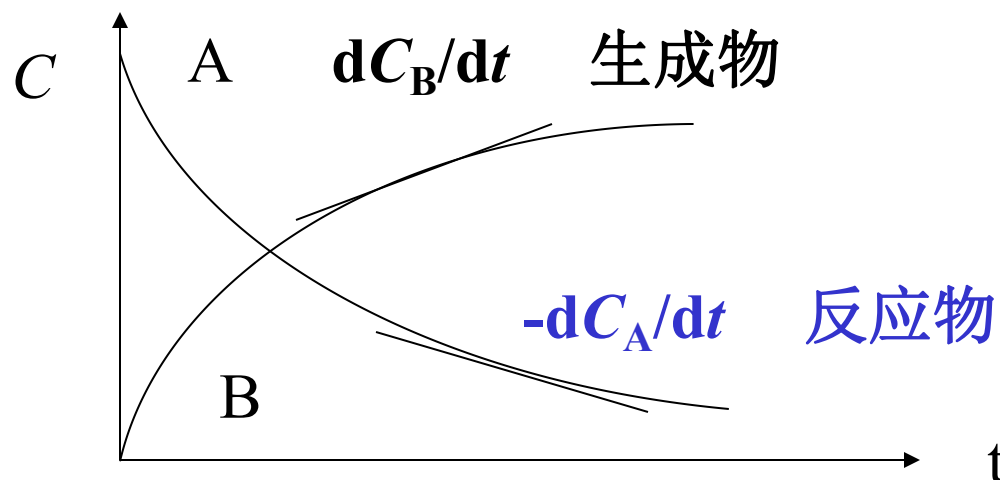
第一阶段最主要的成就是质量作用定律的确立及阿伦尼乌斯公式的确立。

第二阶段，随着物理测试手段水平的提高提出了碰撞理论和过渡态理论。

在此时期，一个重要的发现就是链反应。如燃烧反应、有机物的分解、烯烃的聚合等，在反应过程中有自由基存在，而且总反应是由许多基元反应组成的，即从宏观反应动力学向微观反应动力学过渡由于分子束和激光技术的发展和运用，从而开创了分子反应动态学，深入到微观世界研究反应的细节，李远哲（美籍华人），1986年诺贝尔化学奖得主，他的研究内容就有动力学方面——主要是交叉分子束研究。

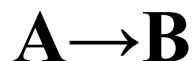
10.1. 反应速率及测定

反应速率通常是以单位时间内反应物或产物的浓度变化来表示的。



随着反应的进行，反应物逐渐消耗，反应速率随着减小，因而反应速率本身随着反应时间而变化。

所以用**瞬时速率表示反应速率**。如上图所示。
某一点切线的斜率就是该时刻 t 的瞬时速率。



此反应的速率可表示为：

$$r = -\text{d}C_{\text{A}}/\text{d}t = \text{d}C_{\text{B}}/\text{d}t$$

C_{A} 、 C_{B} 分别为反应物A和产物B在 t 时刻的瞬时浓度，单位为 mol/dm^3 ，而时间通常用秒(日、月、年)表示，因而速率 r 单位是 $\text{mol}/\text{秒} \cdot \text{dm}^3$ 。式中负号是因为反应速率为正值。对反应物来说 $\text{d}C_{\text{A}}/\text{d}t$ 为负值，加负号为正。**注意：反应中，反应物和产物的系数不同时，则用不同物质浓度随时间的变化率来表示反应速率时将不同。**对于一任意化学反应：



消耗 **a** mol的A时必消耗 **b** molB，生成 **g** mol的G和 **h** mol的H。

$$\text{速率 } r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dC_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dC_H}{dt}$$

或用反应进度表示

$$r = \frac{dC_B}{v_B dt} = -\frac{d\xi}{V dt}, \quad \xi = \frac{\Delta n_B}{v_B}; \quad d\xi = \frac{dn_B}{v_B}$$

原则上，反应速率用参与反应的任一种物质浓度的改变表示都可以，而实际上，常采用其中较易测定的一种物质浓度随时间的变化。

反应速率的测定：测定反应物或产物(参与反应的任意一种物质)浓度随时间变化。

- 按浓度分析的方法可分为化学法和物理法：
 - 1】化学法 在某一时刻取出部分样品，并设法使反应停止（用骤冷、冲稀、加阻化剂或除去催化剂），然后进行化学分析，此方法能直接得到不同时刻某物质的浓度值，但实验操作往往烦琐。

2】物理法

- 每种物质都有自己的物理性质，如压力、体积、颜色、吸收光谱、旋光度、电导、介电常数、粘度、折光率等，从这些物理性质随时间的变化关系来衡量反应速率。对于不同反应选用不同的方法和仪器，如：色谱，光谱，折光率等。

该法的特点是：迅速方便，可以不停止反应系统进行连续测定。由于不是直接测定浓度，首先是选择与浓度变化呈线性关系的一些物理量。

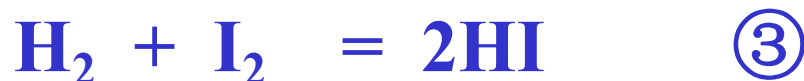
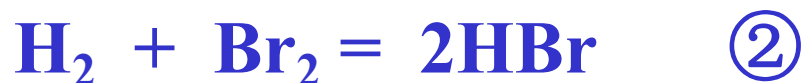
影响反应速率的主要因素有：反应本性，反应物浓度、温度、催化剂、光、溶剂等。对于大多数反应，其反应时间从数秒至数天，近几十年各种快速反应动力学技术发展很快，可以测量毫秒、微秒甚至皮秒(10^{-12}s)内发生的反应。

10.2 反应速率与浓度的关系

10.2.1 基元反应，简单反应和复合反应

我们通常所写的化学方程式绝大多数并不代表反应的真正历程，而仅代表反应的**总结(总包反应)**。

如 在气相中，**氢与卤素**（**Cl₂、Br₂、I₂**）反应：



根据大量实验结果，H₂和X₂反应都不是一步直接反应，而是经历一系列的步骤：

氢与卤素 (Cl_2 、 Br_2 、 I_2) 反应:

- ①一般分为二步: $\text{I}_2 + \text{M} = 2\text{I} \cdot + \text{M}$
 $\text{H}_2 + 2\text{I} \cdot = 2\text{HI}$ —— 叁分子反
- ② 分为四步: $\text{Cl}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Cl} \cdot + \text{M}$
 $\text{Cl} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H} \cdot$
 $\text{H} \cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl} \cdot$
 $2\text{Cl} \cdot + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$
- ③ 分为五步: $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Br} \cdot + \text{M}$
 $\text{Br} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H} \cdot$
 $\text{H} \cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br} \cdot$
 $\text{H} \cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br} \cdot$
 $\text{Br} \cdot + \text{Br} \cdot + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$

$\text{H}\cdot$ ——**自由基**(含有不成对价电子的原子或原子团或称为分子碎片)。 M 是起能量传递的第三体, 惰性物质。反应的动力学含义就是代表反应进行的真实过程——**反应机理**。

上述诸反应式(具体步骤)就是反应机理。

我们把这种能代表反应机理的由反应物分子(指分子、原子离子或自由基)在碰撞中相互作用直接转化为产物分子的反应步骤——**称为基元反应**。

如果一个化学反应机理简单, 仅由一个基元步骤所构成——**称为简单反应**。如环丁烯开环反应。

如果一个化学反应机理复杂, 由两个或两个以上的基元步骤所构成——**称为复合(杂)反应**。

上述皆为复合反应。双分子、三分子。三分子以上的反应非常少。

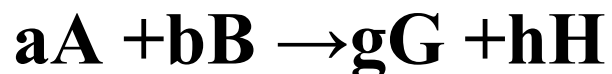
一般说来，基元反应的反应分子数为其反应物系数之和。

①②③反应中，是各基元反应的宏观总效果——总包反应。而组成总包反应中那些基元反应以及反应发生的顺序——称为该反应的反应机理或反应历程。

10.2.2 反应速率方程

- 表示反应速率和浓度等参数的关系式称为化学反应的速率方程——也叫动力学方程。

基元反应的速率方程比较简单，如基元反应：

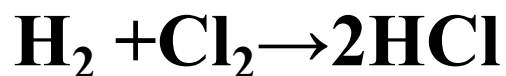
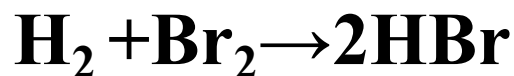
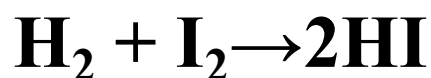


$$r = kC_A^a C_B^b$$

即基元反应的速率与反应物浓度的乘积成正比。其中各浓度的指数就是反应式中相应各物质的系数。基元反应的这个规律——称为质量作用定律。

k ——**反应速率常数**，也称比速率，它相当于反应物浓度为单位浓度时的反应速率。 k 不随浓度而变，随温度、溶剂和催化剂等而变化，**单位随反应级数而定**。

反应速率方程是由实验来确定的，对基元反应比较简单，但复杂反应就复杂一些。如上述反应。



$$r = \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

这三个反应总反应形式上相同，但有不同的反应机理，速率方程就不同。

10.2.3 反应级数

当一反应速率与反应物浓度的关系具有浓度幂乘积的形式，如： $-\mathrm{d}C_{\mathrm{A}}/\mathrm{d}t = kC_{\mathrm{A}}^{\alpha} C_{\mathrm{B}}^{\beta} \dots$

定义：浓度指数之和为该反应的级数 n ：

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

如上 $\mathrm{H}_2 + \mathrm{Cl}_2 \rightarrow 2\mathrm{HCl}$, $r = k[\mathrm{H}_2][\mathrm{Cl}_2]^{1/2}$ 就是一个1.5级的反应。反应级数 n 由实验确定，其值可以是正整数1, 2, 3..., 可以为0, 也可以是分数或负数。

反应级数与反应分子数是两个不同的概念。反应级数是宏观概念——实验测定值。反应分子数是微观概念——微观基元反应而言。它只能是正整数1、2或3。对基元反应或简单反应，反应物系数之和为反应分子数，一般也等于反应级数。反应分子数不变，级数依反应条件有所不同。

10.3. 具有简单级数速率方程积公式

10.3.1 一级反应

不管化学反应机理如何，**n**是由实验测得反应速率只与反应物浓度的一次方成正比，一级反应。

$$-dc/dt = k_1 c$$

积分： $\ln c = -k_1 t + B$

B为积分常数， $t = 0$ ，则 $c = c_0$ ，则 $B = \ln c_0$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t \quad \text{或} \quad C = C_0 e^{-k_1 t}$$

一级反应

- 一级反应:



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

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

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

或

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

不定积分式

$$\int -\frac{dc_A}{c_A} = \int k_1 dt$$

$$-\ln c_A = k_1 t + \text{常数}$$

或

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

$$-\ln(a-x) = k_1 t + \text{常数}$$

则定积分可写成 $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

当反应物反应掉一半时： $x=(1/2)a$ ， 则有

$$t_{1/2} = 0.693/k_1 \quad \text{半衰期}$$

一级反应的特点之一： 半衰期 $t_{1/2}$ 与初始浓度无关。 $t_{1/2}$ 与 k_1 成反比。

一级反应的特点之二： k_1 单位为 $(\text{时间})^{-1}$

一级反应的特点之三： $\ln c = -k_1 t + B$ 。 $\ln c \sim t$ 为直线关系

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

(3) $c / c_0 = \exp(-k_1 t)$

反应间隔 t 相同, c / c_0 有定值。

例：放射性元素蜕变属一级反应

- 金属钚（Pu）的同位素进行 β 经14天后，同位素的活性降低6.85%，试求此同位素的蜕变常数和半衰期。分解90%需多长时间？

解：设反应开始时物质的量为100%，14天后剩余未分解为 $(100 - 6.85)\%$ ，则由一级反应速率方程

$$\ln c = -k_1 t + B$$

例

•

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$= \frac{1}{14} \ln \frac{100}{100-6.85} = 0.00507(\text{天})^{-1}$$

• $t_{1/2} = 0.693/0.00507 = 136.7 \text{天}$

90% 需时

$$t = \frac{1}{0.00507} \ln \frac{1}{1-0.9} = 454.2 \text{天}$$

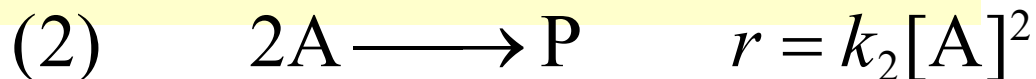
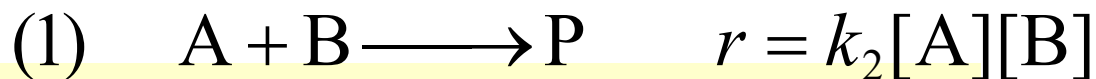
10.3.2 二级反应

反应速率与反应物浓度的二次方成正比的反应——二级反应。常见的有：乙烯、丙烯的二聚、乙酸乙酯皂化，HI、甲醛热分解。

如： $A + B \rightarrow P$

$$r = -dC_B/dt = -dC_A/dt = k_2 C_A C_B$$

或者 $dx/dt = k_2(a-x)(b-x)$ 。例如，有基元反应：



a、b为A、B的初始浓度，x为t时刻反应物已反应掉的浓度 C_A 或 $(a-x)$ ， C_B 或 $(b-x)$ 分别为A、B在t时刻的浓度。

① 若A、B起始浓度相同，则微分式

$$dx/dt = k_2(a-x)^2$$

定积分：

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

不定积分：

(直线关系)

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \text{常数}$$

半衰期：

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

10.3.3 零级反应

- 凡是反应速率与反应物浓度无关的反应，为零级反应。

$$r = -dC/dt = k_0 \quad \text{or} \quad dx/dt = k_0$$

$$\text{则 } x = k_0 t \quad x = a/2, \quad t_{1/2} = a/2k_0$$

- 属零级反应的有：表面催化，酶催化等。
- 几种简单级数反应的反应速率和特征：

级数	微分式	积分式	$t_{1/2}$	直线关系	k单位
0	$\frac{dx}{dt} = k_0$	$k_0 t = x$	$\frac{a}{2k_0}$	$a-x \sim t$; 浓度时间 ¹	
1	$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$	$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	$\ln(a-x) \sim t$; 时间 ¹	
2	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$	$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$	$\frac{1}{k_2 a}$	$\frac{1}{a-x} \sim t$; 浓度 ¹ .时间 ¹	
n	$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n$		$\frac{1}{k_n a^{n-1}}$	$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} \sim t$; 浓度 ¹⁻ⁿ .时间 ¹	

10.4 反应级数的测定

•

对于给定的化学反应，其速率方程可写为如下形式： $r = kC_A^a C_B^b$

即使一些复杂的化学反应也可写成这种形式。

确定动力学方程的关键是确定反应的级数 n ，

由反应级数即可知道反应物浓度对反应速率的影响，也可对反应机理有一定的启发。

常用测定反应级数的方法有：

反应级数的确定

一、积分法（尝试法）

二、微分法

三、半衰期法

四、孤立法

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：

$$\ln c_A \sim t \quad \frac{1}{C_A} \sim t \quad \frac{1}{C_A^2} \sim t$$

如果所得图为一一直线，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



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

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

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

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

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

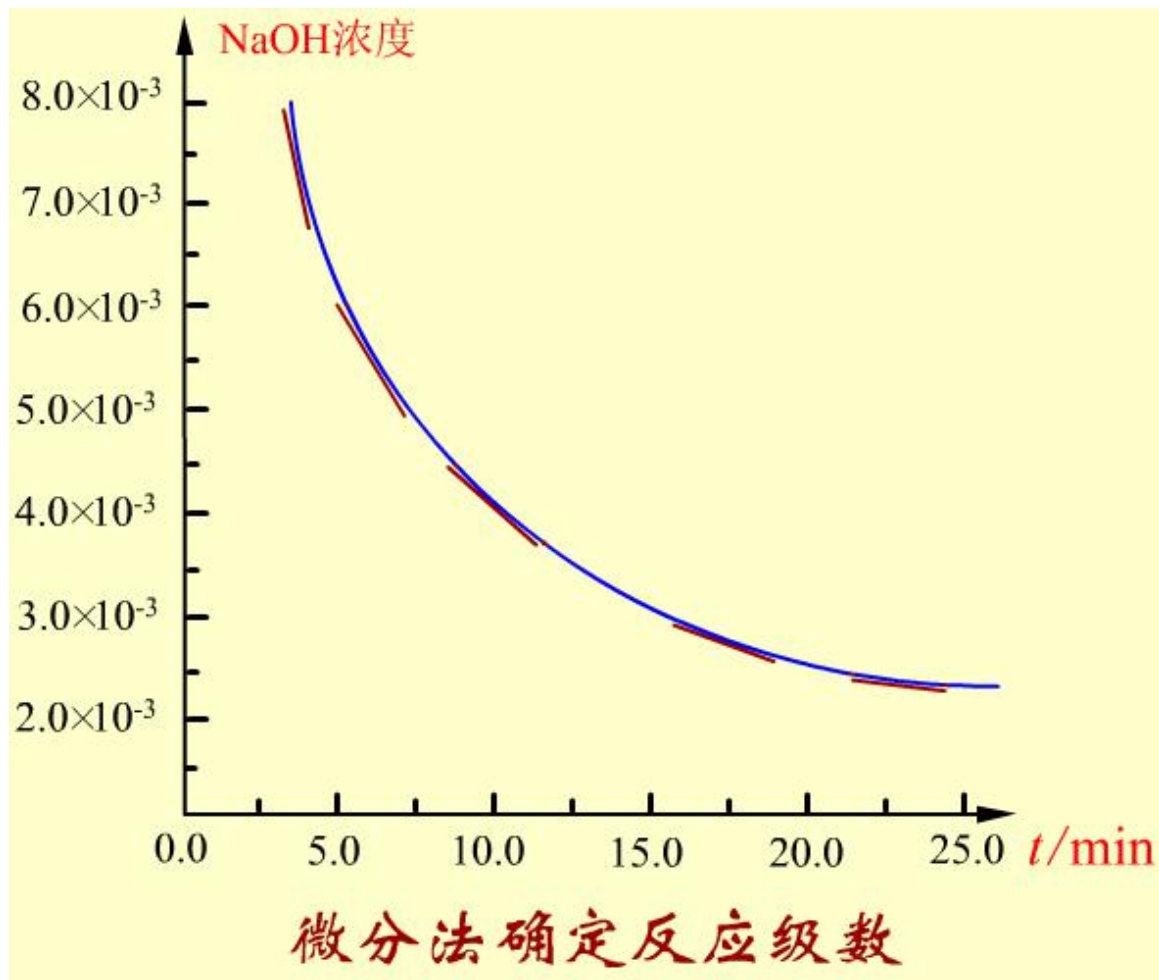
从直线斜率求出 n 值。

具体作法：

- 根据实验数据作 $c_A \sim t$ 曲线。
- 在不同时刻 t 求 $-dc_A/dt$
- 以 $\ln(-dc_A/dt)$ 对 $\ln c_A$ 作图

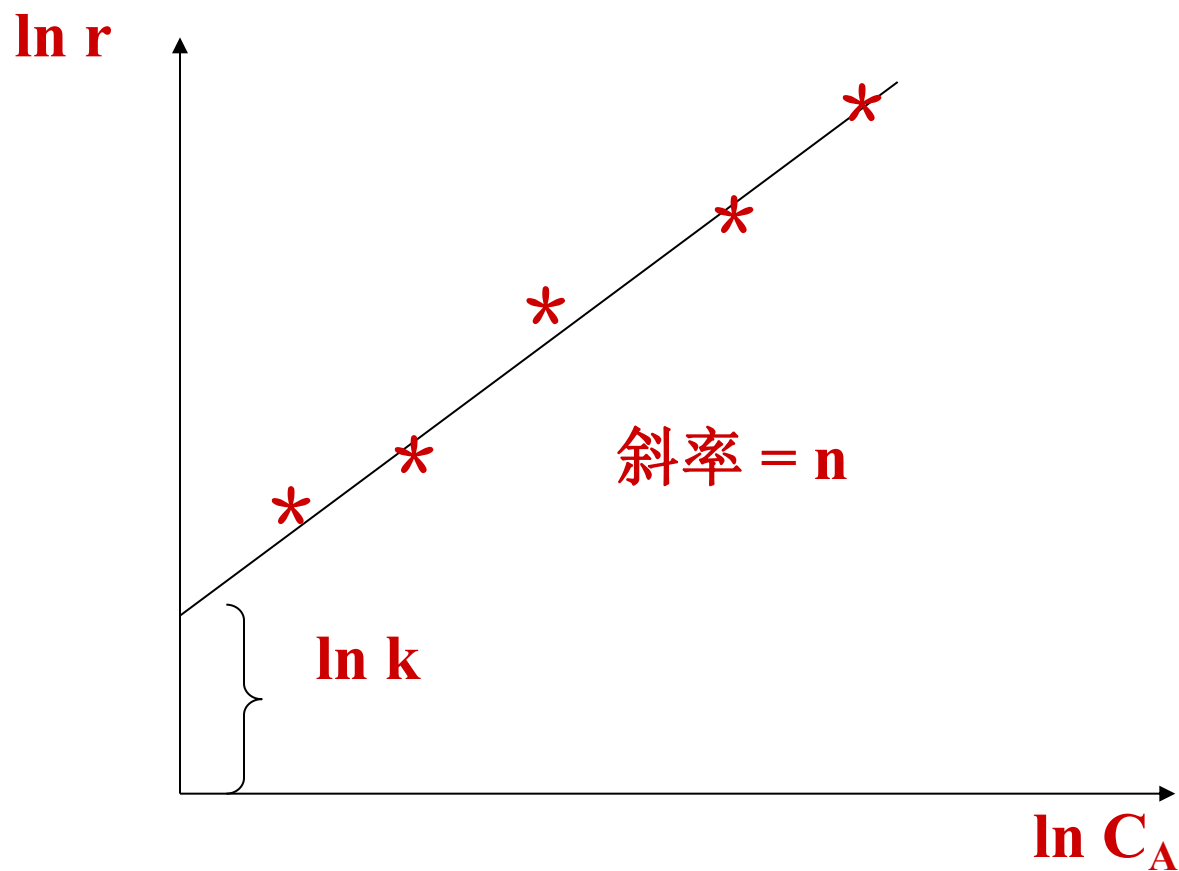
微分法要作三次图，引入的误差较大，但可适用于非整数级数反应。

微分法确定反应级数



这步作图引入的
误差最大。

微分法确定反应级数



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：

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

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

以 $\ln t_{1/2} \sim \ln a$ 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 值更加准确。

半衰期法确定反应级数

零级反应: $t_{1/2} = K \cdot a$ $t_{1/2}$ 与初始浓度成正比

一级反应: $t_{1/2} = K = \ln 2 / k_1$ $t_{1/2}$ 与初始浓度无关

二级反应: $t_{1/2} = K/a$ $t_{1/2}$ 与初始浓度成反比

三级反应: $t_{1/2} = K/a^2$ $t_{1/2}$ 与初始浓度平方成反比

孤立法确定反应级数

孤立法类似于准级数法，它不能用来确定反应级数，而只能使问题简化，然后用前面三种方法来确定反应级数。

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

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

当 r 取初速率时， $[A] \gg [B]$ 或 $[B] \gg [A]$ 的条件不一定需要

孤立法确定反应级数

反应 $A + B \xrightarrow{k} P$ 的动力学实验数据如下：

	1	2	3	4	5
$[A]_0 / (mol \cdot l^{-1})$	1.0	2.0	3.0	1.0	1.0
$[B]_0 / (mol \cdot l^{-1})$	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0
$r_0 / (mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1})$	0.15	0.30	0.45	0.15	0.15

若该反应速率方程为 $r = k[A]^\alpha [B]^\beta$ ，求 α 和 β 的值

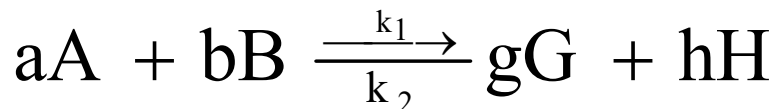
$$\alpha = 1 \quad \beta = 0$$

10.5 典型的复合反应

10.5.1 对峙反应——可逆反应

原则上一切反应都是可逆的。

设反应：



正向反应速率 $r_1 = k_1 C_A^a C_B^b$

逆向反应速率 $r_{-1} = k_{-1} C_G^g C_H^h$

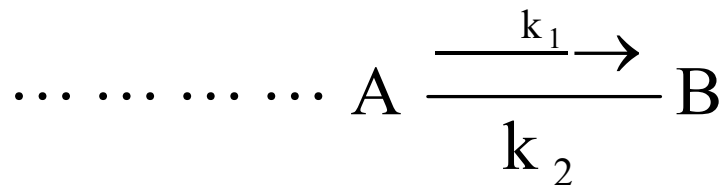
当达到平衡状态时， $r_1 = r_{-1}$

则

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_G^g C_H^h}{C_A^a C_B^b} = K_C$$

——化学平衡常数

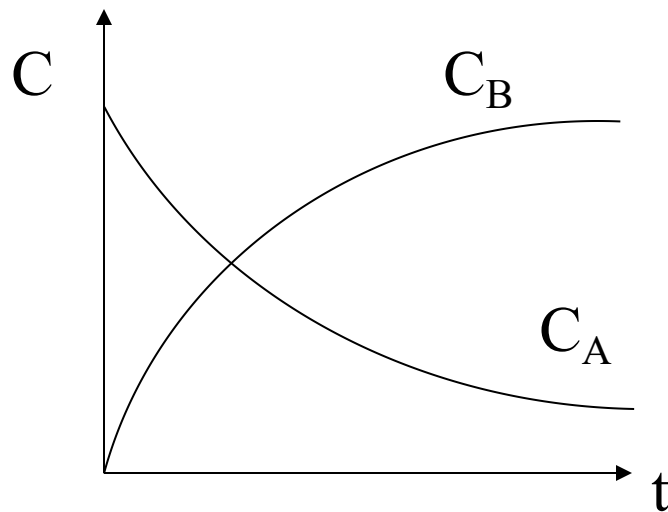
反应 k_{-1} 远远小于 k_1 ,或反应处于起始阶段,产物浓度很低时,可忽略逆反应。若 k_{-1} 与 k_1 相差不大,就不能忽略了。



$$t = 0 \dots\dots a \dots\dots\dots 0$$

$$t = t \dots\dots a - x \dots\dots\dots x$$

$$\text{平衡时} \dots a - x_e \dots\dots x_e$$



总反应速率为正逆反应速率之差

$$dx/dt = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

反应达平衡时，有：

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a - x_e} \dots \text{or} \dots k_{-1} = k_1 \frac{a - x_e}{x_e}$$

代入上式：

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

分离变量并积分：

$$k_1 = \frac{x_e}{ta} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

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

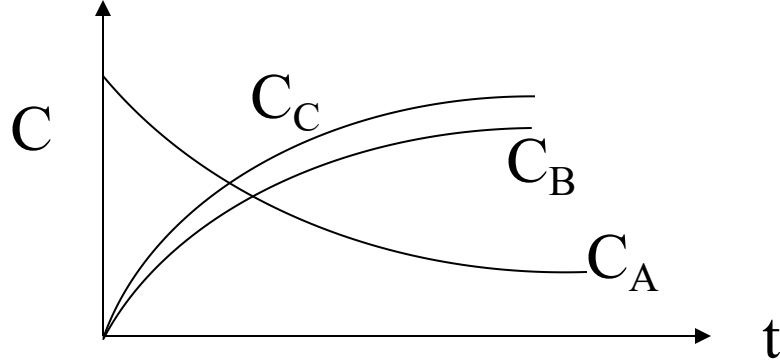
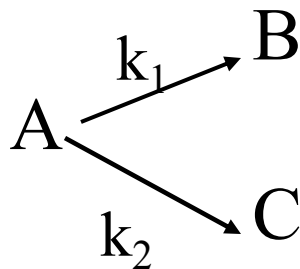
特点：经过足够长的时间，反应物和产物浓度分别趋近于它们的平衡浓度。

典型例子有：分子重排；异构化等

10.5.2 平行反应

由相同的反应物同时进行不同的反应，而得到不同的产物。如甲苯的氯化。

最简单的两个平行一级反应：



	C_A	C_B	C_C	
$t=0$	a	0	0	
$t=t$	x	y	z	$x=y+z$

速率方程: $\frac{dx}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$

..... $= k_1(a-x) + k_2(a-x)$

..... $= (k_1 + k_2)(a-x)$

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

要求出浓度随时间的变化，还必须有：

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a-x) \quad \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)$$

得 $y/z = k_1/k_2$

又因 $y + z = x$ 联立求解

可得： $y = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$

..... $z = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$

显著特征：反应过程中，各产物浓度之比保持恒定，即等于速率常数之比。如果希望得到某一种产物，就要改变 k_1/k_2 值，一种方法是加入适当地催化剂；另一方法是改变温度，来改变 k_1/k_2 值

10.5.3 连串反应

如果一反应要经过若干个基元反应，前一基元反应的产物为后一反应的反应物—连串（续）反应。

最简单的情况，两个连续的一级反应：



t=0	a	0	0
t=t	a-x	x-y	y
	C_A	C_B	C_C

对第一步反应 $dx/dt = k_1(a-x)$

积分： $\ln a/(a-x) = k_1 t$

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

对第二步反应 $dy/dt = k_2(x-y)$

对于B来说： $dC_B/dt = k_1 C_A - k_2 C_B$
 $= k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 C_B$

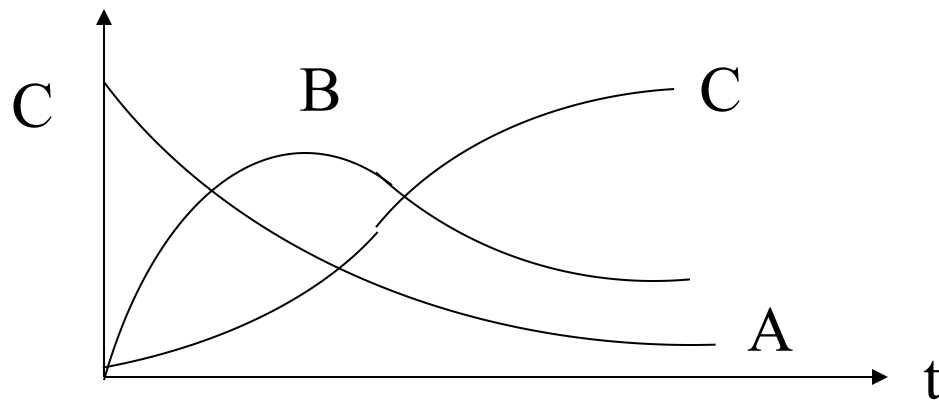
即 $\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B - k_1 a e^{-k_1 t} = 0$
 对此一阶线性微分方程求解后得到

$$C_B = x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$C_C = y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

对于 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 反应，各物质浓度随时间变化曲线：

B有最大值



由于
$$C_B = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

对t求导并等于零，得

$$\frac{ak_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0$$

$$\text{则：} t_m = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}$$

即 B 物质浓度达到最大值时 所需时间，

将 t_m 代入 C_B 式，得

$$C_{B.m} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

若 $k_1 \gg k_2$ ，则 A 很快变为 B，但 B 变为 C 很慢，于是 B 将积累得到最大浓度，若目的是得到 B，则控制适当的反应时间即可。

10.6 复合反应的近似处理方法

由于复合反应的速率用数学处理比较烦琐，通常采用近似处理方法。

10.6.1 选取控制步骤法

在连串反应各步中，速率常数最小的步骤称为控制步骤，它决定了总反应的动力学特征。反应的总速率只与速控步骤以前的所有各步的速率有关，而与速控步骤以后的各个快反应步骤地速率常数无关，对于上面讨论的连串反应



$$C_C = y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

若 $k_1 \ll k_2$ ，简化为

$$C_C = a(1 - e^{-k_1 t})$$

现用速控步骤法处理，因为 $k_1 \ll k_2$ ，说明第一步

是慢反应，所以总速率等于第一步速率，则有：

$$dC_C/dt = -dC_A/dt = k_1 C_A$$

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

中间物一旦生成立即转化为C，

所以有 $C_{A0} = C_A + C_B + C_C = C_A + C_C$

$$C_C = C_{A0} - C_A = a - a e^{-k_1 t} = a(1 - e^{-k_1 t})$$

与上面结果一致，但此法数学处理大大简化了。

10.6.2 稳定态近似法

有许多连串反应，其中间产物有许多是很活泼的，如自由基或处于激发态的分子。这些中间物进行下一步反应消耗的速率比生成它们的速率要快得多，如前面提到的连串反应



由于 $k_2 \gg k_1$ ，活泼的B在短时间内就达到一个稳

定值，它的生成速率等于它的消耗速率，对于这个活泼中间体B，则有：

$$dC_B/dt = k_1 C_A - k_2 C_B = 0$$

$$C_B = k_1/k_2 C_A$$

从而有： $dC_C/dt = k_2 C_B = k_1 C_A$
得到了与速控步骤一样的结果。必须说明，只有在连串反应中才有可能应用稳定态近似法。

10.6.3 平衡态近似法

在一包含有对峙反应的连串反应中，速控步骤在对峙反应之后，则可认为对峙反应处于平衡，结合速控步骤法可以使反应的动力学分析大大简化。对于前面提到的 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ 的反应机理如下试用稳定态和平衡态近似法导出该反应的速率方程。



解：由稳定态近似法有：

$$\frac{d[\text{I}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{I}_2] - 2k_{-1}[\text{I}\cdot]^2 - 2k_2[\text{I}\cdot]^2[\text{H}_2] = 0$$

整理得：

$$[\text{I}\cdot]^2 = \frac{k_1[\text{I}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]}$$

则决定该反应的速控步

骤速率为：

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

$$\dots\dots\dots = \frac{2k_1k_2[\text{I}_2][\text{I}\cdot]^2}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]}$$

由机理的假定条件, $k_2 \ll k_{-1}$, 有：

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{H}_2][\text{I}_2]}{k_{-1}}$$

$$\dots \dots \dots = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

此方程与实验测定的速率方程是一致的.

对上述反应也可用平衡态近似法处理,由题意,
 $k_2 \ll k_{-1}$,则可近似地维持前面的对峙反应平衡,

于是: $k_1/k_{-1} = [\text{I}\cdot]^2/[\text{I}_2]$ or $[\text{I}\cdot]^2 = k_1/k_{-1}[\text{I}_2]$

代入决速反应速率方程:

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

$$\dots \dots \dots = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}}[\text{I}_2][\text{H}_2]$$

注意:在总反应速率方程中,只应有各物质的浓度,
 不应有中间物的浓度

10.7 反应速率与温度的关系

温度对反应速率的影响主要表现在温度对反应速率常数的影响上，是比浓度对反应速率更为显著的影响。

一般说来，反应速率随温度升高而很快增大——范霍夫近似规则；在一定温度范围内，反应温度升高10度，反应速率大约增加2至4倍。

阿伦尼乌斯经验公式

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

积分： $\ln k = -E_a/RT + B$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

A——概率因子或指前因子——常数

E_a —活化能

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，应得一条直线，其斜率为 $-E_a/R$ 。可通过测定不同温度的速率常数 k 值作图，进而求取反应的活化能。

阿氏公式适合于基元反应和相当一部分复合反应，也适合于气相反应、液相反应和复相反应。

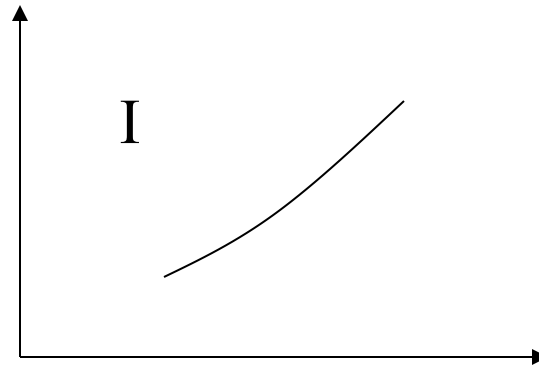
由书上例题知，活化能不同， k 随温度上升的倍数也不一样，即活化能高的反应，对温度更敏感，也就是升高温度，反应速率增加得快些。

利用这个性质，在复杂的平行反应中可以选择适宜的温度抑制副反应，加速主反应，得到所要的主产物。

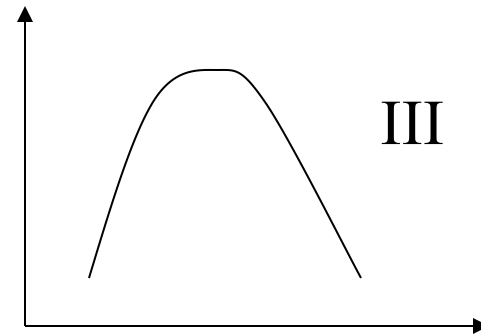
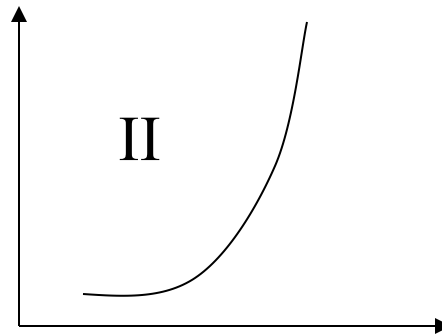
这里有几种情况略作叙述

反应速率和温度关系的几种类型

I为阿伦尼乌斯型。反应速率随温度升高而逐渐加快，为指数关系。

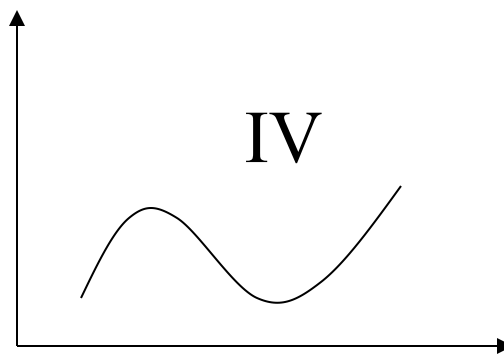


II是爆炸反应，其特点是温度升到一定程度后反应速率迅速增大。

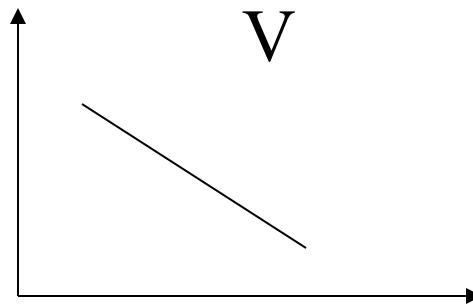


III酶催化

IV煤的燃烧

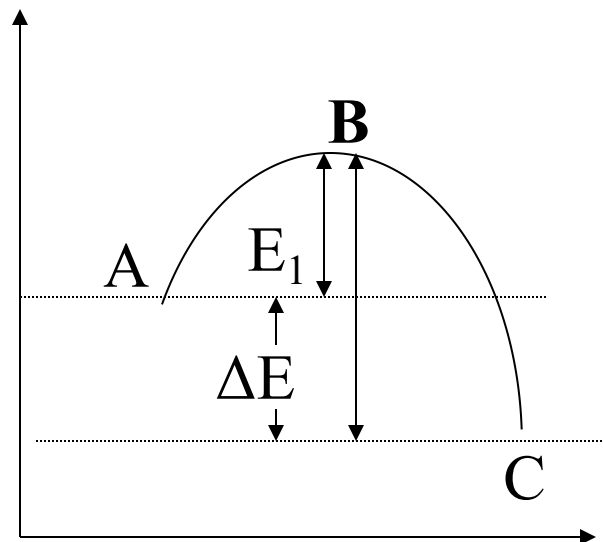
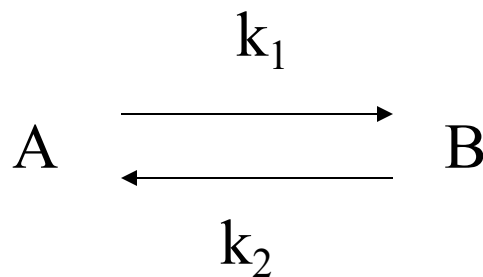


V随温度升高总反应速率下降



由上可知，活化能的大小对反应速率的影响很大，活化能越小，反应速率越大。

阿仑尼乌斯提出，反应物分子首先要相互碰撞才能发生反应而且必须是活化分子。



反应物A转变成产物C，必须经过一个活化状态B，正向反应活化能为 E_1 ，逆向反应活化能为 E_2 ，

由阿氏公式：正反应
$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$$

逆反应
$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

二式相减得

$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$$

又因 $k_1/k_2 = K_c^\circ$ ，所以

$$\frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$$

与化学平衡中范霍夫公式比较

$$\frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

$$\therefore E_1 - E_2 = Q_v = \Delta_r U_m^\circ$$

这就是可逆反应的活化能与反应热之间的关系

10.8 反应速率理论简介

反应速率理论就是从物质的微观概念出发——分子运动，从理论上，计算反应速率——这些理论都是针对基元反应的。

10.8.1 碰撞理论

碰撞理论是从阿氏理论的基础上建立起来的
阿氏理论公式为：

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$=$$

而碰撞理论公式为：

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$=$$

前面加了一个校正因子P

碰撞理论 (*Collision Theory*)

基本假设：

1. 分子是一个没有内部结构的硬球；故SCT又称为硬球碰撞理论 (Hard-Sphere Collision Theory)
2. 反应速率与分子的碰撞频率成正比； $r \propto Z_{AB}$
3. 只有满足一定能量要求的碰撞才能引起反应；

$$r \propto q \cdot Z_{AB} \propto Z_{AB} \cdot \exp(-E_c / RT)$$

4. 考虑到分子空间构型因素对反应的影响，需添加一个空间因子P (Steric Factor) 以校正；

$$r \propto P \cdot Z_{AB} \cdot \exp(-E_c / RT)$$

A与B分子互碰频率

考虑当所有B分子静止时，一个A分子与B分子的碰撞频率

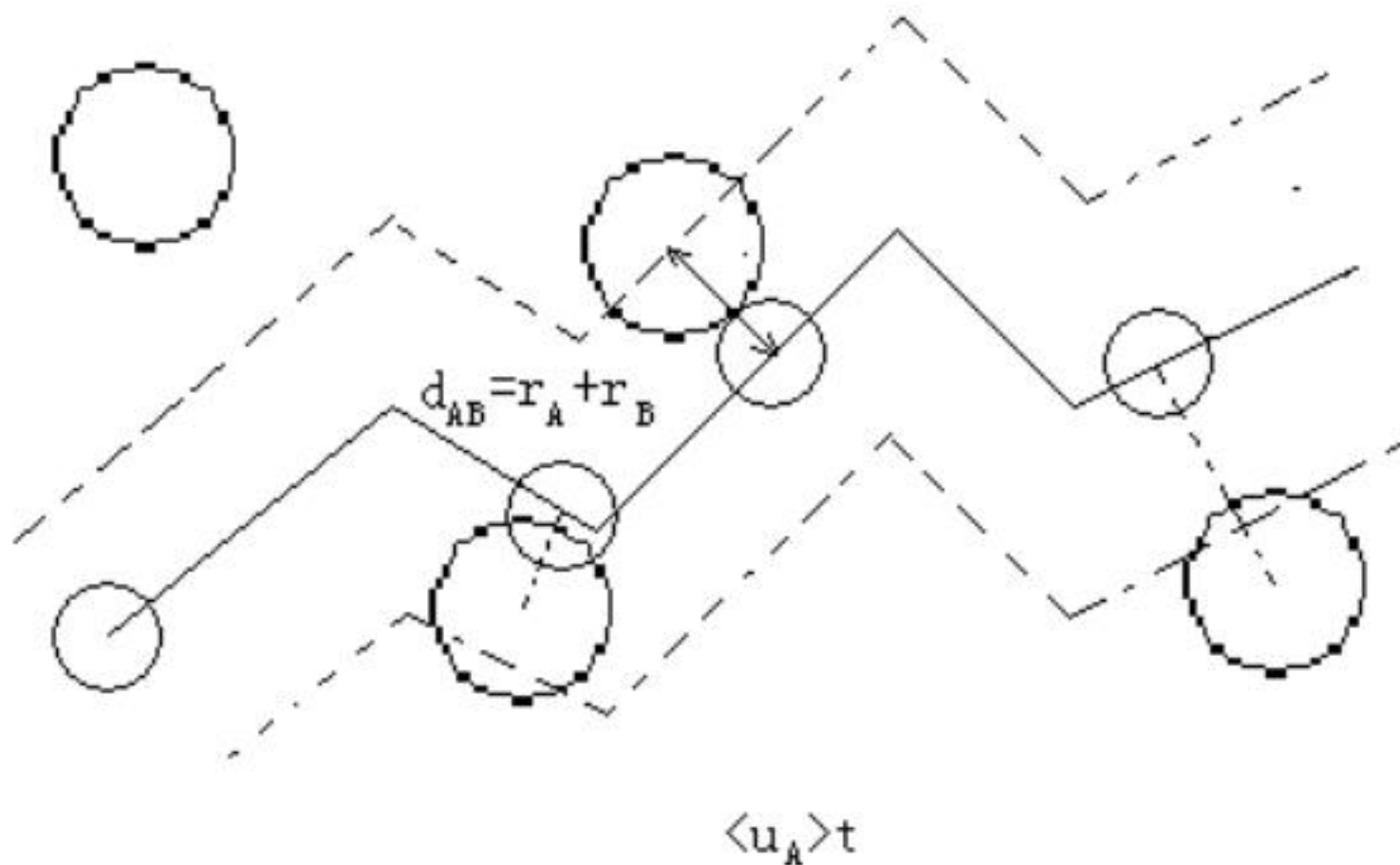
考虑体系中一个 A 分子以平均速率 $\langle u_A \rangle$ 移动，在于 A 分子运动轨迹垂直的平面内，若 B 分子的质心投影落在图中虚线所示截面之内者，都能与此 A 分子相碰撞。也即当B分子的质心落在碰撞截面扫过的“圆柱体”内时，即可与A分子发生碰撞。

$$Z_{AB}' = \frac{\langle u_A \rangle t \cdot \pi d_{AB}^2 \cdot \frac{N_B}{V}}{t} = \langle u_A \rangle \cdot \pi d_{AB}^2 \cdot \frac{N_B}{V}$$

$(d_{AB} = r_A + r_B)$

(1)

A与B分子互碰频率

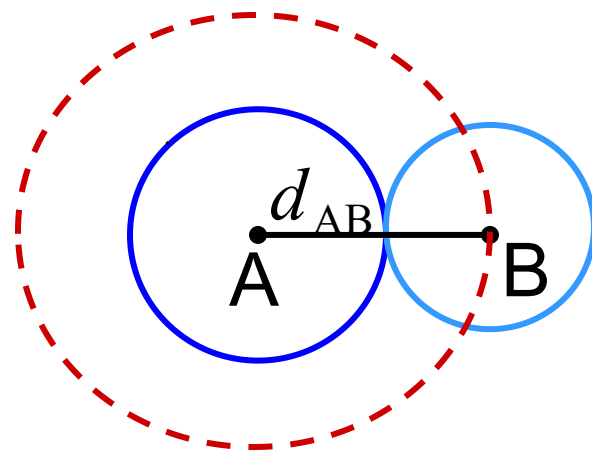


有效碰撞直径和碰撞截面

运动着的A分子和B分子，两者质心的投影落在直径为 d_{AB} 的圆截面之内，都有可能发生碰撞。

d_{AB} 称为**有效碰撞直径**，数值上等于A分子和B分子的半径之和。

虚线圆的面积称为**碰撞截面**（collision cross section）。数值上等于 πd_{AB}^2 。



分子间的碰撞和有效直径

碰撞理论计算速率常数的公式

$$k = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right) L \quad (1)$$

则:

$$k = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi \mu_M} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) L \quad (2)$$

(1)(2)式完全等效，(1)式以分子计，(2)式以1mol计算。

$$2A \longrightarrow p \quad k = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{AA}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (3)$$

碰撞理论的优缺点

优点： 碰撞理论为我们描述了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像，在反应速率理论的发展中起了很大作用。

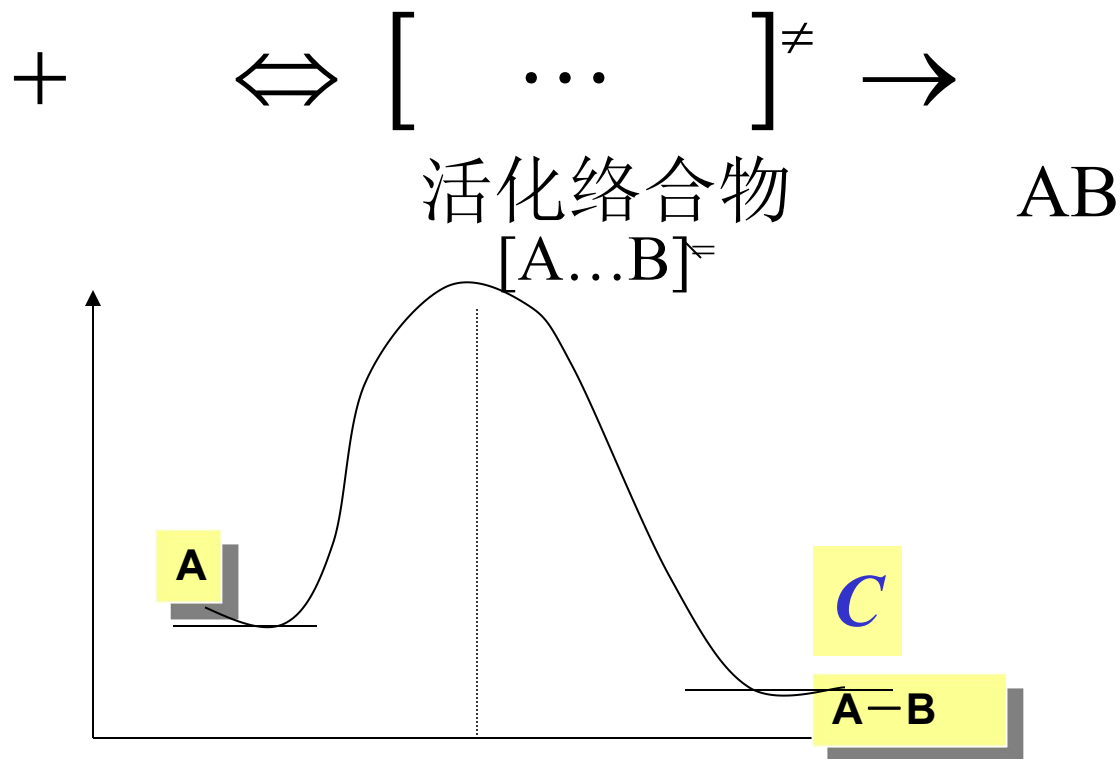
对阿仑尼乌斯公式中的指数项、指前因子和阈能都提出了较明确的物理意义，认为指数项相当于有效碰撞分数，指前因子 A 相当于碰撞频率。

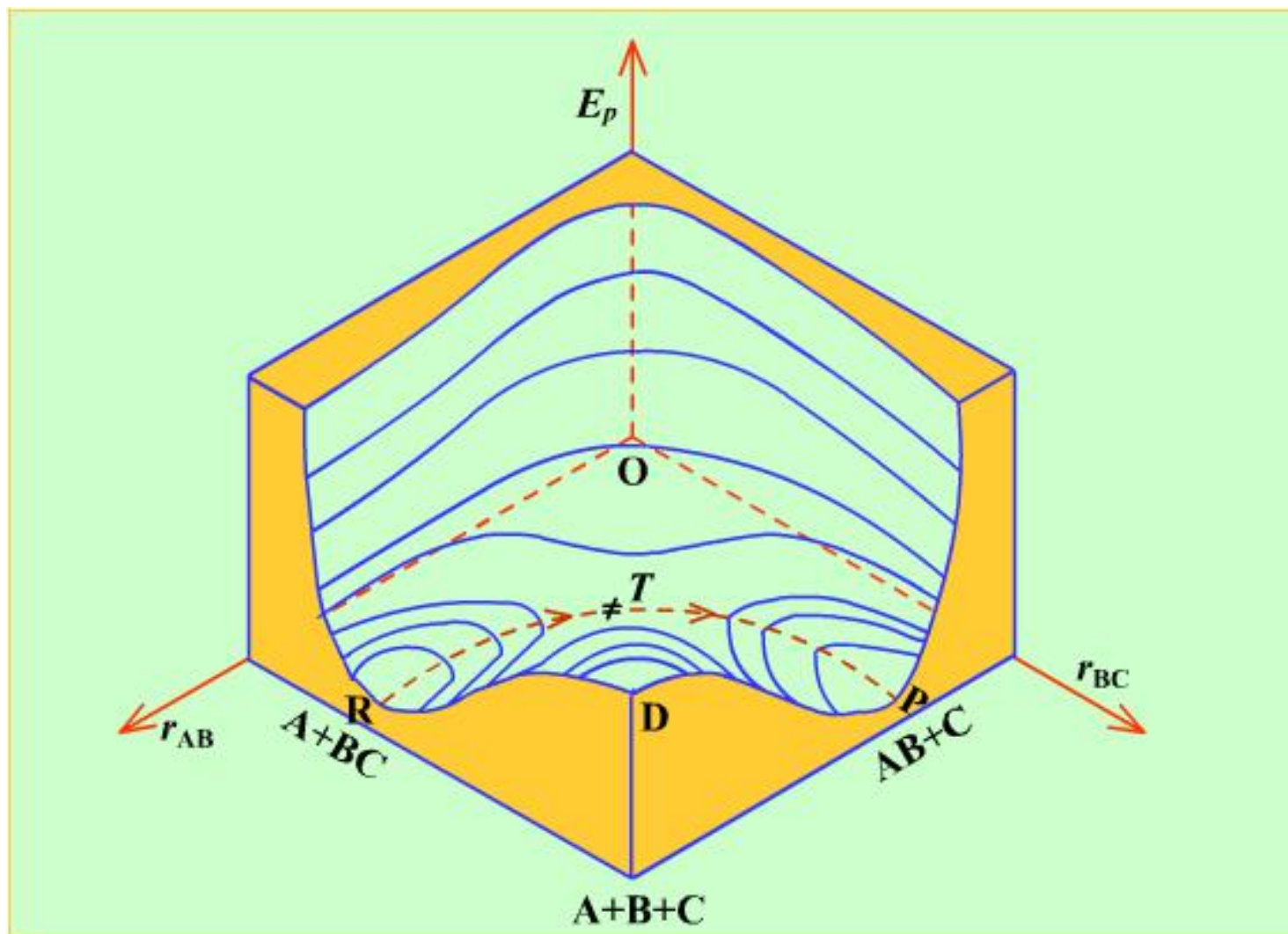
它解释了一部分实验事实，理论所计算的速率系数 k 值与较简单的反应的实验值相符。

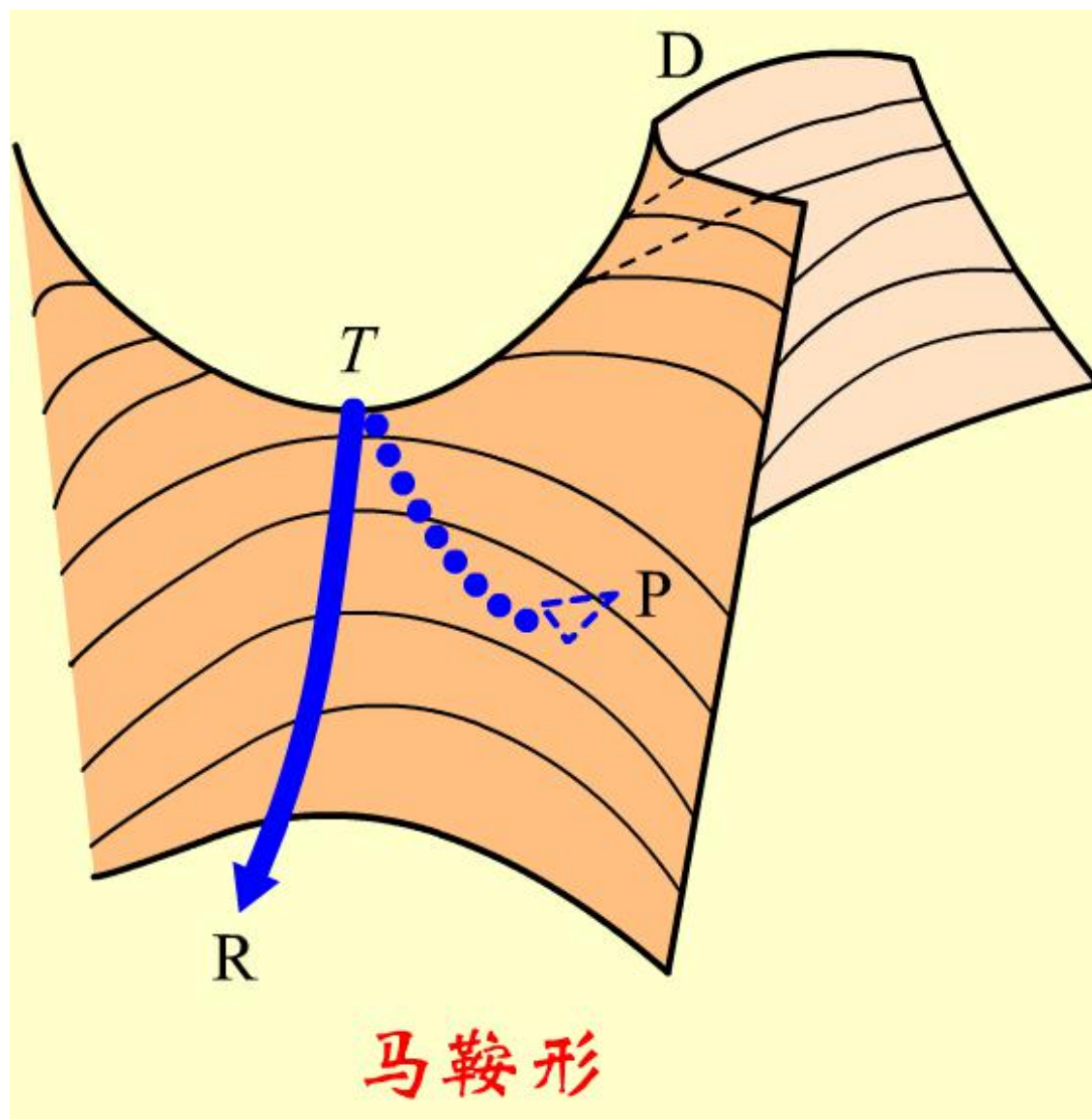
缺点： 但模型过于简单，所以要引入概率因子，且概率因子的值很难具体计算。阈能还必须从实验活化能求得，所以碰撞理论还是半经验的。

10.8.2 过渡态理论

又称为活化络合物理论，是应用统计力学和量子力学理论建立起来的，该理论认为化学反应中，反应物分子不是简单地碰撞就转变成产物，而要经过一个中间过渡态——活化络合物







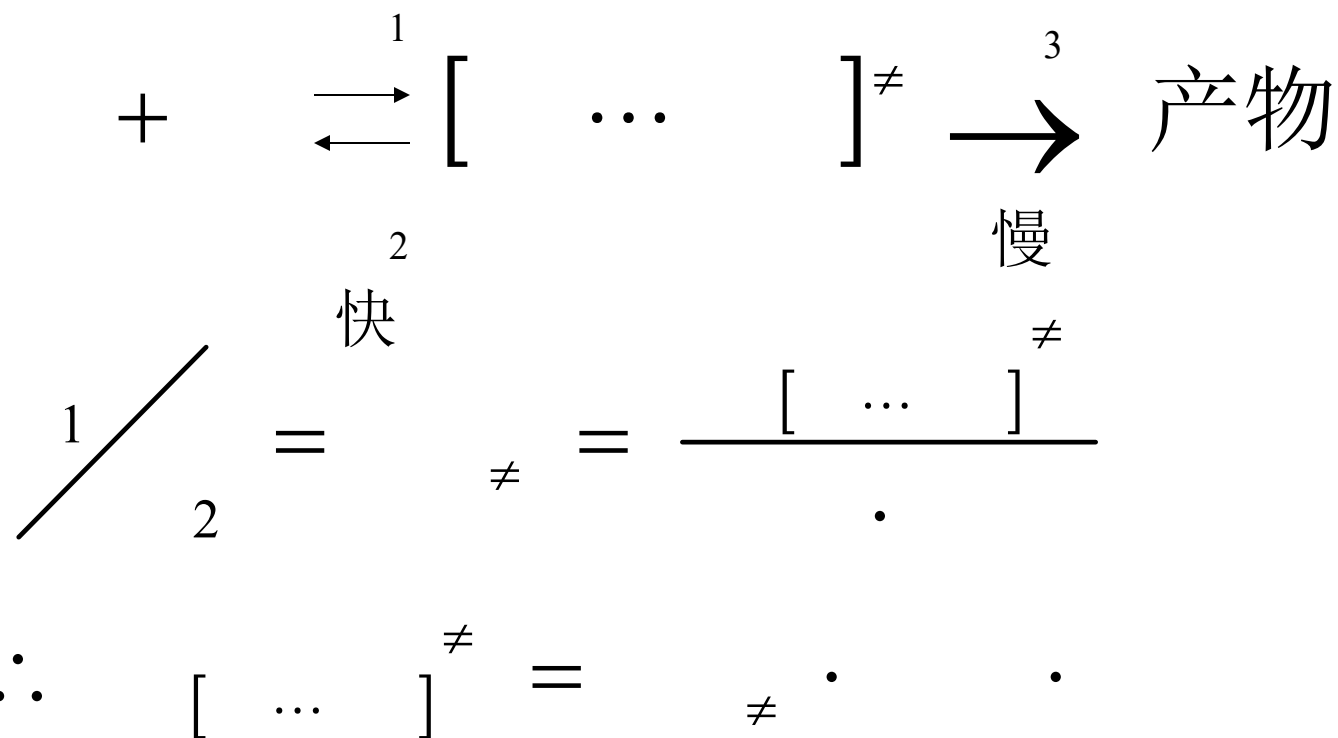
过渡态理论有以下基本假定：

(1) 在任一瞬时，活化络合物与反应物之间能够建立平衡



而 活化络合物 \rightarrow 产物 较慢

即：



(2) 总反应速率取决于活化络合物转变为产物的速率

$$= \frac{[\dots]^\ddagger}{3 [\dots]^\ddagger} = \frac{1}{3} \frac{[\dots]^\ddagger}{[\dots]^\ddagger}$$

过渡态理论认为活化络合物的键（A...B）很容易断裂生成产物，只要振动一次就断裂成产物，可认为 k_3 等于该松弛键的振动频率 $k_3 = \nu$

而据量子理论，振动自由度的能量为 $h\nu$ ，又据能量均分原理，振动自由度的能量为 $(R/N_A)T$

10.10 催化作用

10.10.1 催化剂与催化作用

石油裂解、重整用的都是一些贵金属催化剂，及一些脱氢、加氢催化剂。

所谓催化剂，就是存在较少量就能显著加速反应而其自身最后并无损耗电物质。

催化剂的这种作用——催化作用

10.10.2 催化作用特征

(1) 催化剂的作用是化学作用

催化剂加速反应的原因是催化剂参与了反应，改变了反应途径，降低了反应活化能。

(2) 催化剂不影响化学平衡

催化剂不能改变 ΔG ，只能加速达到平衡点而不能移动平衡点。热力学认定的产率，仅靠催化剂不能增加或减少。它对正逆反应同样的影响。

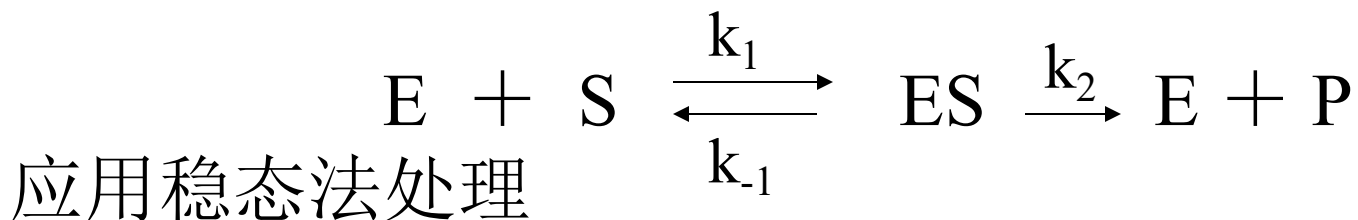
(3) 催化剂有特殊的选择性

10.10.3 酶催化

酶和底物——活性中心、专一性。

酶的动力学的内容：

Michaelis（米恰利斯）等人提出了反应机理，酶（E）与底物（S）首先生成中间络合物（ES），然后继续反应生成产物而使酶还原——决速步骤。



$$\frac{[\text{ES}]}{[\text{E}][\text{S}]} = \frac{k_1}{k_{-1} - k_2} = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]} = \frac{k_1}{k_{-1} - k_2}$$

$$\therefore [E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S]}{K_m}} = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S]}{K_m}}$$

米氏常数

决速率

$$= \frac{[E]_0 [S]}{K_m + [S]} = \frac{[E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

[E]通常不好确定，但有 $[E]_0 = [E] + [ES]$

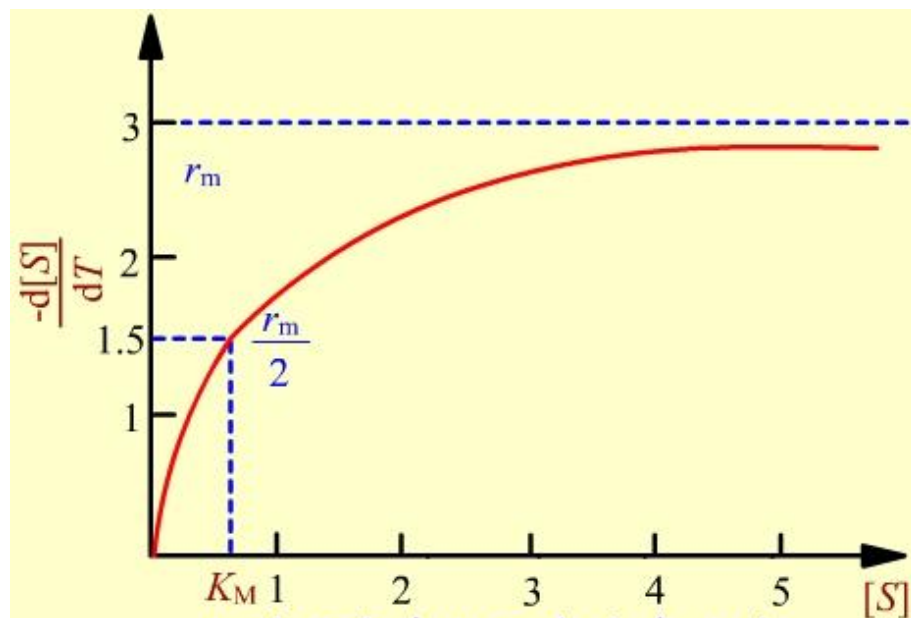
$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$\therefore [ES] = \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

以 r 为纵坐标， $[S]$ 为横坐标，得到如图所示
具体讨论一下：

当 $[S]$ 很大时， $[S] \gg K_M$ ，
 $r = k_2[E_0]$ ，即 r 与酶的总
浓度有关，与 $[S]$ 无关，
对于 S 是零级反应。



典型的酶催化反应速率曲线

当[S]很小时 $K_M + [S] \approx K_M$ ， $r = (k_2 / K_M) [E_0] [S]$ ，
 反应对底物S来说是一级反应。

当 $[S] \rightarrow \infty$ 时，速率趋于极大 $r_m = k_2 [E_0]$

$$\therefore [E_0] = \frac{r}{k_2} \text{ 代入 } = \frac{r}{\frac{k_2 [E_0] [S]}{K_M + [S]}}$$

$$\text{有 } \frac{r}{k_2} = \frac{[E_0] [S]}{K_M + [S]}$$

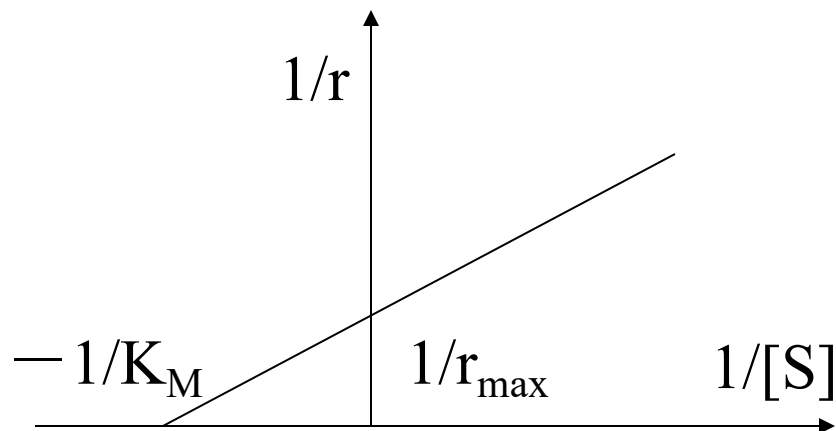
当 $r = r_m / 2$ 时， $K_M = [S]$ ，即反应速率达到最大速率一半时，底物浓度就等于米氏常数。

将上式重排有

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

以 $1/r$ 对 $1/[S]$ 作图得到一直线，斜率为 K_M/r_m ，截距为 $1/r_m$ 即可求得 K_M 和 r_m 。

r_m 的含义：表示能达到的最大反应速率，即全部酶浓度等于 $[ES]$ 浓度时的反应速率。



在 $r_m = k_2[E_0]$ 中， k_2 是酶变率，表示酶分子全部与底物络合时，单位时间的转化率。 k_2 介于 $0.5 \sim 10^4$ 之间， K_M 无明确意义，介于 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 之间。

P464

2, 4, 5, 7, 11, 12, 14, 17