

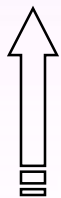


物理化学电子教案——第十一章

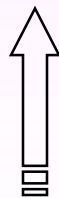
积分法



微分法



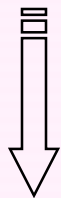
半衰期法



孤立法



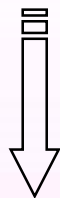
化学动力学基础(一)



一级反应



对峙反应



平行反应



连续反应



链反应



回顾： § 11.4 具有简单级数的反应

一级反应

二级反应

三级反应

零级反应和准级反应

反应级数的测定法



一级反应

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

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \text{常数}$$

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

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



一级反应的特点（掌握）

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

1. 速率常数 k 的单位为时间的负一次方，时间 t 可以是秒(s)，分(min)，小时(h)，天(d)和年(a)等。
2. 半衰期 $t_{1/2}$ 是一个与反应物起始浓度无关的常数

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

3. $\ln(a-x)$ 与时间 t 呈线性关系。

引伸的特点

(1) 所有分数衰期都是与起始物浓度无关的常数。

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

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

反应间隔 t 相同， $\frac{a-x}{a}$ 有定值。



二级反应 ($a=b$)

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

$$\frac{1}{a-x} = k_2t + \text{常数}$$

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

$$\frac{y}{1-y} = k_2at$$



二级反应 ($a=b$) 的特点

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

1. 速率常数 k 的单位为[浓度]⁻¹ [时间]⁻¹

2. 半衰期与起始物浓度成反比 $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$

3. $\frac{1}{a-x}$ 与 t 成线性关系。

引伸的特点:

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

请同学自行证明。



零级反应的特点

$$x = k_0 t$$

1. 速率常数 k 的单位为 [浓度] [时间]⁻¹
2. 半衰期与反应物起始浓度成正比:

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

3. x 与 t 呈线性关系
4. 反应完成所需要的时间 a/k_0

零级反应是一个匀速反应。



准级反应 (pseudo order reaction)

在速率方程中，若某一物质的浓度远远大于其他反应物的浓度，或是出现在速率方程中的**催化剂**浓度项，在反应过程中可以认为没有变化，可并入速率常数项，这时反应**总级数可相应下降**，下降后的级数称为**准级反应**。例如：

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

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

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

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



n 级反应的特点（了解）

1. 速率常数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{1-n} [\text{时间}]^{-1}$
2. $\frac{1}{(a-x)^{n-1}}$ 与 t 呈线性关系（不适于 $n=1$ ）
3. 半衰期的表示式为（不适于 $n=1$ ） $t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$

当 $n = 0, 2, 3$ 时，可以由半衰期获得反应级数。

但 $n \neq 1$ ，因一级反应有其自身的特点，当 $n=1$ 时，有的公式在数学上不成立。



反应级数的确定方法（实验确定）

积分法确定反应级数

（算、画）

微分法确定反应级数

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

半衰期法确定反应级数

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

改变反应物数量比例的方法



新课： § 11.5 几种典型的复杂反应

对峙反应

平行反应

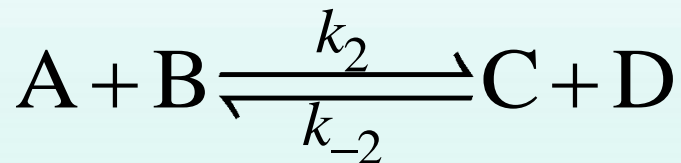
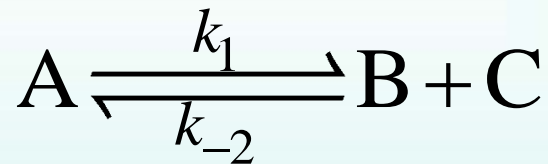
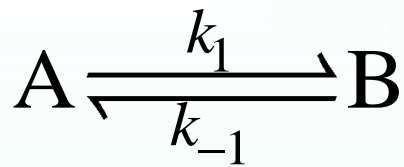
连续反应



1、对峙反应 (opposing reaction)

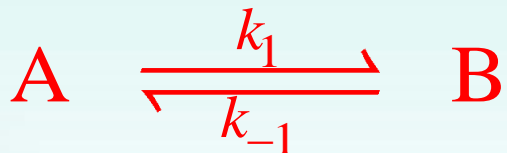
在正、逆两个方向同时进行的反应称为对峙反应。

正、逆反应可以为相同级数，也可以为具有不同级数的反应；可以是基元反应，也可以是非基元反应。例如：





为简单起见，考虑1-1级对峙反应



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

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

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

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

对峙反应的**净速率**等于
正向速率减去逆向速率，当
达到平衡时，**净速率为零**。

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

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

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

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



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

对上式作定积分

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

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

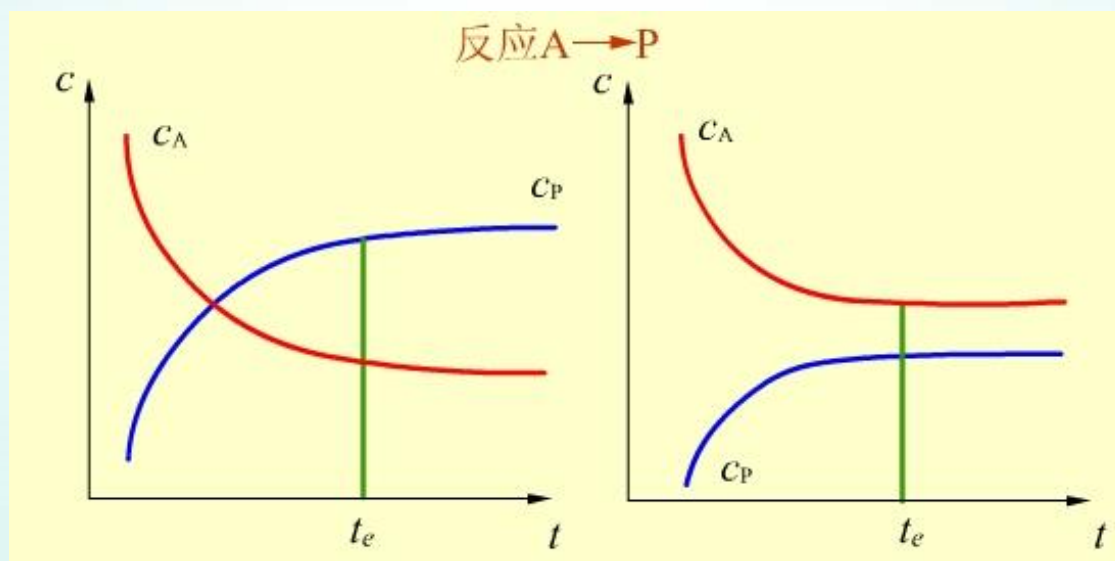
$$k_{-1} = \frac{a - x_e}{a t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

测定了 t 时刻的产物浓度 x ，已知 a 和 x_e ，就可分别求出 k_1 和 k_{-1}



对峙反应的特点

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



例：1-1级对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ 的正、逆向反应速率常数

分别为 k_1 、 k_2 ，由纯A开始反应，当进行到A和B浓度相等时的时间为(c)。

$$(A) \quad t = \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$(B) \quad t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$(C) \quad t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2}$$

$$(D) \quad t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1}{k_1 - k_2}$$

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

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



平行反应 (parallel or side reaction)

相同反应物**同时进行**若干个不同的反应称为平行反应。

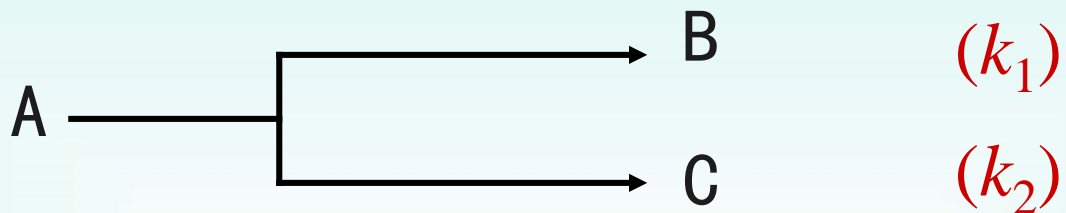
这种情况在**有机反应**中较多，通常将生成期望产物的那个反应称为**主反应**，其余为**副反应**。

总的反应速率等于所有平行反应速率之和。

平行反应的级数可以相同，也可以不同，前者数学处理较为简单。



两个都是一级反应的平行反应



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

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

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



平行反应的特点

1. 平行反应的总速率等于各平行反应速率之和
2. 速率方程的微分式和积分式与同级的简单反应的速率方程相似，只是速率常数为各个平行反应速率常数的和。
$$\ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)t$$
3. 当各产物的起始浓度为零时，在任一瞬间，各产物浓度之比等于速率常数之比，

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

若各平行反应的级数不同，则无此特点。



平行反应的特点

4. 用合适的催化剂可以改变某一反应的速率，从而提高主反应产物的产量。

? ? 5. 用改变温度的办法，可以改变产物的相对含量。活化能高的反应，速率系数随温度的变化率也大。

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



连续反应 (consecutive reaction)

有很多化学反应是经过连续几步才完成的，前一步生成物中的一部分或全部作为下一步反应的部分或全部反应物，依次连续进行，这种反应称为连续反应或连串反应。

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



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

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

$$x + y + z = a$$

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

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

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

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



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

解线性微分方程得:

中间产物浓度: $y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

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

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



连续反应的近似处理

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)。

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

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

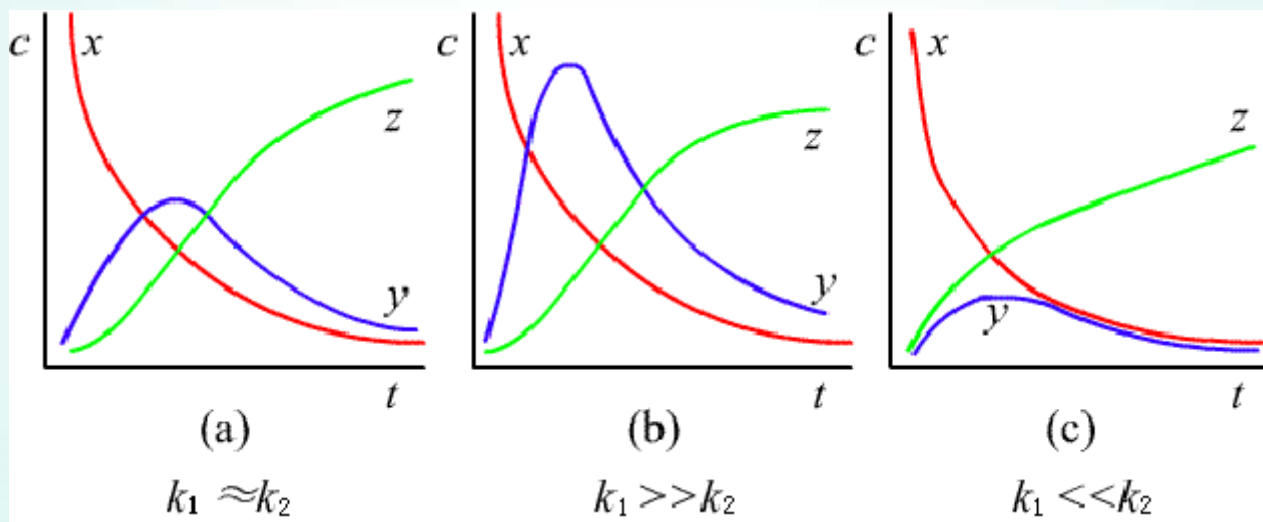
(2) 当 $k_2 \gg k_1$ ，第一步为速决步 $Z = a(1 - e^{-k_1 t})$



连续反应的 $c \sim t$ 关系曲线

因为中间产物既是前一步反应的生成物，又是后一步反应的反应物，它的浓度有一个先增后减的过程，中间会出现一个**极大值**。

这极大值的**位置**和**高度**决定于两个速率常数的相对大小，如下图所示：





中间产物极大值的计算

在中间产物浓度 y 出现极大值时，它的一阶导数为零。

$$\text{中间产物浓度: } y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

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

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

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



中间产物极大值的计算

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

代入式

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

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

整理得

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



思考

- 1. 某一反应进行完全所需时间是有限的，且等于 C_0/k (C_0 为反应物起始浓度)，则该反应是几级反应？
- 2. 某化学反应的方程式为 $2A \rightarrow P$ ，则在动力学中表明该反应为 ()
 - (A) 二级反应
 - (B) 基元反应
 - (C) 双分子反应
 - (D) 无确切意义
- 3. 某化学反应的计量方程为 $A+2B=C+D$ ，实验测定得到其速率系数为 $0.25 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ，则该反应的级数为 ()
 - (A) 零级反应
 - (B) 一级反应
 - (C) 二级反应
 - (D) 三级反应



4. 有某化学反应，已知反应物的转化分数 $5/9$ 时所需的时间，是转化分数为 $1/3$ 所需时间的2倍，则该反应是 ()

(A) 1.5级反应

(B) 二级反应

(C) 一级反应

(D) 零级反应

答：(C)。分数衰期之间呈倍数的关系，符合一级反应的特点，所以是一级反应。也可以采用尝试法。

5. 当某反应物的初始浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，反应的半衰期为 360 s ，初始浓度为 $0.024 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，半衰期为 600 s ，则此反应为 ()

(A) 零级反应

(B) 1.5级反应

(C) 二级反应

(D) 一级反应

答：(C)。符合起始物浓度相等的二级反应的特点，半衰期与起始物的浓度成反比。



- 6. 已知平行反应 $A \xrightarrow{k_1, E_{a,1}} B$ 和 $A \xrightarrow{k_2, E_{a,2}} C$ ，且 $E_{a,1} > E_{a,2}$ ，为提高**B**的产量，应采取什么措施？



§ 11.7 温度对反应速率的影响

速率常数与温度的关系——Arrhenius经验式 (**重要*3**)

反应速率与温度关系的几种类型

反应速率与活化能之间的关系



速率常数与温度的关系——Arrhenius经验式

van't Hoff 近似规则

van't Hoff 根据大量的实验数据总结出一条经验

规律：**温度每升高10 K**，**反应速率近似增加2~4倍**。

这个经验规律可以用来估计温度对反应速率的影响。

例如：某反应在390 K时进行需10 min。若降温到290 K，达到相同的程度，需时多少？ 7days

温度太高？ 温度太低？



例如：某反应在390 K时进行需10 min。若降温到290 K，达到相同的程度，需时多少？

设这个反应的速率方程为 $-\frac{dc}{dt} = kc^n$

在该温度区间内反应历程不变，无副反应

解：设在温度为 T_1 时的速率常数为 k_1

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

设在温度为 T_2 时的速率常数为 k_2

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



两个积分式的左方相同(达到相同的程度), 所以有

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

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

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

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

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



Arrhenius 经验式

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

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{指数关系式}$$

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

那些能量高到能发生反应的分子称为“活化分子”



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

由非活化分子变成活化分子所要的能量称为
(表观) 活化能。

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

对指数式取对数，得

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

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



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

掌握Arrhenius公式的对数式

假定指前因子、活化能与温度无关，将对数式对温度微分，得：

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

掌握Arrhenius公式的微分式

Arrhenius公式在化学动力学的发展过程中所起的作用是非常重要的，特别是他所提出的活化分子和活化能的概念，在反应速率理论的研究中起了很大的作用。



总结：阿仑尼乌斯公式

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

描述了速率常数随温度而变化的指数关系。 A 称为指前因子， E_a 称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： $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$ $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

描述了速率常数与 $1/T$ 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 。



阿仑尼乌斯公式

(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 的变化率取决于 E_a 值的大小。



$$\ln \frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$



热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法

(1) 热力学观点

根据van't Hoff 公式

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

1. 对于吸热反应 $\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$

温度升高 K^{\ominus} 增大 $k_f / k_b = K^{\ominus}$ 也增大

有利于正向反应

2. 对于放热反应 $\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$

温度升高 K^{\ominus} 下降 $k_f / k_b = K^{\ominus}$ 也下降

不利于正向反应



(2) 动力学观点

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

通常活化能总为正值，所以温度升高，正向反应速率总是增加。

对于放热反应，实际生产中，为了保证一定的反应速率，也适当提高温度，略降低一点平衡转化率，如合成氨反应。



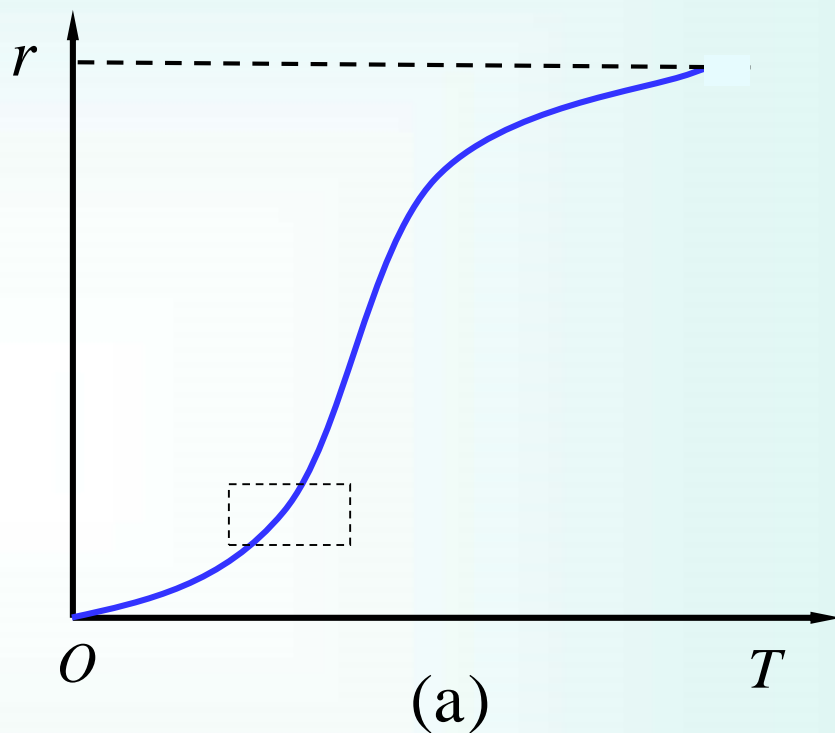
反应速率与温度关系的几种类型(了解)

通常有如下几种类型:

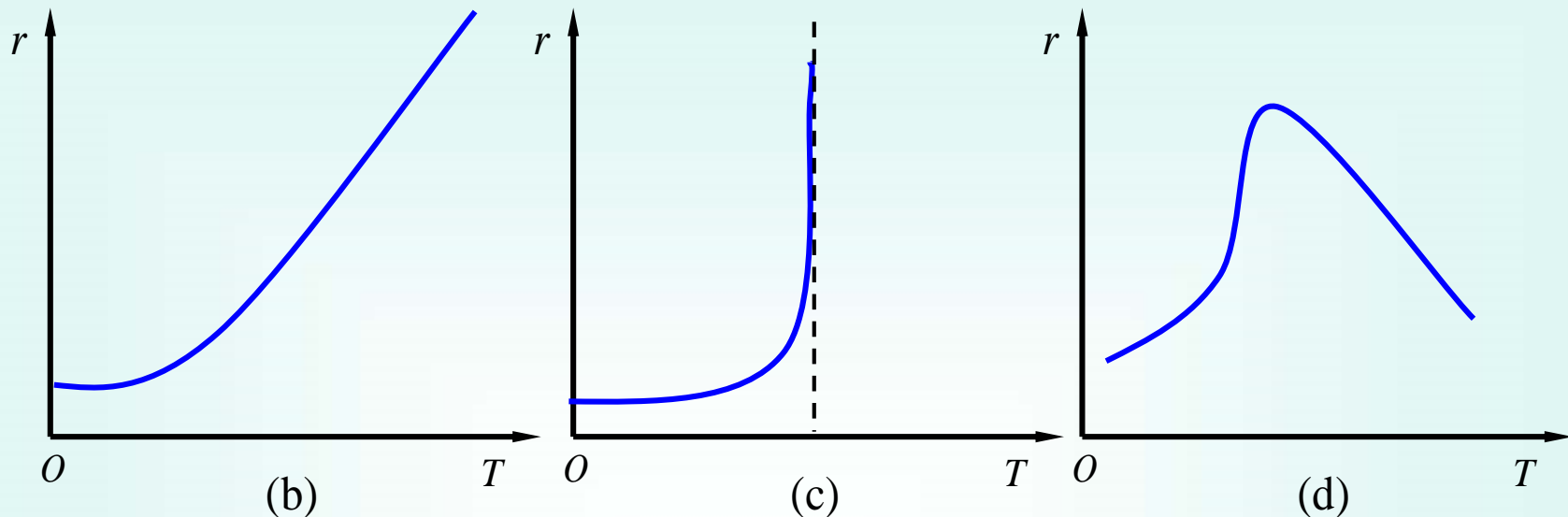
$$T \rightarrow 0, r \rightarrow 0$$

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

这是一个在全温度范围内的图形



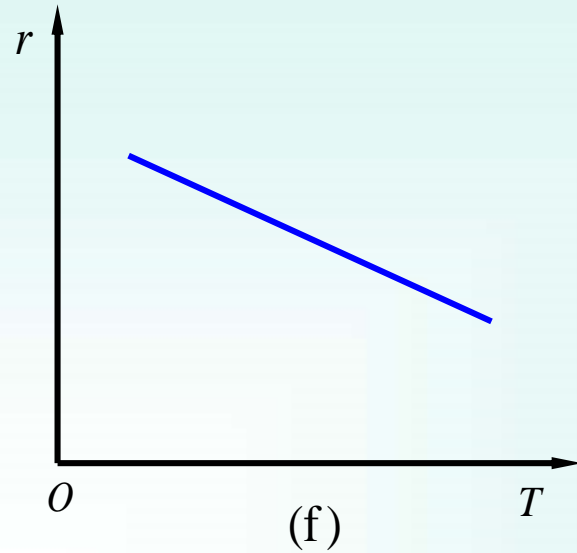
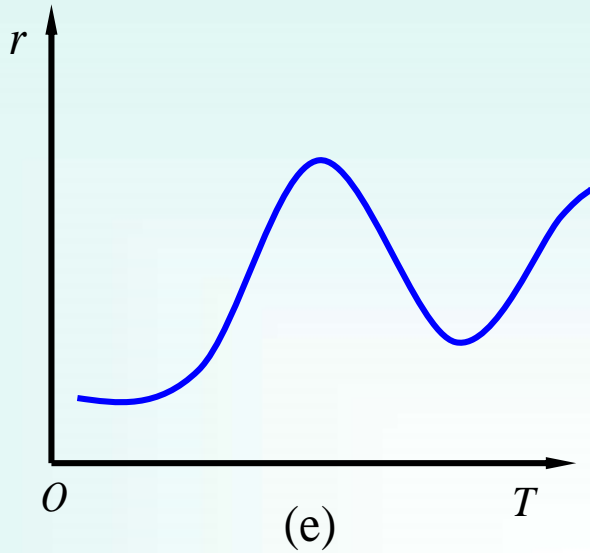
在常温的有限温度区间中进行, 所得的曲线由图 (b) 来表示



(1) 反应速率随温度的升高而逐渐加快，它们之间呈**指数**关系，这类反应最为常见。

(2) 开始时温度影响不大，到达一定极限时，反应以**爆炸的形式**极快的进行。

(3) 在温度不太高时，速率随温度的升高而加快，到达一定的温度，速率反而下降。如**多相催化反应和酶催化反应**。



(4) 速率在随温度升到某一高度时下降，再升高温度，速率又迅速增加，可能发生了副反应。

(5) 温度升高，速率反而下降。这种类型很少，如一氧化氮氧化成二氧化氮。



*反应速率与活化能之间的关系(了解)

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

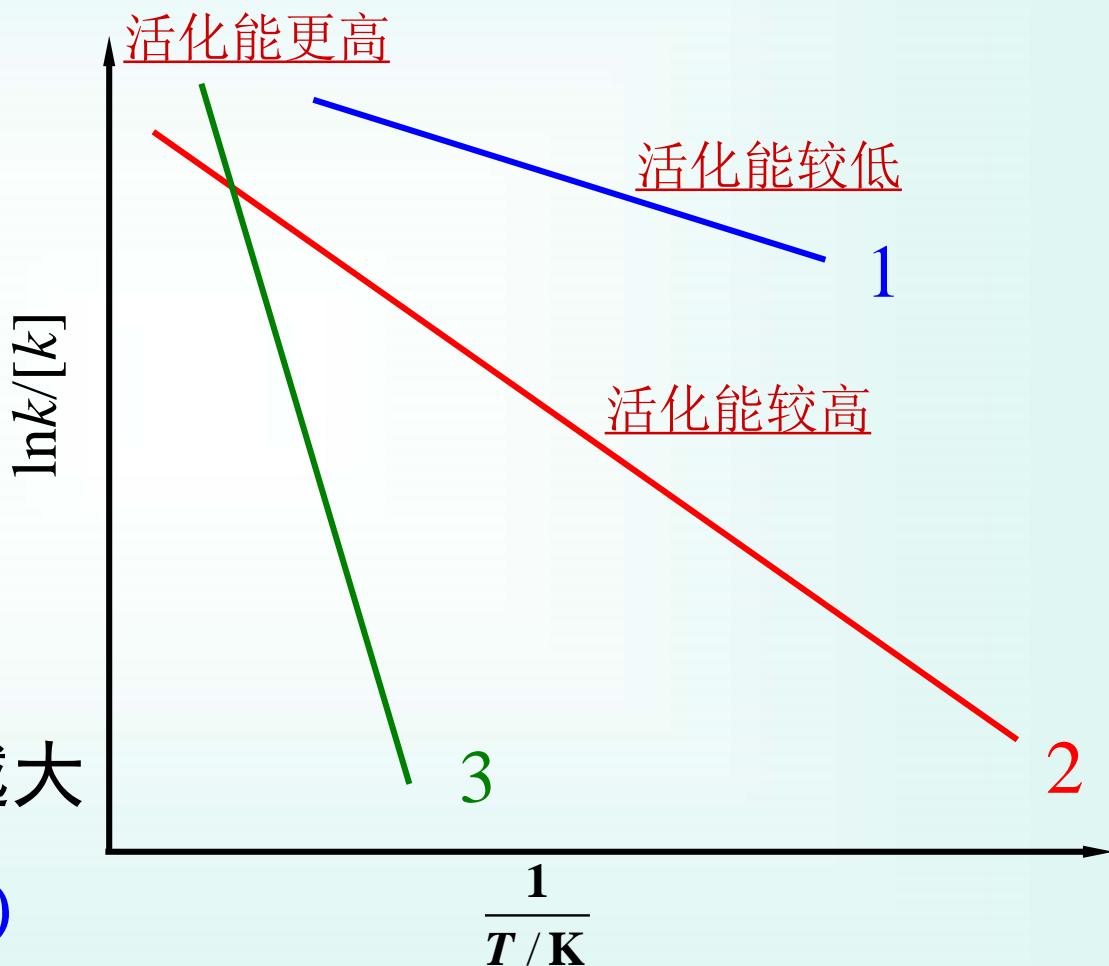
以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图

直线斜率为 $-\frac{E_a}{R}$

从图上可看出

1) 直线越陡, 活化能越大

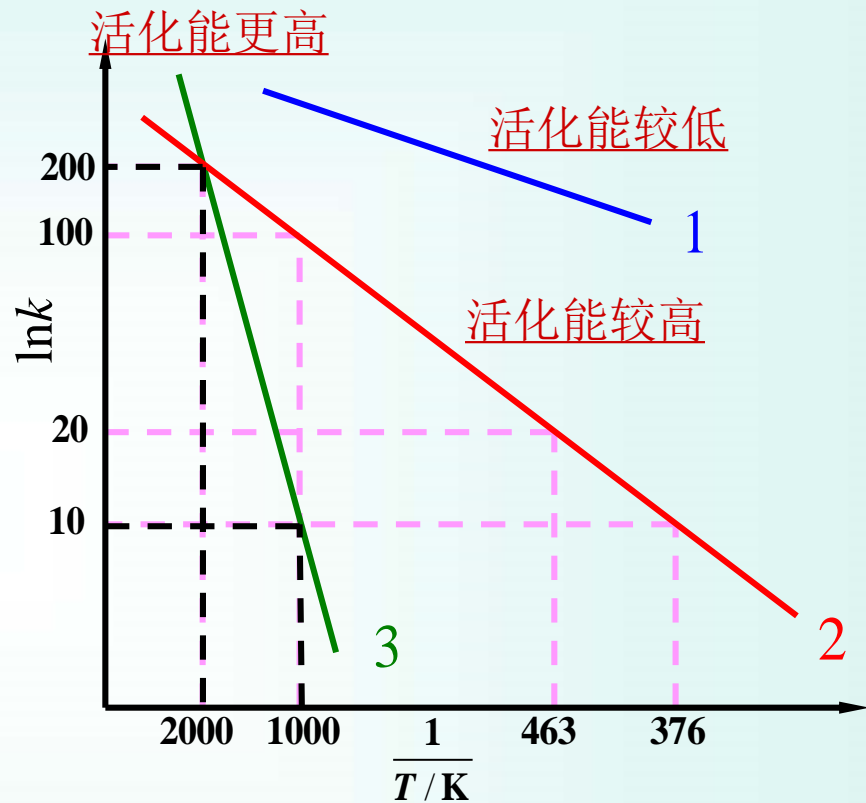
$$E_a(3) > E_a(2) > E_a(1)$$





(2)对**同一**反应, k 随 T 的变化在**低温区较敏感**。例如2。

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



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

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

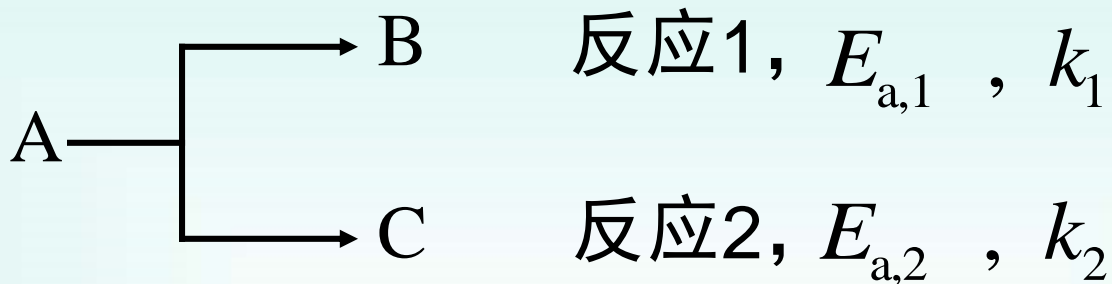


小结

- 1、对于给定的反应，低温区反应速率随温度变化更敏感；
- 2、对于活化能不同的反应，温度增加时， E_a 大的反应速率增加的倍数比 E_a 小的反应速率增加的倍数大；
- 3、若几个反应同时进行，升高温度对 E_a 大的反应有利。低温有利于活化能较低的反应。
- 4、复杂反应，据上述决定适宜的操作温度。



例如：平行反应中的温度选择原理



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

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

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

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



* § 11.8 关于活化能

活化能概念的进一步说明

活化能与温度的关系

活化能的估算



活化能概念的进一步说明

在Arrhenius经验式中，把活化能看作是与温度无关的常数，这在一定的温度范围内与实验结果是相符的。

如果实验温度范围适当放宽或对于较复杂的反应，就不是一条很好的直线，这表明活化能与温度有关，而且Arrhenius经验式对某些历程复杂的反应不适用。

对于基元反应，活化能有较明确的物理意义，而复杂反应的活化能仅是基元反应活化能的特定组合。



Tolman 用统计平均的概念对基元反应的活化能下了一个定义：**活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差值，称为活化能。**

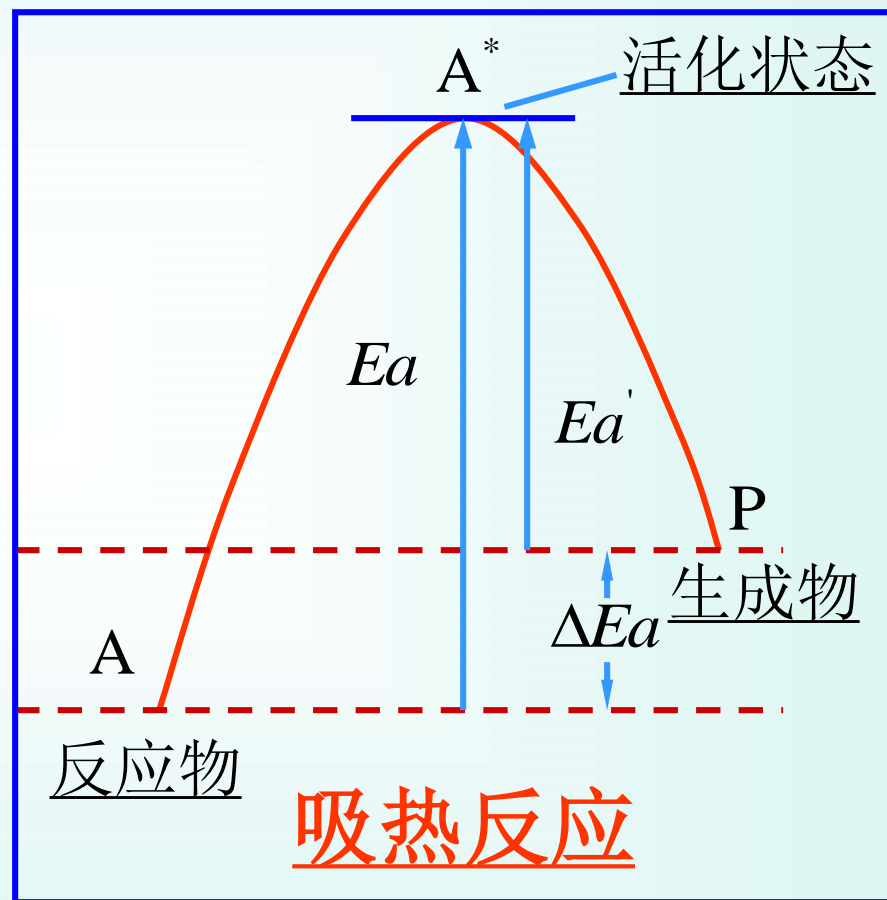
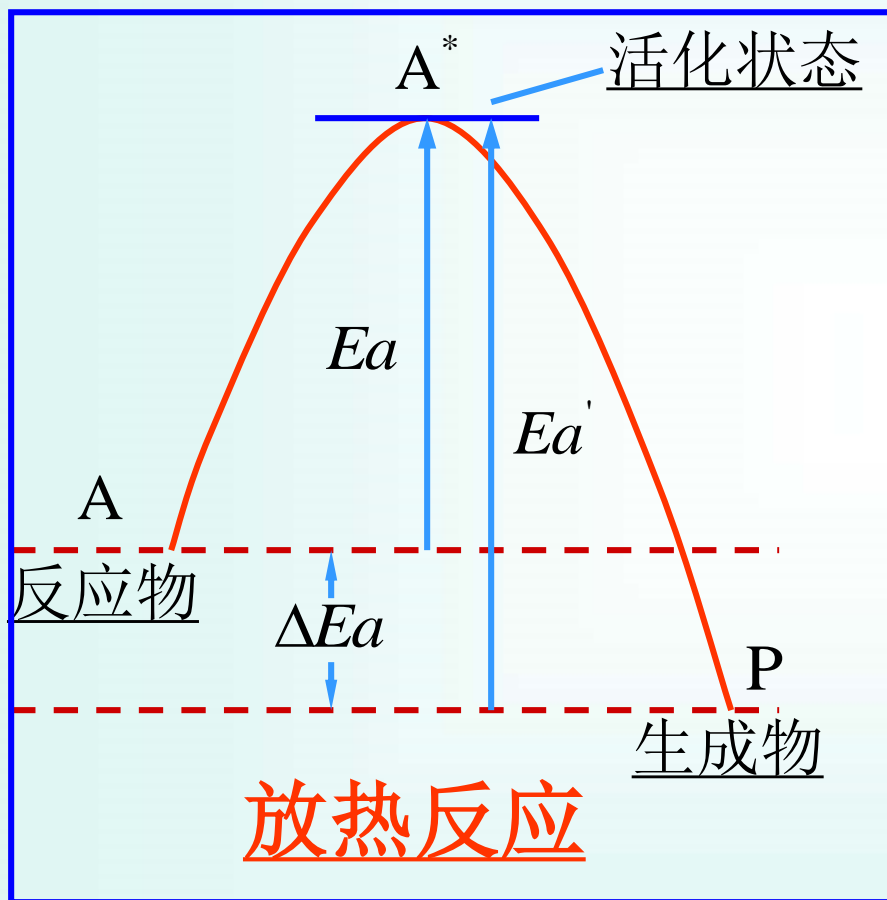
$$E_a = \overline{E}^* - \overline{E}_R$$

设基元反应为 $A \longrightarrow P$

正、逆反应的活化能 E_a 和 E'_a 可以用图表示。



基元反应的活化能





复杂反应的活化能

复杂反应的活化能无法用简单的图形表示，它只是组成复杂反应的各基元反应活化能的特定数学组合。

组合的方式取决于基元反应的速率常数与表观速率常数之间的关系，这个关系从反应机理推导而得。

例如：
$$k(\text{表观}) = k_1 k_2 / k_{-1}$$

则
$$E_a(\text{表观}) = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

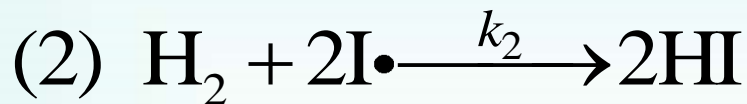
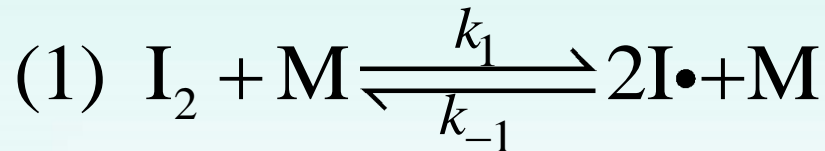
已知碘与氢的反应是复杂反应



总速率表示式为
$$r = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$



已知反应的历程为



$$\vec{r}_1 = k_1 [\text{I}_2] [\text{M}]$$

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right)$$

$$\overleftarrow{r}_{-1} = k_{-1} [\text{I}\cdot]^2 [\text{M}]$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{a,-1}}{RT}\right)$$

平衡假设

$$\vec{r}_1 = \overleftarrow{r}_{-1}$$

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

$$r_2 = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2 [\text{H}_2] [\text{I}\cdot]^2$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right)$$

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

将 $[\text{I}\cdot]^2$ 代入 r_2 得:



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

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \\ &= \frac{A_2 \cdot A_1}{A_{-1}} \exp \left\{ -\frac{(E_{a,2} + E_{a,1} - E_{a,-1})}{RT} \right\} \\ &= A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \end{aligned}$$

所以

$$A = \frac{A_2 A_1}{A_{-1}}$$

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

这就是复杂反应的活化能。



活化能与温度的关系

Arrhenius在经验式中假定活化能是与温度无关的常数，这与大部分实验相符。

当升高温度，以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图的直线会发生弯折，这说明活化能还是与温度有关。

在速率理论中指出速率常数与温度的关系为

$$k = A_0 T^m \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

式中 A_0 ， m 和 E_0 都是要由实验测定的参数，与温度无关。这就称为三参量公式。



三参量公式也可表示为

$$\ln \left(\frac{k}{T^m} \right) = \ln A_0 - \frac{E_0}{RT}$$

$$\ln k = \ln A_0 + m \ln T - \frac{E_0}{RT}$$

这两个都是线性方程，从直线斜率可得 E_0

Arrhenius公式中，当升高温度，以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图的直线会发生弯折，这说明活化能还是与温度有关，所以活化能的定义最好用下式表示：

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right) \quad E_a = E_0 + mRT$$



活化能的计算和估算

活化能的计算方法有：

(1) 用实验值作图

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，从直线斜率 $-E_a / R$ 算出 E_a 值。

作图的过程是计算平均值的过程，比较准确。



活化能的估算

活化能的计算方法有：

(2) 从定积分式计算：

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

测定两个温度下的 k 值，代入计算 E_a 值

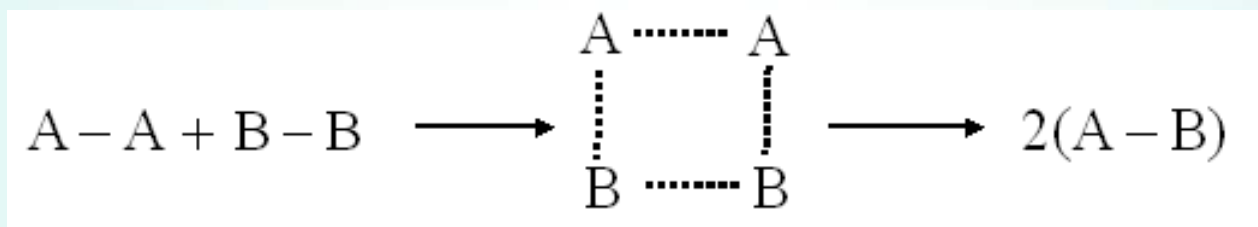
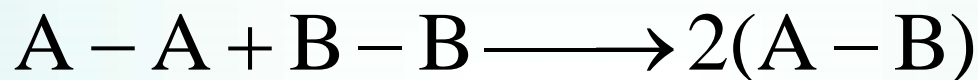
如果 E_a 已知，也可以用这公式求另一温度下的 k 值。



活化能的估算（了解）

用键能估算活化能，方法很粗略。

(1) 对于基元反应



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

是两者键能和的30%，因反应中 A_2 和 B_2 的键不需完全断裂后再反应，而是向生成物键过渡。



活化能的估算（了解）

(2) 对于有自由基参加的基元反应



$$E_a = \varepsilon_{\text{Cl}-\text{Cl}} \cdot L \times 5.5\%$$

因自由基很活泼，有自由基参加的反应，活化能较小。为被改组化学键键能的5.5%。



活化能的估算（了解）

(3) 稳定分子裂解成两个原子或自由基



$$E_a = \varepsilon_{\text{Cl}-\text{Cl}} \cdot L$$

(4) 自由基的复合反应



自由基复合反应不必吸取能量。如果自由基处于激发态，还会放出能量，使活化能出现负值



§ 11.9 链反应

直链反应(H_2 和 Cl_2 反应的历程)——稳态近似法

支链反应—— H_2 和 O_2 反应的历程



何谓链反应？

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

(1) 链引发 (chain initiation)

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

(2) 链传递 (chain propagation)

链引发所产生的**活性传递物**与另一**稳定分子**作用，在**形成产物的同时又生成新的活性传递物**，使反应如链条一样不断发展下去。



(3) 链终止 (chain termination)

两个活性传递物相碰形成稳定分子或发生岐化，失去传递活性；或与器壁相碰，形成稳定分子，放出的能量被器壁吸收，造成反应停止。

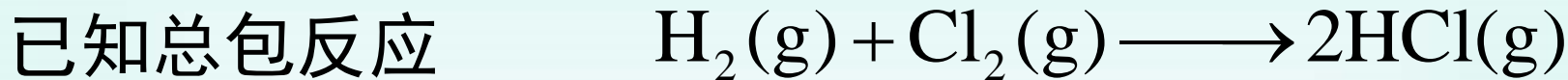


改变反应器的形状或表面涂料等都可能影响反应速率，这种器壁效应是链反应的特点之一。

根据链的传递方式不同，可将链反应分为直链反应和支链反应。

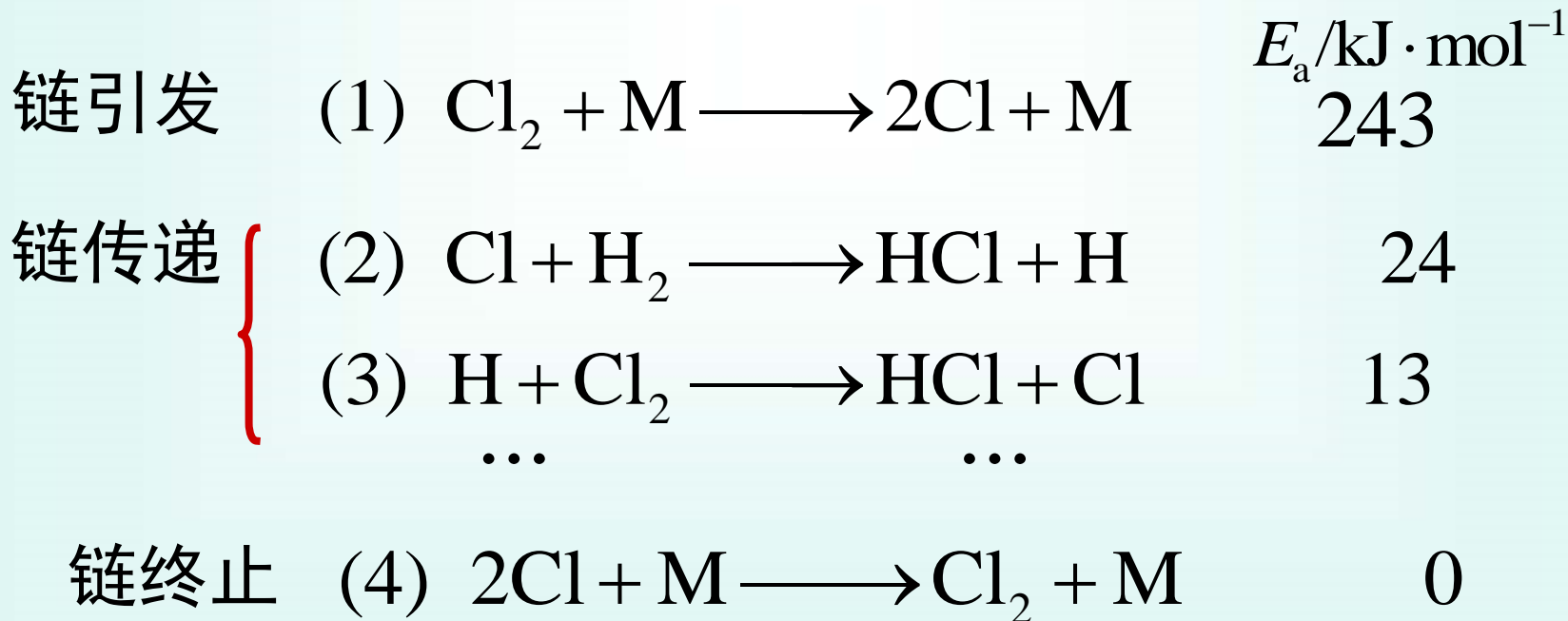


直链反应(H₂和Cl₂反应的历程)——稳态近似法



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

推测反应机理为：





从反应机理可以写出用HCl表示的速率方程

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

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



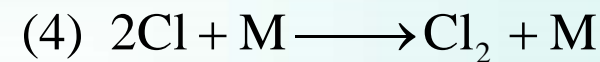
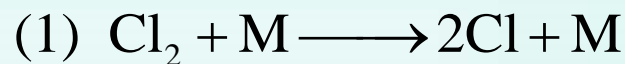
稳态近似(Steady State Approximation)

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 ($dC[x]=0$)，这种近似处理的方法称为稳态近似，一般活泼的中间产物可以采用稳态近似。



稳态近似法推导直链反应速率方程



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

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

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

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

$$2k_1[\text{Cl}_2] = 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

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

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] \quad \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]$$



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

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

与实验测定的速率方程一致。

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad A = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad E_a = E_{a,2} + \frac{1}{2} (E_{a,1} - E_{a,4})$$

表观指前因子的乘除关系与表观速率系数一致；

表观速率系数的乘除关系，表观活化能为加减关系；

表观活化能没有明确的物理意义，它仅决定于表观速率系数的组合，但它反映了反应进行的难易度



按照链反应的历程，所需活化能是最低的

$$E_a = E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4}) = \left\{ 24 + \frac{1}{2}(242 - 0) \right\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果 H_2, Cl_2 直接反应：

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

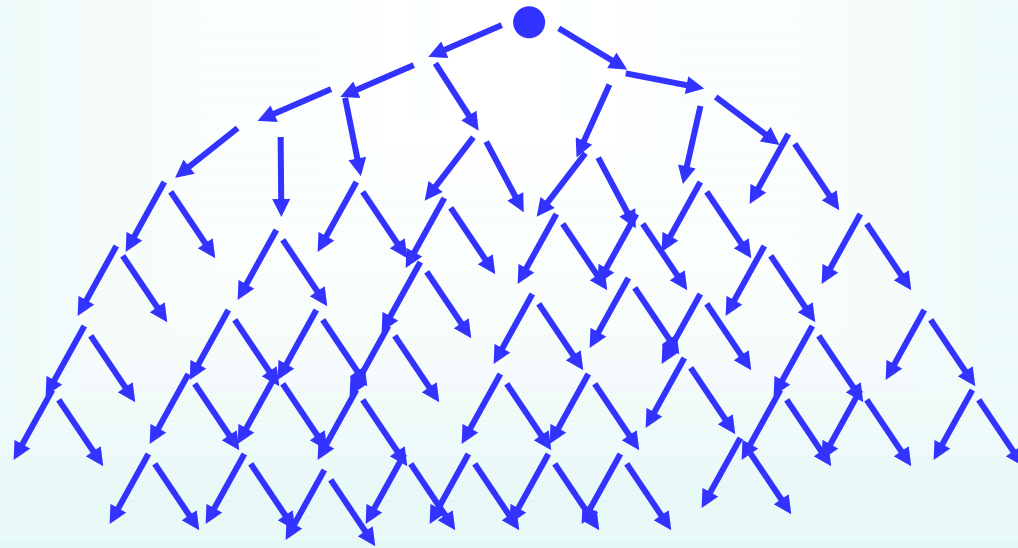
如果链从 H_2 开始， $E_{a,1} = 435.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

所以，只有这个直链反应的历程最合理。



支链反应—— H_2 和 O_2 反应的历程

支链反应也有链引发过程，所产生的活性质点一部分按直链方式传递下去，还有一部分每消耗一个活性质点，同时产生两个或两个以上的新活性质点，使反应像树枝状支链的形式迅速传递下去。



反应速率急剧加快，引起支链爆炸



爆炸的方式

1. 支链爆炸

如果消耗一个自由基或自由原子，可以产生两个自由基或自由原子，这样1个变两个，两个变4个，如此下去，使反应像树枝状支链的形式迅速传递下去，因而反应速率急剧加快，引起支链爆炸。

例如，空气中氢气的体积分数在0.04-0.74之间，都会引起支链爆炸，使用时应特别小心。



爆炸的方式

2. 热爆炸

有的放热反应因散热不良，或速率太快，放出热量太多，**导致反应速率按指数定律上升**，放出的热更多，反应更快而引起爆炸，这种称为**热爆炸**。

粉尘爆炸、瓦斯爆炸和纤维尘爆炸也属于热爆炸

炼油厂、有机化工厂、面粉厂、纺织厂和煤矿等都要**保持良好的通风，严禁火种**，防止爆炸发生

最好使用**装有化学传感器的报警装置**，防患于未然。



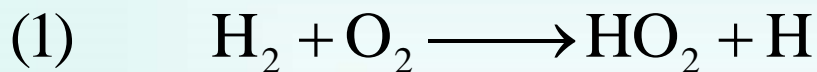
氢与氧气生成水蒸汽的反应



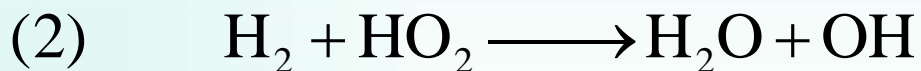
这个反应看似简单，但反应机理很复杂，至今尚不十分清楚。但知道反应中有以下几个主要步骤和存在H、O、OH和HO₂等活性物质。



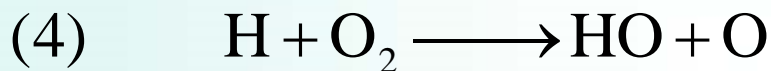
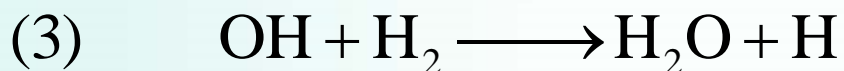
氢与氧气生成水汽的反应



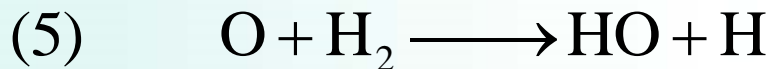
链引发



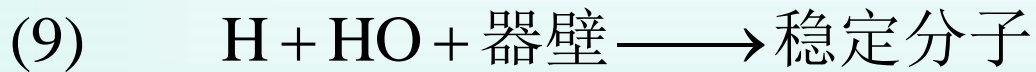
直链传递



支链传递



链终止 (气相)

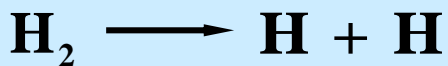


链终止(器壁上)

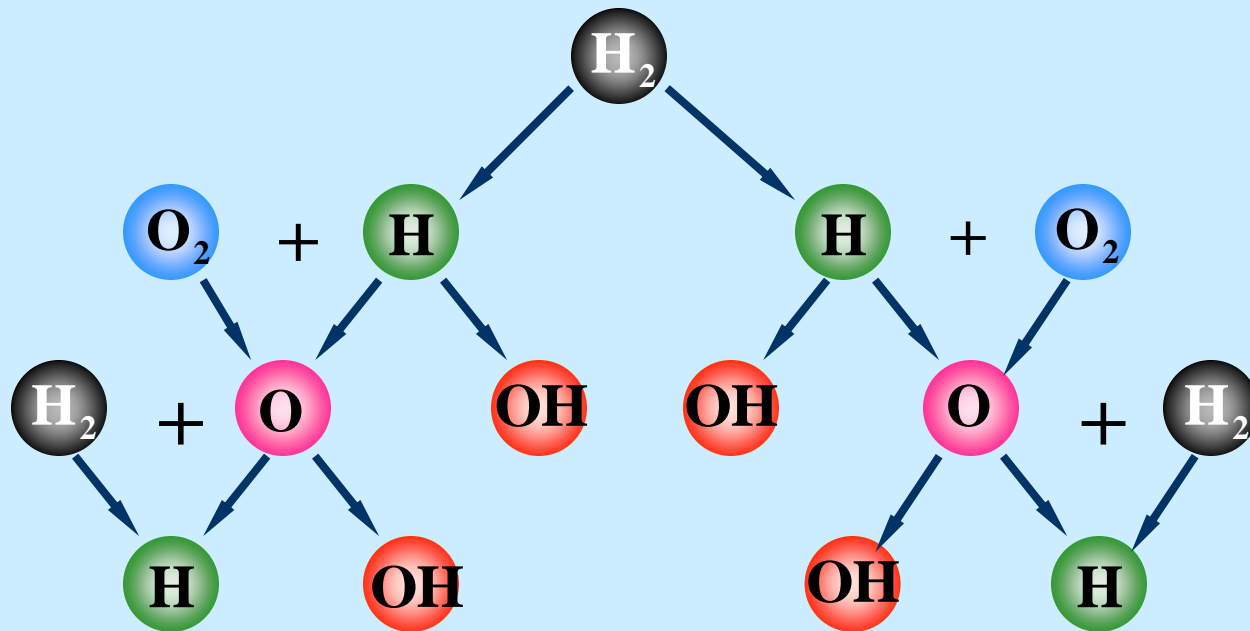
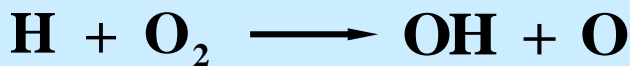


支链反应(Chain-Branching Reaction)

1. 链的开始:



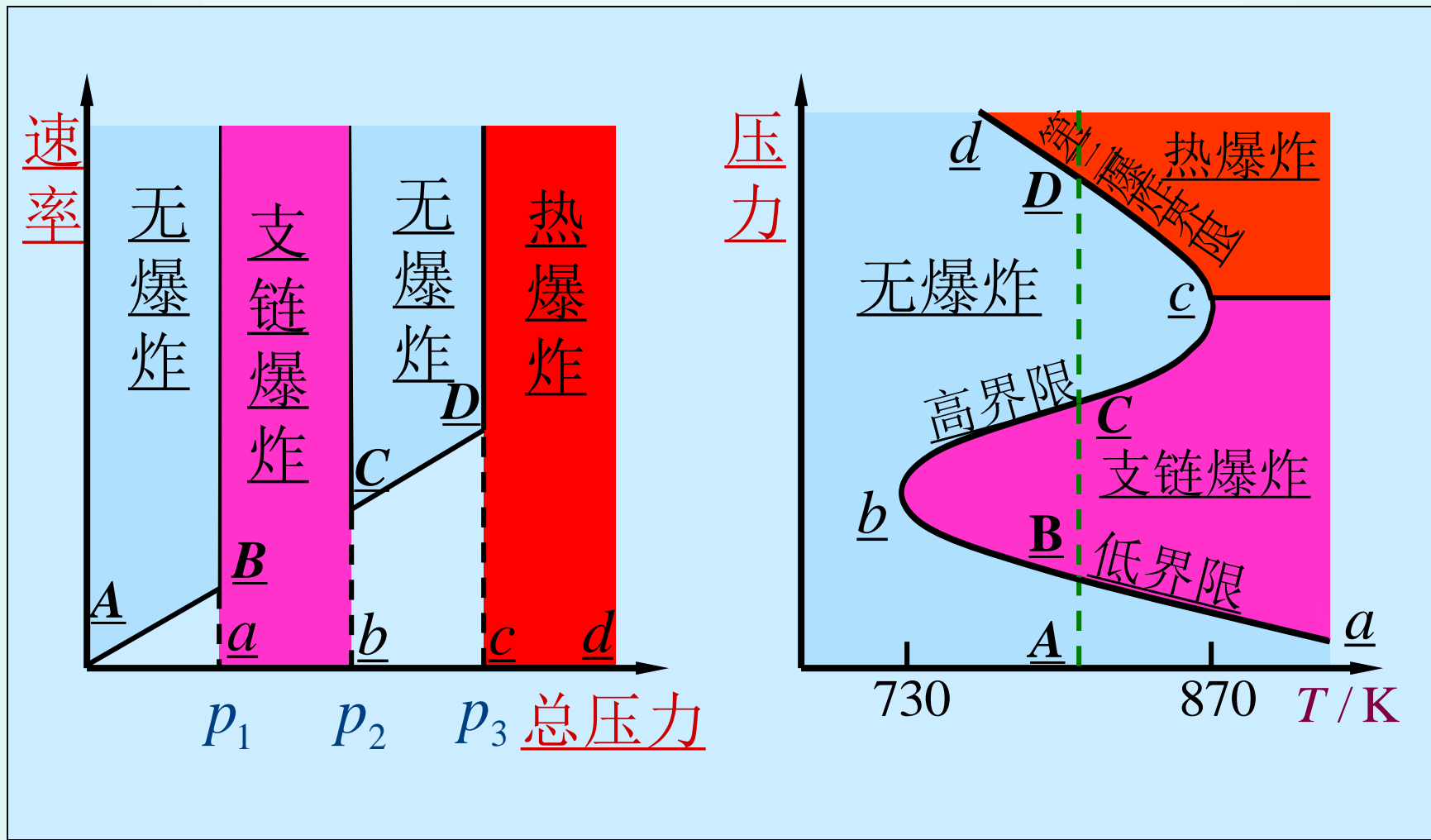
2. 支链:



支链反应的示意图



何时发生支链爆炸？





支链反应有可能引发支链爆炸，但能否爆炸还取决于温度和压力。

1. 压力低于 ab 线，不爆炸，称为爆炸下限

2. 随着温度的升高，活性物质与反应分子碰撞次数增加，使支链迅速增加，就引发**支链爆炸**，这处于 ab 和 bc 之间。

3. 压力进一步上升，粒子浓度很高，有可能发生三分子碰撞而使活性物质销毁，也不发生爆炸， bc 称为爆炸上限。

4. 压力继续升高至 c 以上，反应速率快，放热多，**发生热爆炸**。

5. 温度低于730 K，无论压力如何变化，都不会爆炸。



常温常压下一些可燃气体在空气中的 爆炸界限（体积%）

<u>可燃气体</u>	<u>爆炸界限</u>
氢气	4-74
氨气	16-27
二硫化碳	1.25-44
乙烯	3.0-29
乙炔	2.5-80
乙烷	3.2-12.5
一氧化碳	12.5-74
甲烷	5.3-14
甲醇	7.3-36
乙醇	4.3-19



* § 11.10 拟定反应历程的一般方法

共8个步骤:

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。



* § 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，看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。



复杂反应速率方程的近似处理法

1. 稳态近似法

2. 选取速控步法

3. 平衡假设法



1. 稳态近似法

活泼的中间产物如自由基、自由原子等，一旦生成，立即转化为产物

假定反应达到稳态时，各中间产物生成的净速率等于零，浓度可认为保持不变，这种近似处理的方法称为稳态近似。

利用稳态近似法，设法用可以测定的反应物浓度来代替不可测定的各中间产物的浓度，使速率表示式有实际意义。



2、速率决定步骤

在连续反应中，如果有某步很慢，**该步的速率基本上等于整个反应的速率**，则该慢步骤称为速率决定步骤，简称**速决步（或速控步）**。

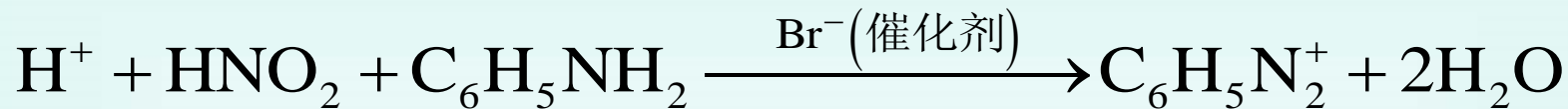
利用速决步近似，可以使复杂反应的动力学方程推导步骤简化。



慢步骤后面的快步骤可以不考虑。



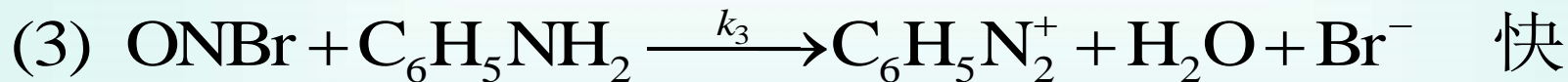
例如，有反应



实验得出的速率方程为

$$r = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 对反应无影响，则可能的历程为



总反应速率为 $r = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$ 速控步骤法

中间产物



$$r = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

中间产物浓度从第一个快速平衡中得到

$$[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{H}^+][\text{HNO}_2] = K[\text{H}^+][\text{HNO}_2]$$

代入速率方程，得

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-] = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

表观速率常数为 $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$

它不包括第三个快反应的速率常数，出现在快反应中的反应物也就不出现在速率方程中

这种处理方法称为平衡假设



3、平衡假设法

在一个含有对峙反应的连续反应中，如果存在速控步，则总反应速率及表观速率常数仅取决于速控步及它以前的平衡过程，与速控步以后的各快反应无关。

因速控步反应很慢，假定快速平衡反应不受其影响，各正、逆向反应间的平衡关系仍然存在，从而利用平衡常数及反应物浓度来求出中间产物的浓度，这种处理方法称为平衡假设。

问题：究竟用何种方法处理复杂反应的速率方程？



例： 设某总反应为 $A + B \rightarrow P$

总反应速率为 $r = \frac{d[P]}{dt}$

一种反应历程为



用什么近似方法消去中间产物的浓度？

方法一：稳态近似

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [C] - k_2 [B][C] = 0 \quad [C] = \frac{k_1 [A]}{k_{-1} + k_2 [B]}$$

$$r_1 = \frac{k_1 k_2 [A] [B]}{k_{-1} + k_2 [B]}$$



总反应速率为 $r = \frac{d[P]}{dt}$

一种反应历程为

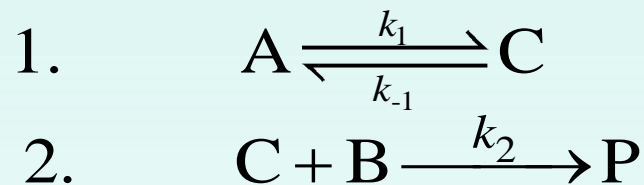


用什么近似方法消去中间产物的浓度？

方法二：平衡假设

$$k_1 [A] = k_{-1} [C] \quad [C] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] = K [A]$$

$$r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] [B]$$



稳态近似 $r_1 = \frac{k_1 k_2 [A] [B]}{k_{-1} + k_2 [B]}$ $r_2 = \frac{k_1 k_2 [A] [B]}{k_{-1}}$ 平衡假设

比较两种结果

当 $k_{-1} \gg k_2 [B]$

$$r_1 = r_2$$

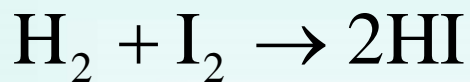
因此：平衡假设只能用在第一个是快平衡，第二个是慢反应的情况。

当 $k_{-1} \ll k_2 [B]$ $r_1 = k_1 [A]$

第一步慢平衡是速决步，以后的快反应都可以不考虑。



例1：氢与碘的反应



总包反应

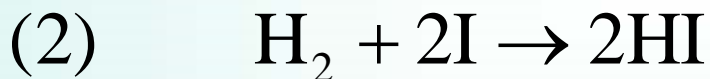
$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

实验测定的速率方程

反应机理：



快平衡



慢

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

用稳态近似法求中间产物[I]的表达式，并推导
反应速率方程



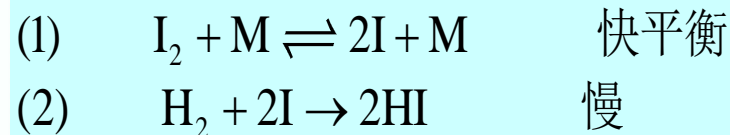
用稳态近似法求碘原子浓度

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

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

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

反应机理:



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。



用平衡假设法求碘原子浓度

反应(1)达到平衡时:

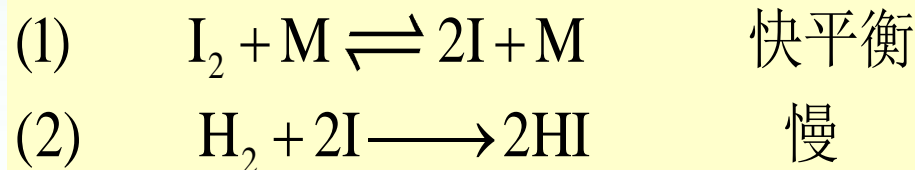
$$k_1[\text{I}_2][\text{M}] = k_{-1}[\text{I}]^2[\text{M}]$$

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

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

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 $k_{-1} \gg k_2$ 。

反应机理:





拟订反应机理的基本步骤

(1) **初步的观察和分析**：初步了解反应是复相还是均相反应？反应是否受光的影响？注意反应过程中有无颜色的改变？有无热量放出？有无副产物生成？

(2) **收集定量的数据**：(i) 确定反应的总级数；(ii) 测定反应的活化能；(iii) 确定主反应是什么？副反应又是什么？(iv) 找出可能存在的中间产物等

(3) **拟定反应机理**：提出可能的反应步骤，然后逐步排除那些与活化能大小不相符的反应或与事实有抵触的反应步骤。对所提出的机理必须进行多方面的验证。



小结:本章基本要求

- 1. 掌握化学动力学中的一些基本概念, 如速率定义、反应级数、速率系数、基元反应、质量作用定律和反应机理。
- 2. 掌握具有简单级数反应的共同特点, 特别是零级、一级反应和 $a = b$ 的二级反应特点。学会用实验数据判断反应级数, 能熟练利用速率方程计算速率系数和半衰期等。
- 3. 了解温度对反应速率的影响, 掌握Arrhenius经验式的4种表达形式, 学会用Arrhenius经验式计算反应活化能。
- 4. 掌握典型的对峙、平行、连续和链反应等复杂反应的特点, 学会用合理的近似方法(速控步法、稳态近似和平衡假设), 从反应机理推导速率方程。学会从表观速率系数获得表观活化能与基元反应活化能之间的关系



作业

- 19, 26, 35