

物理化学(下)课程电子教案

华南师范大学物理化学研究所

物理化学

第十一章

化学 动力学(一)

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

➡ n 级反应

➡ 积分法确定反应级数

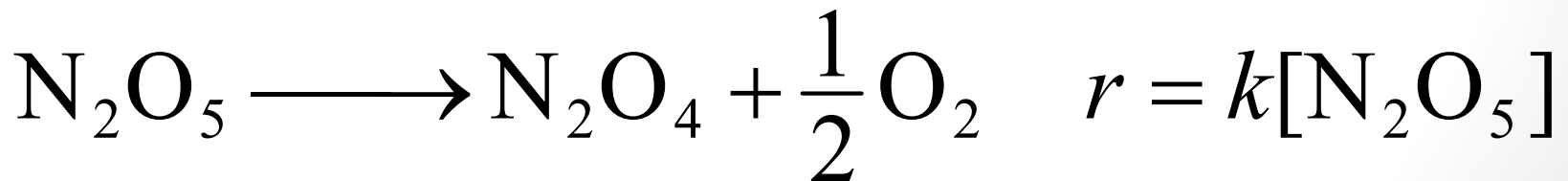
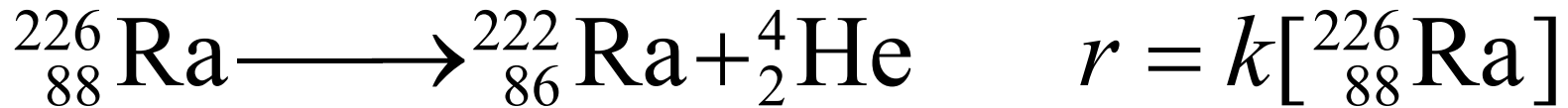
➡ 微分法确定反应级数

➡ 半衰期法确定反应级数

➡ 孤立法确定反应级数

一级反应 (first order reaction)

反应速率只与反应物浓度的一次方成正比的反应称为一级反应。常见的一级反应有放射性元素的蜕变、分子重排、五氧化二氮的分解等。



一级反应的微分速率方程

---differential rate equation of first order reaction)



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

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

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

或

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

一级反应的积分速率方程

--integral rate equation of first order reaction

不定积分式

$$\int -\frac{dc_A}{c_A} = \int k_1 dt \quad -\ln c_A = k_1 t + \text{常数}$$

或

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k_1 dt \quad -\ln(a-x) = k_1 t + \text{常数}$$

一级反应的积分速率方程

--integral rate equation of first order reaction

定积分式

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k_1 dt \quad \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_1 t$$

或

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

令 $y = x/a$

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

当 $y = \frac{1}{2}$ 时

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

一级反应的特点

1. 速率系数 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(half-life time) $t_{1/2}$ 是一个与反应物起始浓度无关的常数， $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$ 。
3. $\ln c_A$ 与 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。

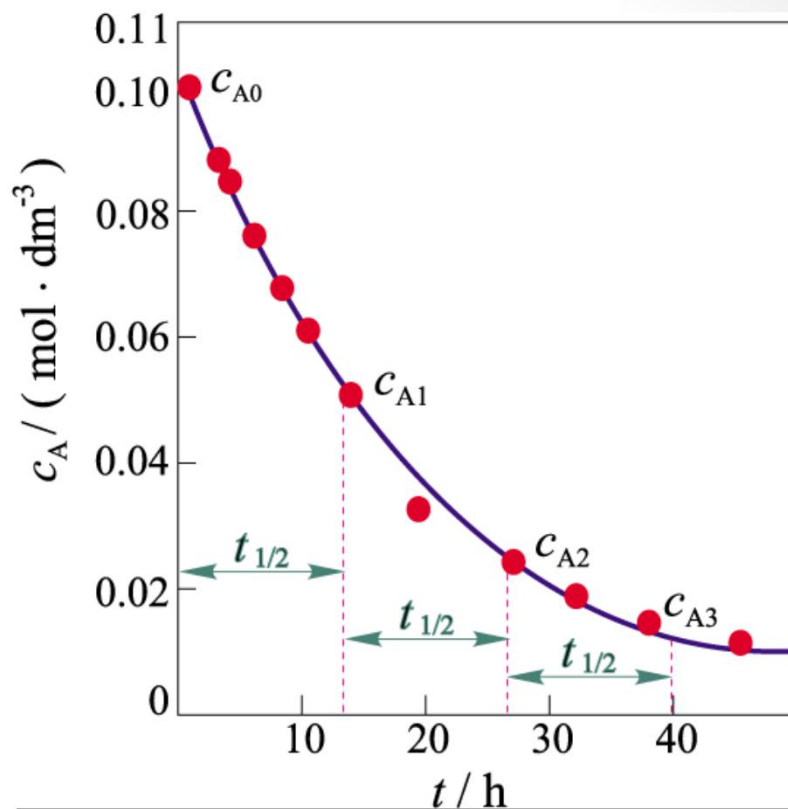
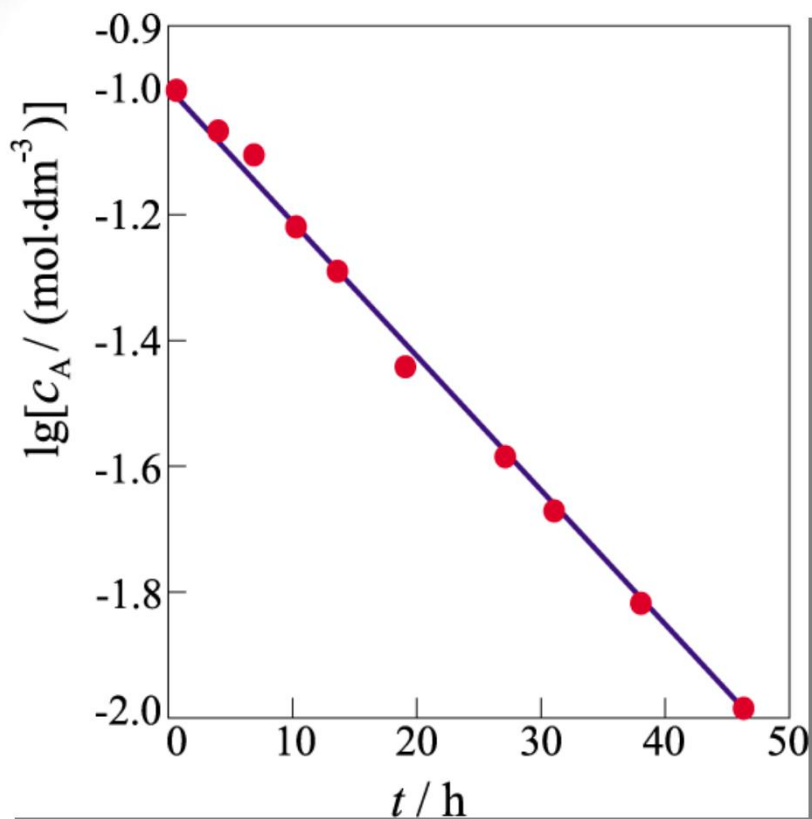
$$(2) \quad t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 2 : 3$$

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

反应间隔 t 相同, c / c_0 有定值。

还说明
什么?

例:



叔丁基溴在丙酮和水的混合溶剂（含水10%）
中水解生成叔丁醇的动力学实验结果

一级反应的积分速率方程应用

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k_1 dt \quad \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_1 t$$

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

$$\text{令 } y = x/a \quad \ln \frac{1}{1-y} = k_1 t$$

$$\text{当 } y = \frac{1}{2} \text{ 时 } \quad t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$

这些不同形式的一级反应的速率方程可以解决什么问题?

一级反应的例子

题目1: 某金属钚的同位素进行 β 放射, 14d后, 同位素活性下降了6.85%。试求该同位素的:

(1) 蜕变常数, (2) 半衰期, (3) 分解掉90%所需时间。

解:

$$(1) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{14\text{d}} \ln \frac{100}{100-6.85} = 0.00507\text{d}^{-1}$$

$$(2) \quad t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 136.7\text{d}$$

$$(3) \quad t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0.9} = 454.2\text{d}$$

例2: 已知每克陨石中含 ^{238}U 为 $6.3 \times 10^{-8} \text{ g}$, ^4He 为 $20.77 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ (标准状态下), ^{238}U 的蜕变反应为一级反应:

$$^{238}\text{U} \longrightarrow ^{206}\text{Pb} + 8 ^4\text{He}$$

由实验测得 ^{238}U 的半衰期 $t_{1/2} = 4.51 \times 10^9 \text{ y}$ (年), 试求该陨石的年龄。

解:

$$^{238}\text{U} \longrightarrow ^{206}\text{Pb} + 8 ^4\text{He}$$

$$t = 0 \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t = t \quad n \quad n_0 - n \quad 8(n_0 - n) = n'$$

$$n' = 8(n_0 - n) = pV/(RT) = 9.271 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

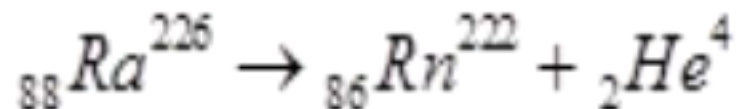
$$n = W(^{238}\text{U})/M(^{238}\text{U}) = 6.3 \times 10^{-8}/238 = 2.65 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

$$n_0 = (n'/8) + n = 3.81 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

$$k = 0.693/t_{1/2} = 1.54 \times 10^{-10} \text{ (y}^{-1}\text{)}$$

$$\text{故陨石的年龄: } t = 2.303/k \times \lg(n_0/n) = 2.36 \times 10^9 \text{ (y)}$$

例3: 已知 ${}_{88}\text{Ra}^{226}$ 的半衰期为1590年, 求一级反应



的速率常数。并计算1 mg镭的放射性强度为多少贝可(Bq)?

解: $k_1 = \frac{0.6932}{t_{1/2}}$

$$t_{1/2} = 1590 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s}$$

$$= 1590 \times 3.1536 \times 10^7 \approx 5.01 \times 10^{10} \text{ s}$$

$$k_1 = \frac{0.6932}{5.01 \times 10^{10} \text{ s}} = 1.38 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

1 mg镭中含有的原子数为

1 mg镭中含有的原子数为

$$N_{Ra} = \frac{1 \times 6.022 \times 10^{23}}{226 \times 10^3} = 2.70 \times 10^{18}$$

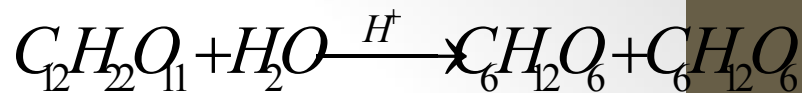
此处226是原子质量，单位为 $g \cdot mol^{-1}$ ， ，把它换算为 $mg \cdot mol^{-1}$ 。每秒钟内衰变的镭原子数应为

$$\begin{aligned} r &= -\frac{dN_{Ra}}{dt} = k_1 N_{Ra} \\ &= 1.38 \times 10^{-11} \times 2.70 \times 10^{18} s^{-1} \\ &= 3.73 \times 10^7 s^{-1} \end{aligned}$$

所以 1mg镭的放射性强度为 $3.70 \times 10^7 Bq$

注：放射性强度的国际单位制单位是贝可勒尔（Bq），简称贝可，贝可勒尔是用于衡量放射性物质或放射源辐射强度的计量单位。辐射强度的标准名称是活度。放射性元素每秒有一个原子核发生衰变时，其放射性活度即为1贝可勒尔。）

糖的水解反应也是一级反应，现在以蔗糖的水解反应为例，说明一级反应的研究方法。



随着水解反应的进行，蔗糖的浓度逐渐减少。由于蔗糖的水溶液具有旋光性质，而且呈右旋性，水解产物(葡萄糖和果糖的溶液)也是具有旋光性，但它是左旋的，所以水解的结果，溶液的旋光性将从右向左变化。用旋光仪测定反应过程中旋光角的变化，便可跟踪反应进行的情况。

设 a_0 为蔗糖转化前溶液的右旋角

a_∞ 为蔗糖水解完毕后溶液的左旋角；

a_t 为反应进行t时间时的旋光角；

c_0 为蔗糖在溶液中的初始浓度； c_t 为t时间时溶液中蔗糖的浓度。

因为在相同的测定条件下，溶液的旋光角和蔗糖浓度之间有比例的关系，由图可看出

$$\frac{c_0}{c} = \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty}$$

因此，在不同时间t时，测定溶液的旋光角，便可求得蔗糖水解反应的速率常数

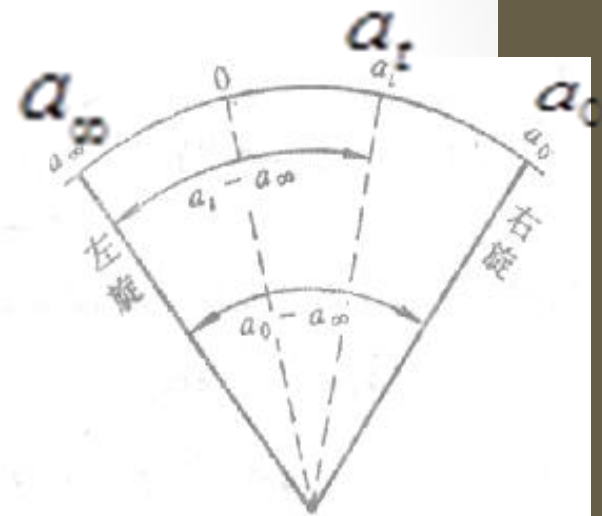
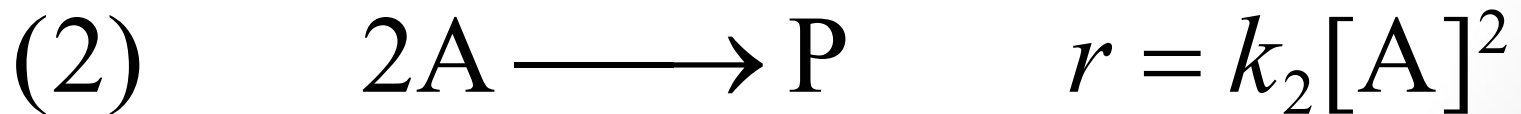
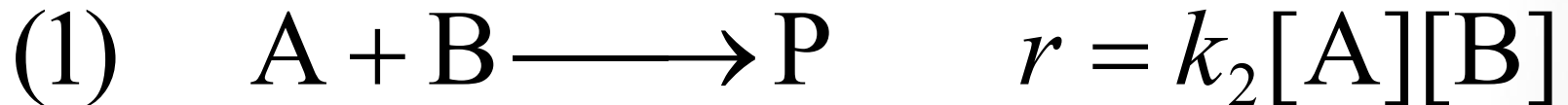


图 4-4 蔗糖溶液水解时旋光角的变化

二级反应 (second order reaction)

反应速率方程中，浓度项的指数和等于2的反应称为二级反应。常见的二级反应有乙烯、丙烯的二聚作用，乙酸乙酯的皂化，碘化氢的热分解反应等。

例如，有基元反应：



二级反应的微分速率方程

—differential rate equation of second order reaction



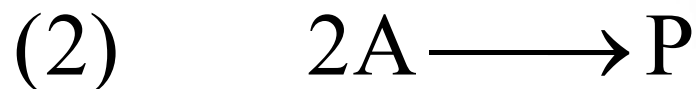
$$t = 0 \quad a \quad b \quad 0$$

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

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

当 $a = b$ 时

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



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

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

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

二级反应的积分速率方程

— integral rate equation of second order reaction

(1) $a = b$

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

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

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

$$\frac{y}{1-y} = k_2 a t \quad \left(y = \frac{x}{a}\right) \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

二级反应的积分速率方程

(2) $a \neq b$

不定积分式:
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + \text{常数}$$

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

(3) $2A \longrightarrow C$

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

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

二级反应 (a=b) 的特点

1. 速率系数 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, $t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 3 : 7$ 。

三级反应(third order reaction)

反应速率方程中，浓度项的指数和等于3 的反应称为三级反应。三级反应数量较少，可能的基元反应的类型有：



三级反应的微分速率方程

differential rate equation of third order reaction



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

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

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

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

三级反应的积分速率方程

(Integral rate equation of third order reaction)

不定积分式：

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \int k_3 dt$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \text{常数}$$

定积分式：

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 dt$$

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

$$\frac{y(2-y)}{(1-y)^2} = 2k_3 a^2 t \quad \left(y = \frac{x}{a} \right)$$

$$y = \frac{1}{2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

三级反应 (a=b=c) 的特点

1. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{-2}[\text{时间}]^{-1}$

2. 半衰期 $t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2}$

3. $\frac{1}{(a-x)^2}$ 与 t 呈线性关系

引伸的特点有：

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

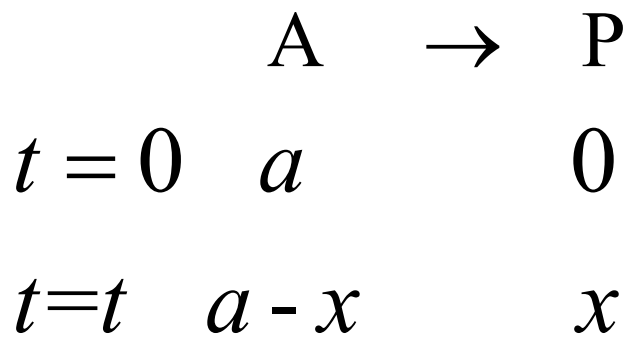
零级反应(Zeroth order reaction)

反应速率方程中，反应物浓度项不出现，即反应速率与反应物浓度无关，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。



零级反应的微分和积分式

(Differential and Integral equation of Zeroth order reaction)



$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

$$\int_0^x dx = \int_0^t k_0 dt$$

$$x = k_0 t$$

$$y = \frac{x}{a}$$

$$y = \frac{1}{2}$$

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

零级反应的特点

1. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}][\text{时间}]^{-1}$
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

n 级反应 (n 级反应的动力学处理方法)



得

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$$

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

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

当 $n = 0, 2, 3$ 时, 可以获得对应的积分式

速率方程微分式

$$r = \frac{dx}{dt} = k[A]^n = k(a-x)^n$$

当 $n = 1$ 时, 在数学上会有不合理的结果。

速率方程的定积分式

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

n 级反应的特点

1. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{1-n}[\text{时间}]^{-1}$

2. 将 $y = \frac{x}{a} = \frac{1}{2}$ 代入上面的积分式，化简后得

$$t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$$

3. 浓度与时间的线性关系为

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} \sim t$$

几种简单级数反应的速率方程及特征

级数	类型	微分式	积分式	线性关系	半衰期	速率系数的单位
0	$A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k_0$	$k_0 t = x$	$(a-x) \sim t$	$\frac{a}{2k_0}$	浓度 · 时间 ⁻¹
1	$A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$	$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$	$\ln(a-x) \sim t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	时间 ⁻¹
2	$A+B \rightarrow P$ ($a=b$)	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$	$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$	$\frac{1}{a-x} \sim t$	$\frac{1}{k_2 a}$	浓度 ⁻¹ · 时间 ⁻¹
	$A+B \rightarrow P$ ($a \neq b$)	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$	$k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \sim t$	$t_{1/2(A)} \neq t_{1/2(B)}$	浓度 ⁻¹ · 时间 ⁻¹
3	$A+B+C \rightarrow P$ ($a=b=c$)	$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$	$k_3 t = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right\}$	$\frac{1}{(a-x)^2} \sim t$	$\frac{3}{2} \frac{1}{k_3 a^2}$	浓度 ⁻² · 时间 ⁻¹
n ($n \neq 1$)	$A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n$	$k_n t = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$	$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} \sim t$	$\frac{2^{n-1}-1}{k_n(n-1)} \frac{1}{a^{n-1}}$	浓度 ¹⁻ⁿ · 时间 ⁻¹

注： a 、 b 、 c 均为反应物起始浓度， x 为产物浓度。

Y 为时间 t 时反应物已作用的分数, 即 $y = x/a$

$$n=1 \quad \ln \frac{1}{1-y} = k_1 t \quad t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$

$$n=2 \quad \frac{y}{1-y} = k_2 a t \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

$$n=3 \quad \frac{y(2-y)}{(1-y)^2} = 2k_3 a^2 t \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

$$n=0 \quad y = \frac{k_0 t}{a} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k_0}$$

如何鉴别不同级数的化学反应?(简单级数反应)

- 速率公式的定积分形式
- 浓度与时间的线性关系
- 半衰期
- 速率系数 k 单位

反应级数的测定方法

1. 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。

反应级数的测定方法

1. 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。

(2) . 分别用下列方式作图:

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

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。

2.微分法确定反应级数

具体作法:



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

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

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

- 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

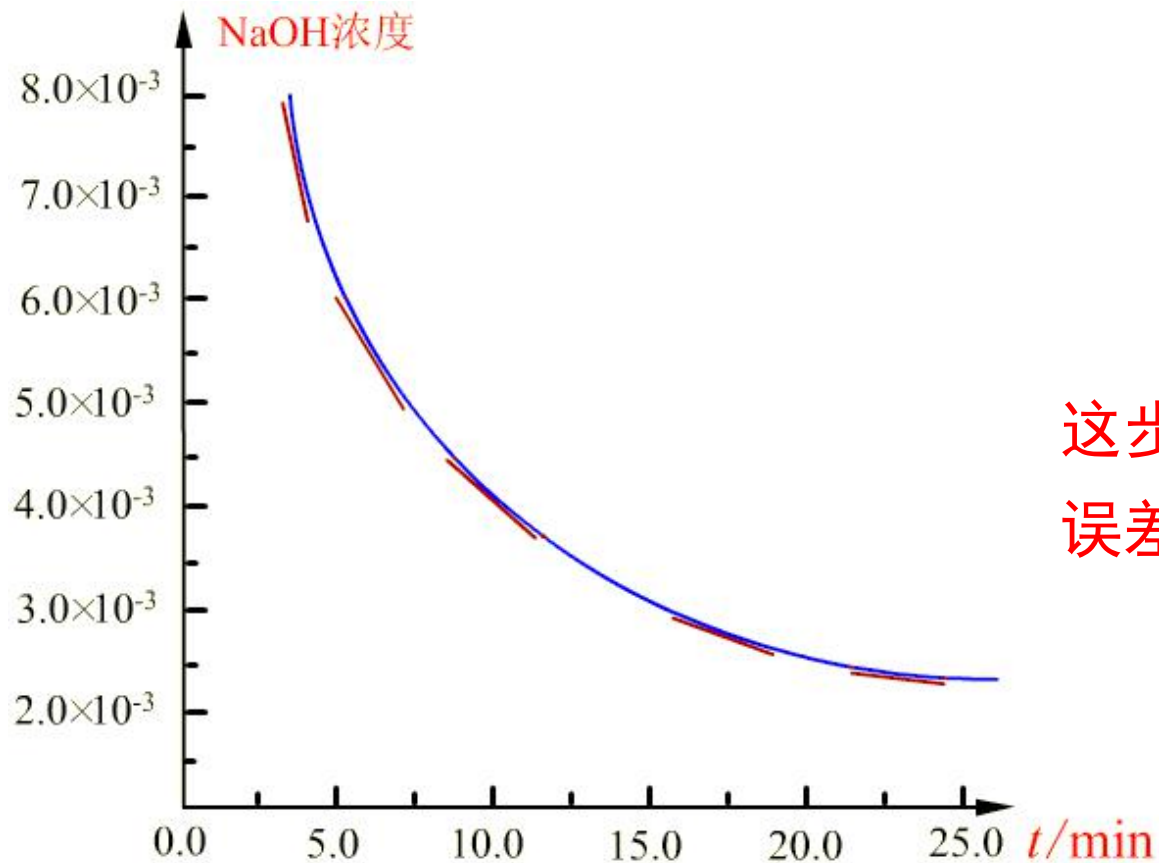
$$\ln r = \ln \left(-\frac{dc_A}{dt} \right) = \ln k + n \ln c_A$$

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

从直线斜率求出 n 值。

微分法要作二次图，引入的误差较大，但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

3.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。

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

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：

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

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

解:

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

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

$$\begin{aligned} 0.15/0.15 &= k[1.0]^{\alpha} [1.0]^{\beta} / k [1.0]^{\alpha} [2.0]^{\beta} \\ &= [1.0]^{\beta} / [2.0]^{\beta} \quad \text{解得: } \beta = 0 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} 0.15/0.30 &= k[1.0]^{\alpha} [1.0]^{\beta} / k [2.0]^{\alpha} [1.0]^{\beta} \\ &= [1.0]^{\alpha} / [2.0]^{\alpha} \quad \text{解得: } \alpha = 1 \end{aligned}$$

$$\therefore r = k [A]$$

11.5 几种典型的复杂反应

• 对峙反应

- 对峙反应的微分式
- 对峙反应的积分式
- 对峙反应的特点

• 平行反应

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

• 连续反应

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

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，俗称可逆反应。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：



对峙反应的微分式

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。

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

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

$$(2) \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}x$$
$$= \frac{k_1a(x_e-x)}{x_e}$$

对峙反应的积分式

$$(1) \int_0^x \frac{dx}{k_1(a-x) - k_{-1}x} = \int_0^t dt$$

$$\int_0^x -\left(\frac{1}{k_1 + k_{-1}}\right) \frac{d[k_1a - (k_1 + k_{-1})x]}{k_1a - (k_1 + k_{-1})x} = \int_0^t dt$$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{k_1a}{k_1a - (k_1 + k_{-1})x}$$

这样的积分式就是测定了不同时刻产物的浓度 x ，也无法把 k_1 和 k_{-1} 的值计算出来。

对峙反应的积分式

$$(2) \int_0^x \frac{x_e dx}{(x_e - x)} = k_1 a \int_0^t dt$$

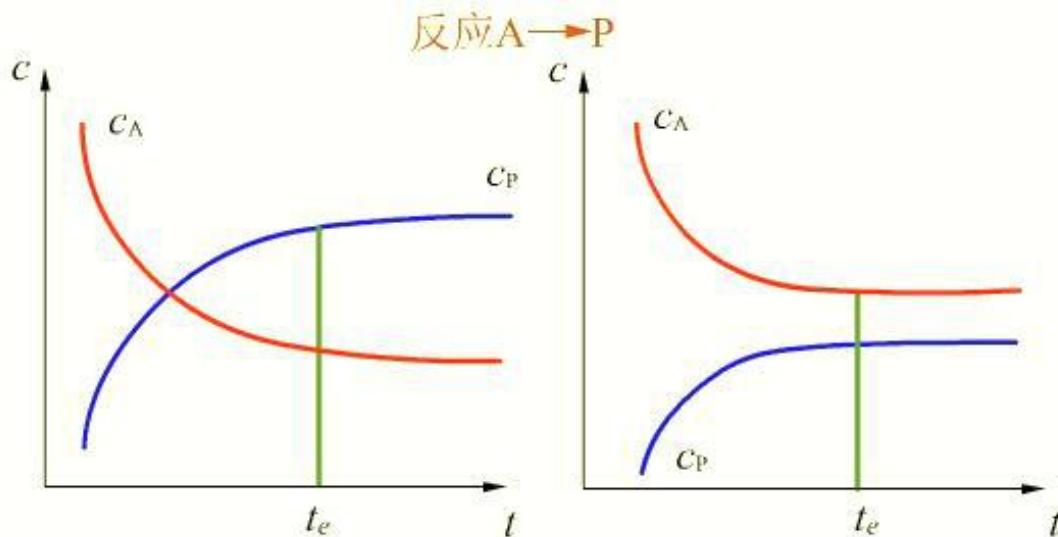
$$x_e \ln \frac{x_e}{x_e - x} = k_1 a t \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{x_e}{a t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

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

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：某对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ，已知， $k_1 = 0.006 \text{ min}^{-1}$ ， $k_{-1} = 0.002 \text{ min}^{-1}$ ，
 反应开始时只有 A，浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求：（1）需要多少时间 A 和 B 浓度相等？（2）经 100 min 后，A 和 B 的浓度又各为多少？

解 设平衡时 B 的浓度为

$$K_c = \frac{x_e}{c_{A,0} - x_e} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.006}{0.002} = 3 \quad \frac{x_e}{1 - x_e} = 3$$

$$x_e = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \left\{ \frac{1}{0.006 + 0.002} \ln \frac{0.75}{0.75 - 0.5} \right\} \text{min} = 137 \text{min}$$

$$c_B = 0.413 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$100 \text{min} = \left\{ \frac{1}{0.006 + 0.002} \ln \frac{0.75}{0.75 - c_B} \right\} \text{min}$$

$$c_A = (1 - 0.413) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.587 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

平行反应 (Parallel or Side Reaction)

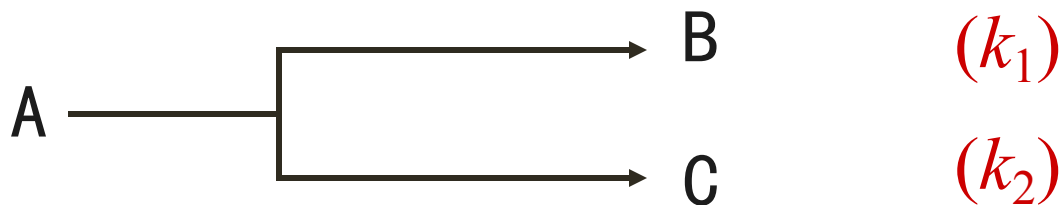
相同反应物**同时进行**若干个不同的反应称为平行反应。

这种情况在有机反应中较多，通常将生成期望产物的一个反应称为**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。

两个一级平行反应的微、积分公式



	[A]	[B]	[C]	
$t=0$	a	0	0	
$t=t$	$a-x_1-x_2$	x_1	x_2	$\triangleq x=x_1+x_2$

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

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

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，只是速率系数为各个反应速率系数的和。
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系数之比，

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

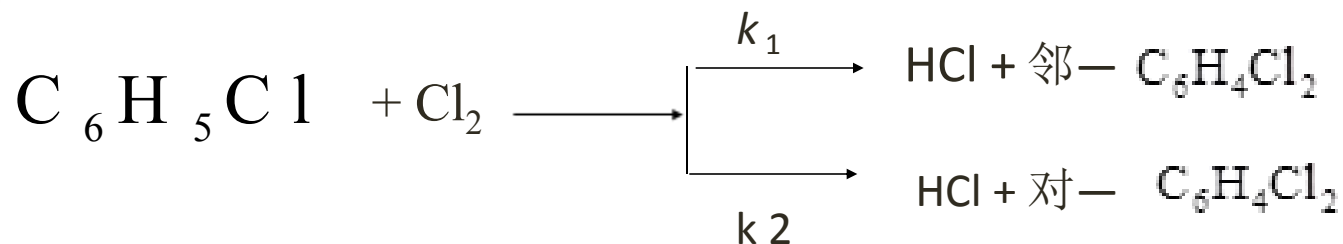
若各平行反应的级数不同，则无此特点。

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。

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

例：当有碘存在时，氯苯与氯在溶液中有以下平行反应(碘为催化剂)



设在定温下和碘的浓度一定时， $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和 Cl_2 在溶液中的初始浓度均为 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，已知30分钟后有15% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 的转化为邻- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，有25%的转化为对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，试求反应的速率常数 k_1 和 k_2 。

解 设邻- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 在反应到30时浓度分别为 x_1 和 x_2

$$x_1 = (0.5 \times 15\%) \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.075 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad x_2 = (0.5 \times 25\%) \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.125 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$x = x_1 + x_2 = (0.075 + 0.125) \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.2 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^2 \quad \int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right) = \left\{ \frac{1}{30} \left(\frac{1}{0.5 - 0.2} - \frac{1}{0.5} \right) \right\} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 0.0444 \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = 0.0444 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_1 / k_2 = x_1 / x_2 = 0.075 / 0.125 = 0.6$$

$$k_1 = 1.67 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 2.78 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

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。

连续反应的微、积分式



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

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

$$x+y+z=a$$

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

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

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

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

连续反应的微、积分式

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

解线性微分方程得：
$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

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

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

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**速率控制步骤** (rate determining step)。

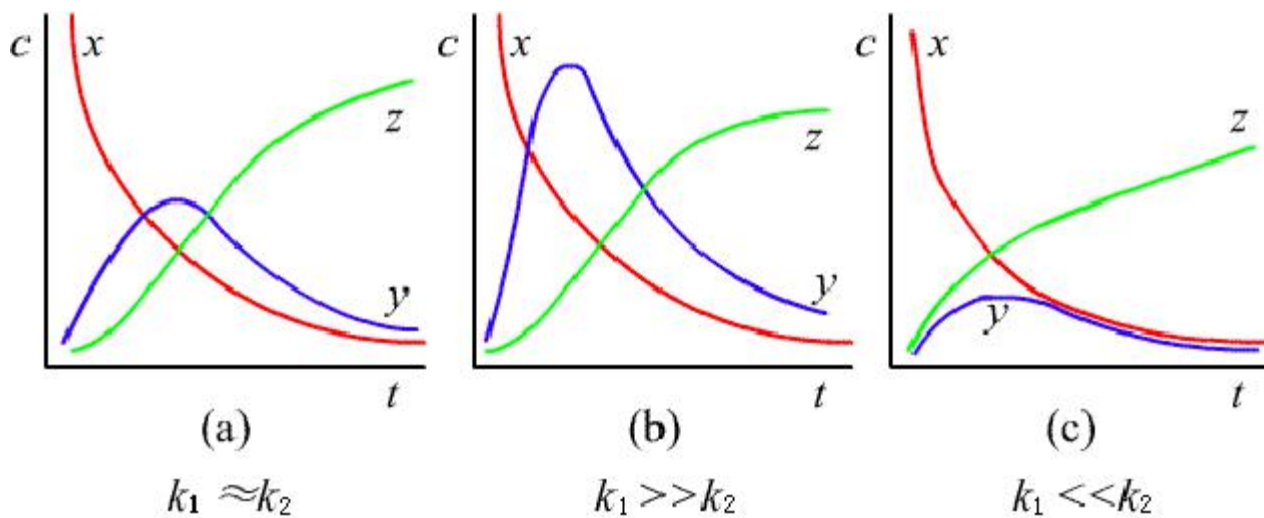
(1) 当 $k_1 \gg k_2$ ，第二步为速控步 $Z = a(1 - e^{-k_2 t})$

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

连续反应的 $c \sim t$ 关系图

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系数的相对大小，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。

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

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

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

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

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

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

例：某一级连串反应 2, 3—4, 6二丙酮古罗糖酸 $\xrightarrow{k_1}$ 抗坏血酸 $\xrightarrow{k_2}$ 分解产物；在50°C时 $k_1=4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_2=0.020 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 求在50°C时生产抗坏血酸最适宜的反应时间及相应最大产率。

解

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1} \quad \frac{c_{B,\max}}{c_{A,0}} = \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{k_2 / (k_2 - k_1)}$$

50°C时 $t_{\max} = \frac{\ln 0.002 / 4.2}{(0.020 - 4.2) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 1279 \text{ min}$

$$\frac{c_{B,\max}}{c_{A,0}} = \left(\frac{4.2}{0.020} \right)^{0.020 / (0.020 - 4.2)} = 0.975 = 97.5\%$$

作业(2)



5、 9、 13、