

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

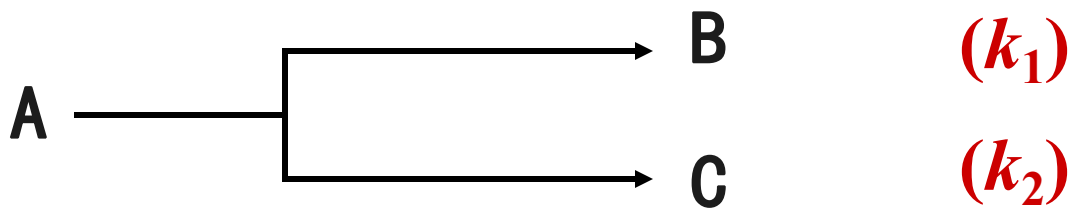
化学 动力学(一)

浓度对反应速率的影响（一定温度下）

1. 简单整数级数反应（反应速率、速率系数、浓度）

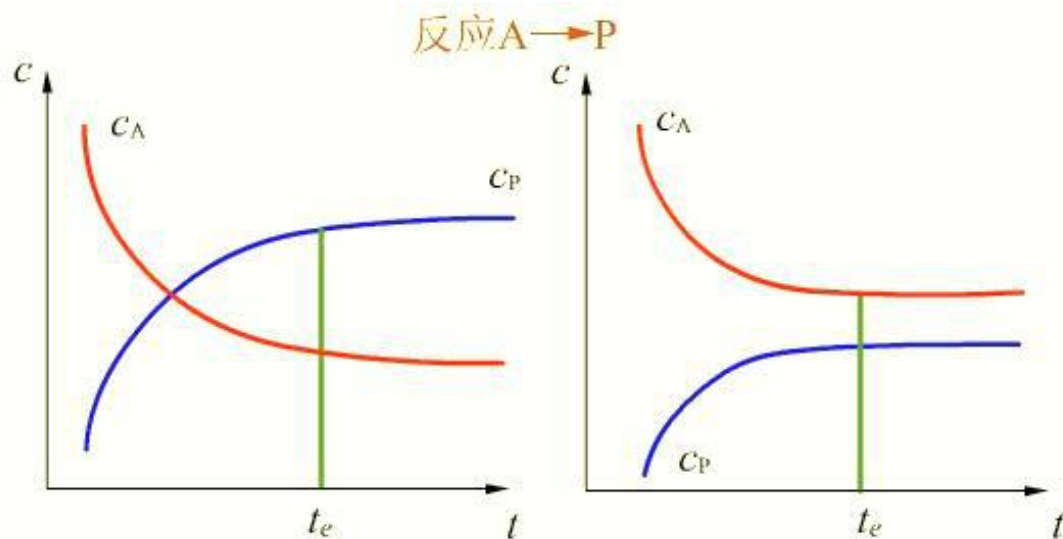
- 速率公式的定积分形式
- 浓度与时间的线性关系
- 半衰期
- 速率系数k单位

2. 复杂反应（反应速率和速率系数）



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



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

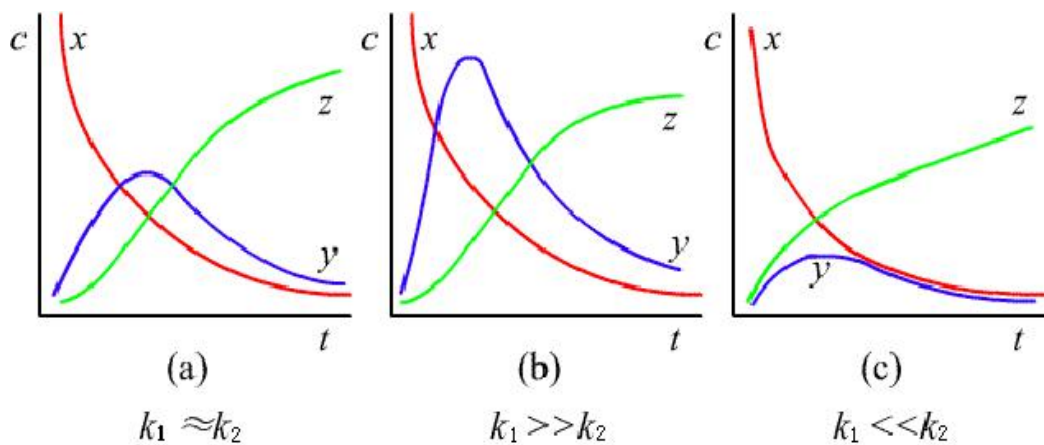
4. 用合适的催化剂可以改变某一反应的速率，从而提高主反应产物的产量。
5. 用改变温度的办法，可以改变产物的相对含量。活化能高的反应，速率系数随温度的变化率也大。

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

连续反应的特点

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：



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

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

11.6 温度对反应速率的影响

☞ 范霍夫近似规律

☞ 温度对反应速率影响的类型

☞ 阿仑尼乌斯公式

☞ 热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法的矛盾。

范霍夫 (VAN'T HOFF) 近似规律

范霍夫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？

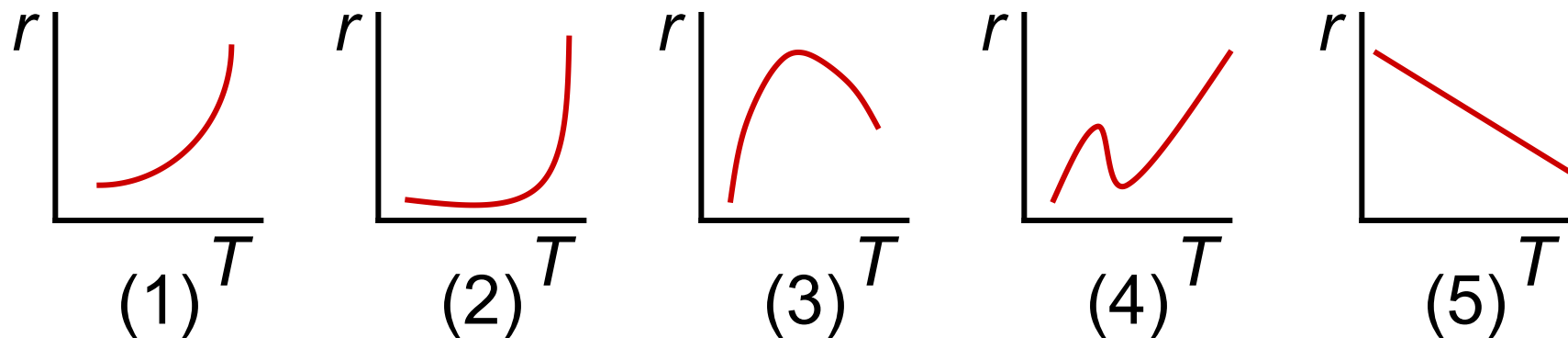
解：
$$\frac{k(390 \text{ K})}{k(290 \text{ K})} = \frac{t(290 \text{ K})}{t(390 \text{ K})} = 2^{10} = 1024$$

取每升高10 K，速率增加的下限为2倍。

$$t(290 \text{ K}) = 1024 \times 10 \text{ min} \approx 7 \text{ d}$$

温度对反应速率影响的类型

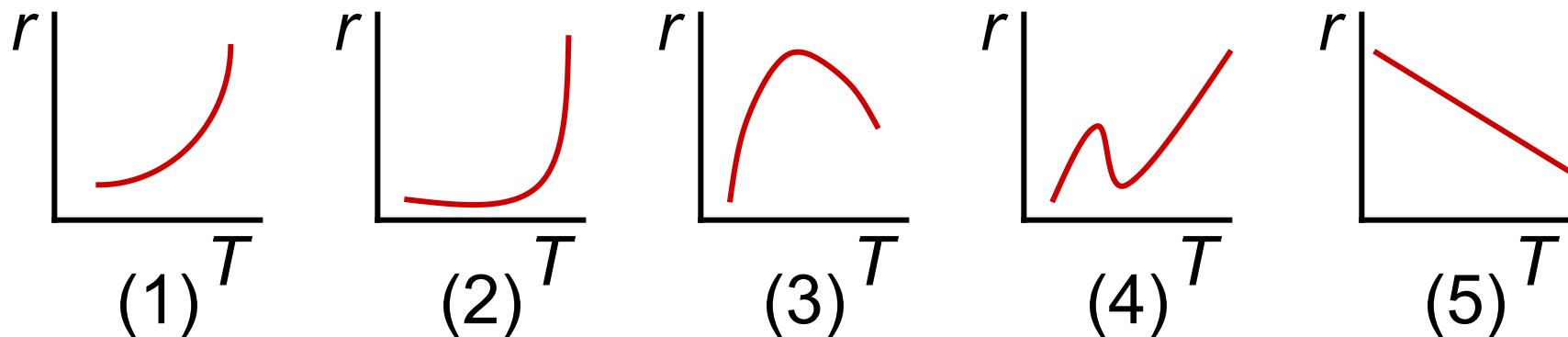
通常有五种类型：



(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。

温度对反应速率影响的类型



(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。

阿仑尼乌斯公式

指前因子
和活化能
的微观意
义？

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

描述了速率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: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$

描述了速率系数与 $1/T$ 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 $-\frac{E_a}{R}$ 斜率求出活化能 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 的变化率决定于 E_a 值的大小。

热力学和动力学对 $R \sim T$ 关系看法的矛盾

(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, 亦增大, k_f / k_b 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 亦下降, 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) 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。

合成氨反应为放热反应。常温下的反应速率应比高温时高，但常温是反应速率极慢，达不到工业生产的程度。因此提高反应温度，虽然降低转化率，但让原料循环使用，可达到工业生产要求。

11.7 活化能对反应速率的影响

👉 基元反应的活化能

👉 复杂反应的活化能

👉 活化能与温度的关系

👉 活化能对速率系数随温度变化的影响

👉 平行反应中温度选择原理

👉 活化能的求算

👉 活化能的估算

基元反应的活化能



1. 分子之间碰撞
2. 能量高的分子碰撞才能起反应
3. **能量高的分子称为活化分子**

假设：

E_R (平均)表示反应物分子的平均能量

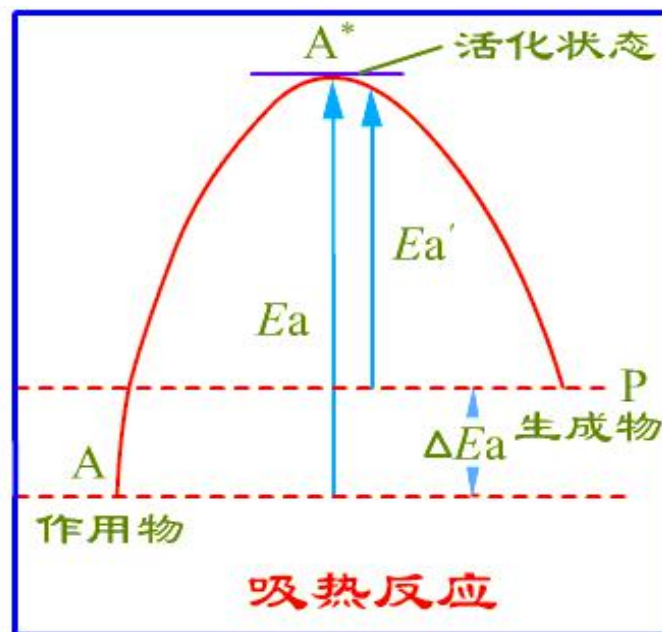
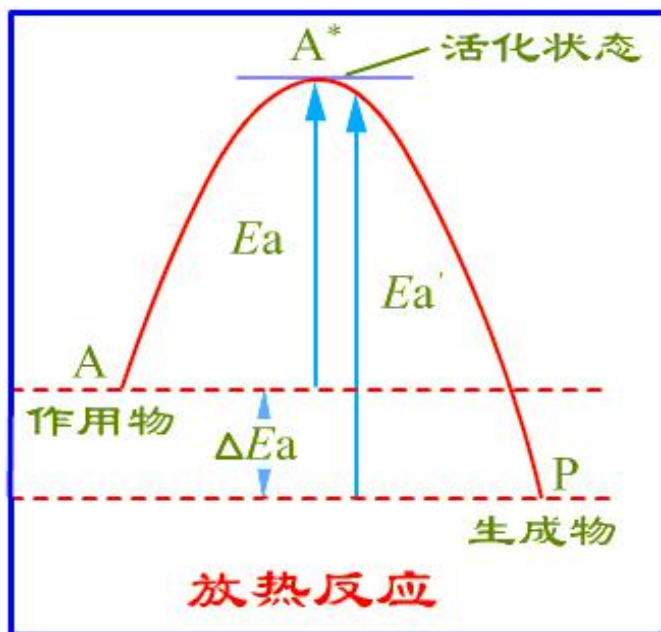
E^* (平均)表示活化态分子的平均能量

基元反应的活化能

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。**

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。



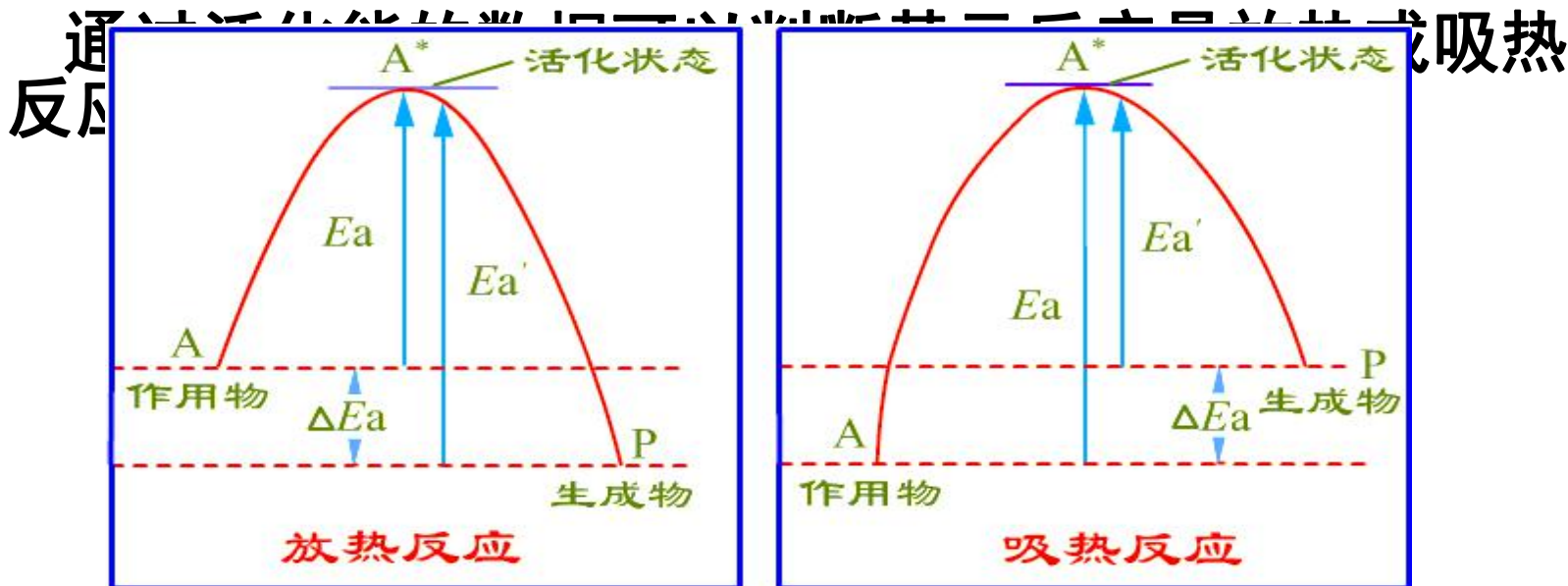
基元反应的活化能与微观可逆性原理

基元反应是反应物分子的一次碰撞行为，基元反应的逆反应也一定是基元反应，而且经过同一活化中间体。

$$E_p (\text{平均}) - E_R (\text{平均}) = E_a - E_a'$$

等容: $E_a - E_a' = \Delta_r U_m^\theta = Q_v$

等压: $E_a - E_a' = \Delta_r H_m^\theta = Q_p$



请用化学动力学原理和公式解释

当温度相同、反应物浓度相同时，为什么不同的化学反应其反应速率千差万别？

同一化学反应的反应速率在不同的温度不同？

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数学组合。

组合的方式决定于基元反应的速率系数与表观速率系数之间的关系，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
$$E_a(\text{表观}) = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

表观活化能也称为总包反应活化能或实验活化能。

活化能与温度的关系

阿仑尼乌斯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，所以活化能的定义用下式表示：

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)}$$

活化能与温度的关系

后来又提出了三参量公式：

$$k = BT^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

式中 B ， m 和 E 都是要由实验测定的参数，与温度无关。

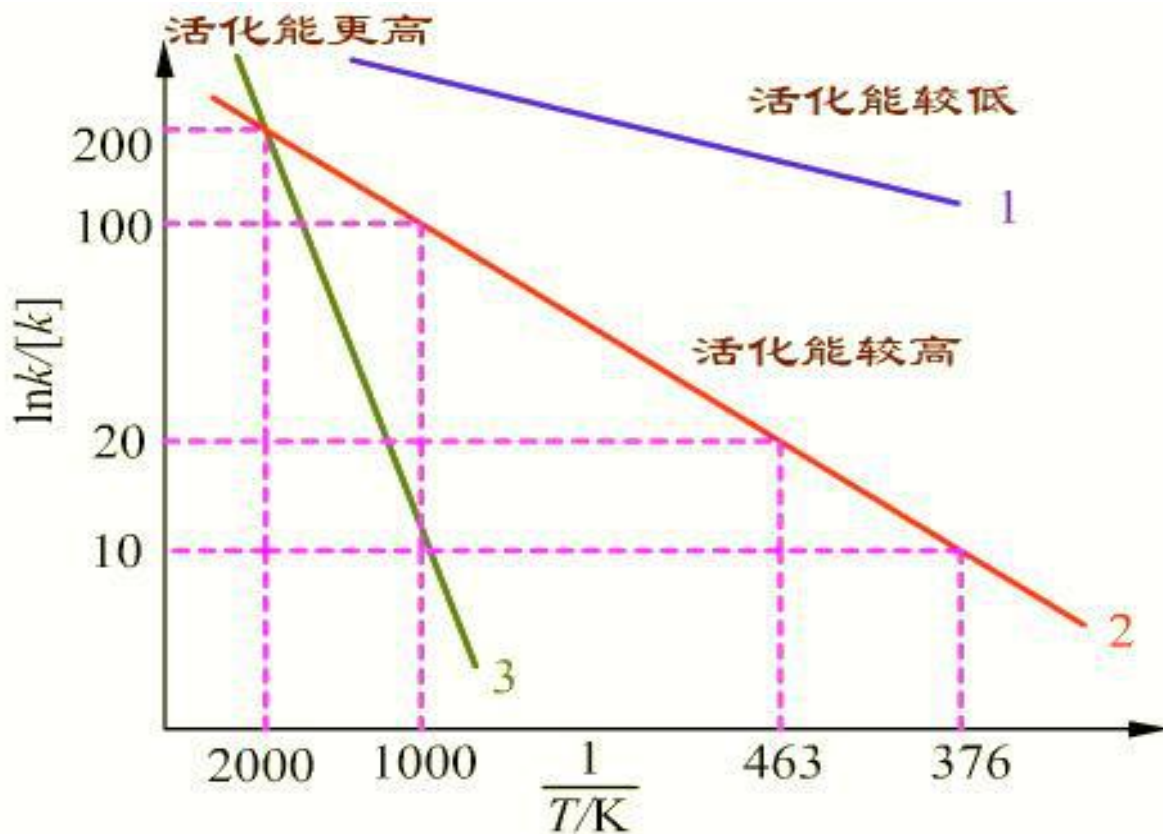
$$\ln k = \ln B + m \ln T - \frac{E}{RT}$$

$$E_a = E + mRT$$

只有在 T 不太大时， $E_a = E$ ， $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图基本为一直线。

活化能对速率系数随温度变化的影响

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，直线斜率为 $-\frac{E_a}{R}$

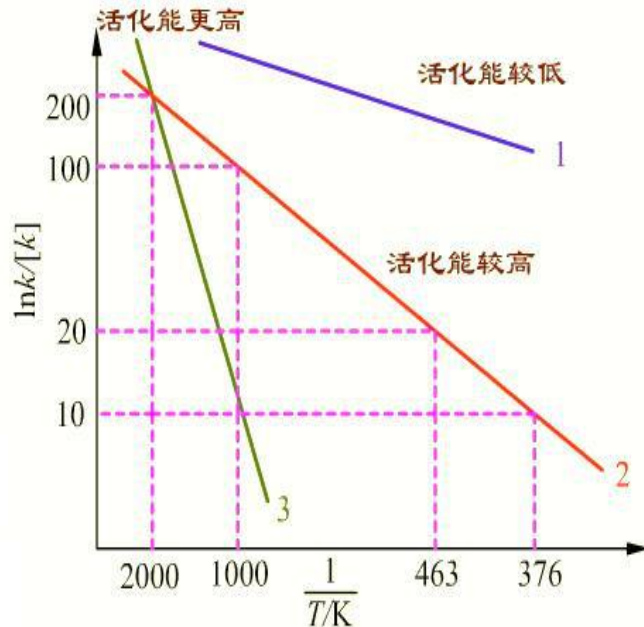


从图上可看出： (1) $E_a(3) > E_a(2) > E_a(1)$

活化能对速率系数随温度变化的影响

(2) 对同一反应, k 随 T 的变化在低温区较敏感。例如2。

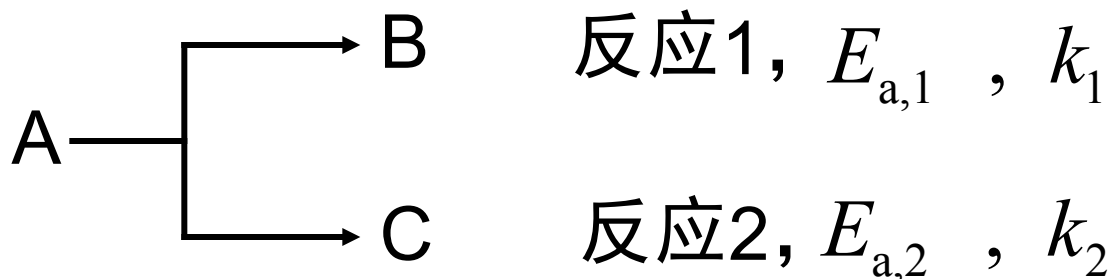
$\frac{1}{T/K}$	$\ln k$	增加
370 → 463	10 → 20	1倍
1000 → 2000	100 → 200	1倍



(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 → 2000	100 → 200, 增一倍	10 → 200, 增19倍

平行反应(连续反应)中温度选择原理



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

(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

温度升高利于活化能高的反应, 温度降低利于活化能低的反应。

活化能的求算

(1) 用实验值作图 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$

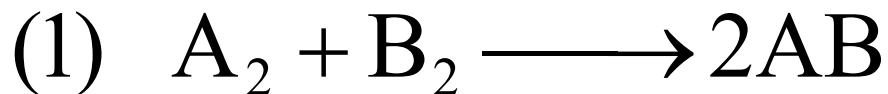
以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 从直线斜率 $-E_a/R$ 算出 E_a 值。
作图的过程是计算平均值的过程, 比较准确。

(2) 从定积分式计算:

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

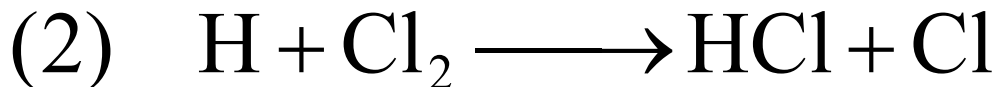
测定两个温度下的 k 值, 代入计算 E_a 值。如果 E_a 已知, 也可以用这公式求另一温度下的 k 值。

活化能的估算



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

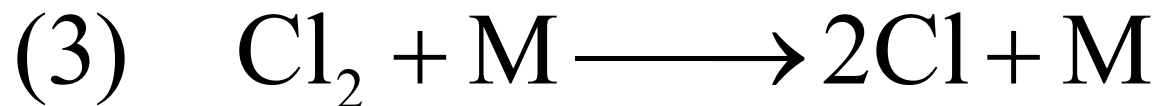
是两者键能之和的30%，因反应中 A_2 B_2 的键不需完全断裂后再反应，而是向生成物键过渡。



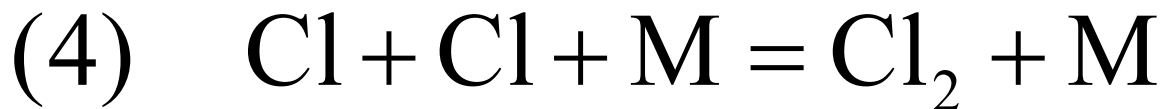
$$E_a = E_{Cl-Cl} \times 5.5\%$$

有自由基参加的反应，活化能较小。

活化能的估算



$$E_a = E_{\text{Cl}-\text{Cl}}$$



$$E_a = 0$$

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。

例1： 已知某基元反应的速率常数在60°C和10°C时分别为

$5.484 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.080 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。 (1) 求该反应的活化能以及该反应的 $k-T$ 关系式。 (2) 该反应在30°C时进行1000s, 问转化率为若干?

解： (1) 将已知数据代入阿累尼乌斯公式, 得

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

$$\ln \frac{1.080 \times 10^{-4}}{5.484 \times 10^{-2}} = \frac{-E_a}{8.314} \left(\frac{1}{283.15} - \frac{1}{333.15} \right)$$

由此式可求得: $E_a = 97730 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

将求得的 E_a 和10°C时的 k 代入式, 得

$$\ln(k/[k]) = -E_a/RT + \ln(k_0/[k])$$

$$\ln(1.080 \times 10^{-4}) = -\frac{97730}{8.314 \times 283.15} + \ln(k_0 / \text{s}^{-1})$$

所以 $\ln(k_0/\text{s}^{-1}) = 32.374$

这样就可写出该反应的 $k-T$ 关系式

$$\ln(k / \text{s}^{-1}) = -\frac{97730}{8.314T / \text{K}} + 32.374$$

$$\ln(k / \text{s}^{-1}) = -\frac{11755}{T / \text{K}} + 32.374$$

(2) 求30°C时的转化率

先求30°C时的 k ，以 $T = 303.15\text{K}$ 代入该反应的 $k-T$ 关系式，

$$\ln(k / \text{s}^{-1}) = -\frac{11755}{303.15\text{K} / \text{K}} + 32.374$$

求出 $k_{30^\circ\text{C}} = 1.66 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 。欲求反应进行1000s的转化率 x_A ，则需知是几级反应。由题给的 k 的单位是 s^{-1} ，所以可以断定该反应为一级反应，因此其速率方程积分形式为式（4-2-11）。将 $t=1000\text{s}$ 代入此式，得

$$1000 = \frac{1}{1.66 \times 10^{-3}} \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

解出

$$x_A = 0.810$$

例2：某药物分解 30% 即为失效，若放置在 3°C 的冰箱中，保存期为两年。某人购回此新药物，因故在室温(25°C)下搁置了两周，试通过计算说明此药物是否已经失效。已知该药物分解百分数与浓度无关，且分解活化能为 $E_a = 130.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解：根据

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

解得： $k_2/k_1 = 65.48$

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

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

$$k_1 t_1 = k_2 t_2 \quad t_1/t_2 = k_2/k_1 \quad t_2 = 11.15 \text{ d}$$

故放置二周已失效。

已知蔗糖在酸催化下的水解反应在**323K**时 $k_1 = 22.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ，求温度为**353K**时的 k_1' 值，并利用所得 k_1' 值，计算蔗糖溶液在**353K**下保温**2**小时后，因水解而降低后的浓度，已知。 $E_a = 106.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

解：先求出353K的 k_1' 值 $\ln \frac{k_1'}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

$$k_1 = 22.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, T_1 = 323 \text{ K} \quad T_2 = 353 \text{ K}, E_a = 106.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \ln k_1' &= \frac{106.46 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{353 \text{ K} - 323 \text{ K}}{353 \text{ K} \times 323 \text{ K}} \right) + \ln 22.9 \times 10^{-5} \\ &= 3.369 + (-8.382) = -5.013 \quad k_1' = 6.65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

再计算蔗糖转化的情况，已知转化反应是一级反应，故

$$k = \frac{l}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

$$c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, t = 2 \times 60 \times 60 \text{ s} = 7200 \text{ s}$$

$$k' = 6.65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$-\ln c = kt = 6.65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times 7200 \text{ s} = 47.9$$

$$c = 1.58 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

可见水解反应进行得相当完全了。

11.8 链反应(CHAIN REACTION)

➡ 直链反应

➡ 直链反应中三个主要步骤

➡ 稳态近似

➡ 用稳态近似导直链反应速率方程

➡ 链反应的表现活化能

➡ 氢与碘的反应

用稳态近似法求碘原子浓度

➡ 支链反应

用平衡态假设法求碘原子浓度

➡ 氢与氧生成水气的反应

➡ 何时发生支链爆炸

链反应

通过热、光、辐射或其它方法使反应引发，并能通过活性组分（自由基或原子）相继发生的一系列的连续反应，称为**链反应**。

根据链的传递方式不同，可见链反应分为**直链反应**和**支链反应**。

苯乙烯聚合反应、爆鸣气的反应、氢气和氯气的反应等都是链反应，原子弹的核爆炸也是链反应

1.直链反应及三个主要步骤

(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。

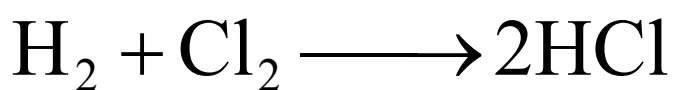
(2) 链传递 (chain propagation)

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歧化，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。

直链反应(STRAIGHT CHAIN REACTION)

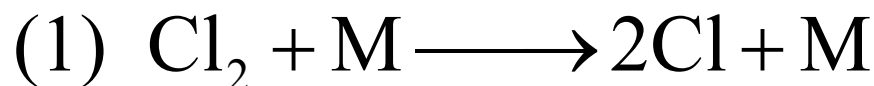


总包反应

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

推测反应机理为：

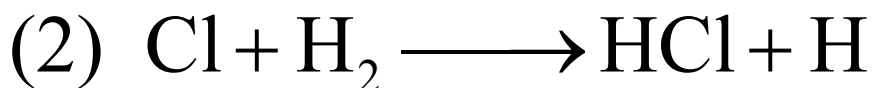
链引发



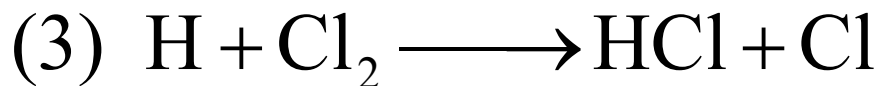
$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

243

链传递

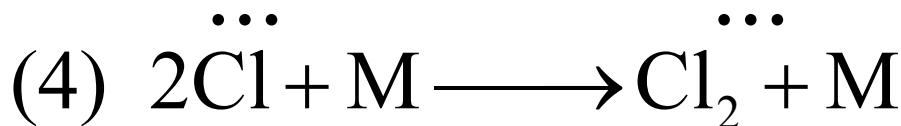


25



12.6

链终止



0

如果从反应机理导出的速率方程和表观活化能与实验值相符，说明反应机理是正确的。

稳态近似

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，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。

用稳态近似推导直链反应速率方程

从 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 的反应机理

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0 \quad (3)$$

将(3)代入(2)得：

$$[\text{Cl}] = \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (4)$$

用稳态近似推导直链反应速率方程

将(3),(4)代入(1)得:

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

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

与实验测定的速率方程一致。

链反应的表现活化能

$$k(\text{表现}) = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$$

按照链反应的历程，所需活化能是最低的。

如果 H_2, Cl_2 直接反应：

$$\begin{aligned} E_a &= (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) \times 30\% = (435.1 + 243) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 30\% \\ &= 203.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

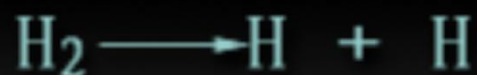
如果链从 H_2 开始， $E_{a,1} = 435.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

所以，只有这个直链反应的历程最合理。

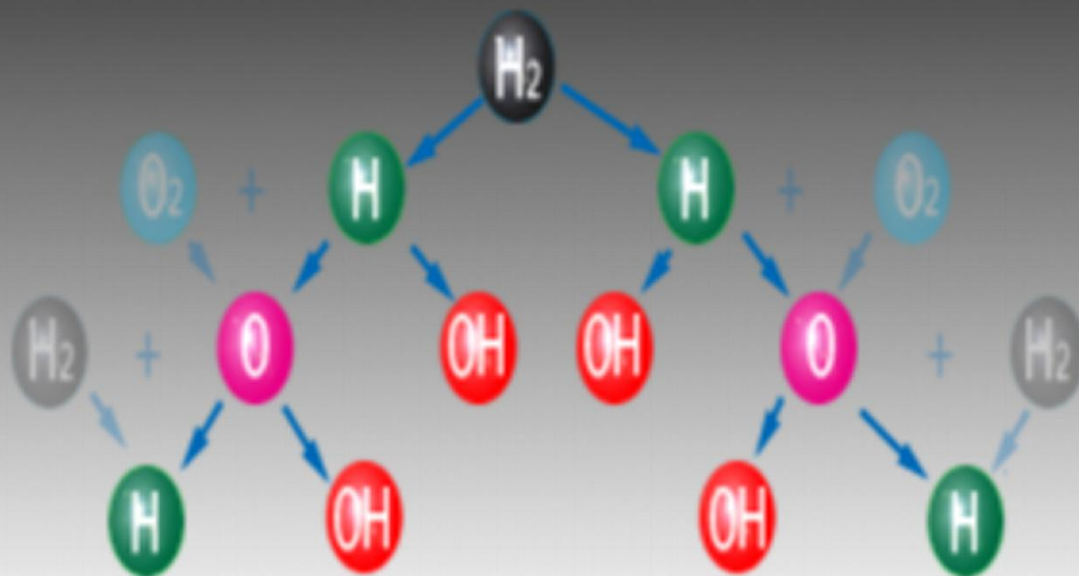
$$\begin{aligned} E(\text{表现}) &= E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4}) \\ &= [25 + \frac{1}{2}(243 - 0)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 146.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. 支链反应与反应类型

① 链的开始



② 支链:



支链反应的示意图

爆炸的方式

1. 支链爆炸

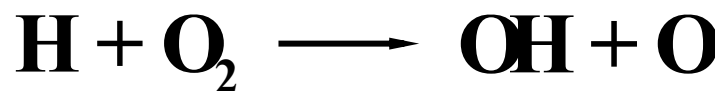
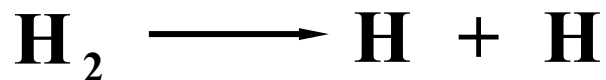
如果消耗一个自由基或自由原子，可以产生两个自由基或自由原子，这样1个变两个，两个变4个，如此下去，使反应像树枝状支链的形式迅速传递下去

因而反应速率急剧加快，引起支链爆炸

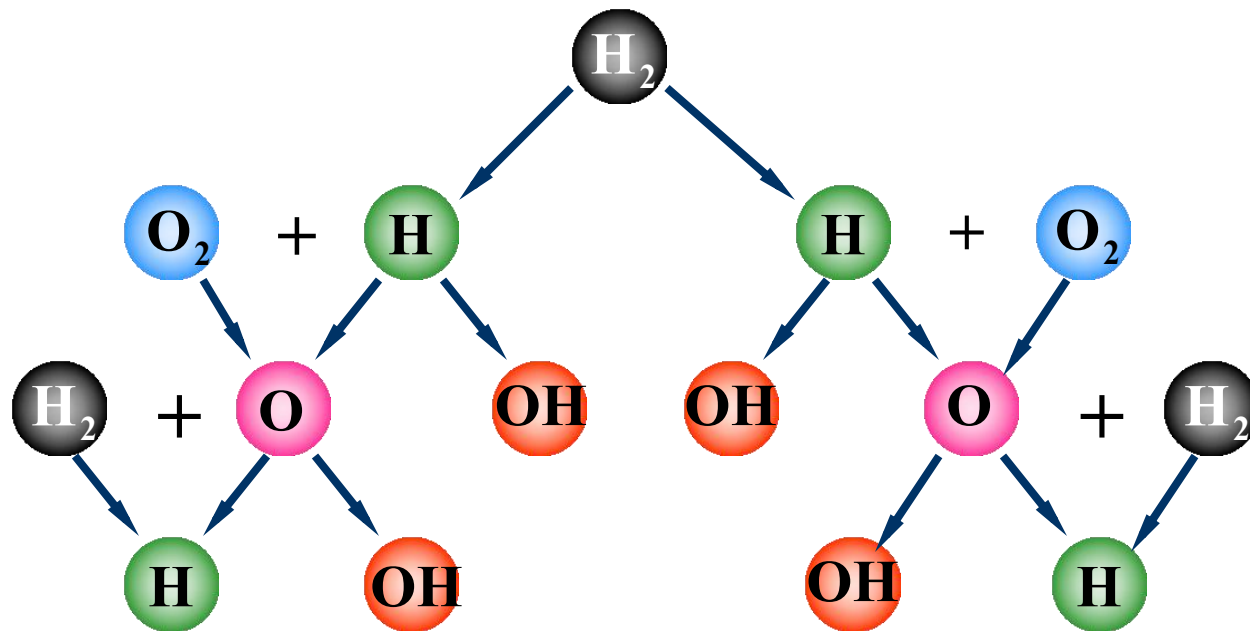
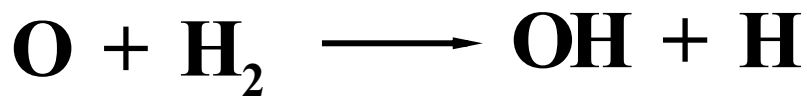
例如，空气中氢气的体积分数在0.04-0.74之间，都会引起支链爆炸，使用时应特别小心。

链反应

1.链的开始：



2.支链：



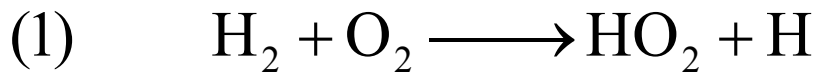
氢氧支链反应示意图

氢与氧气生成水汽的反应

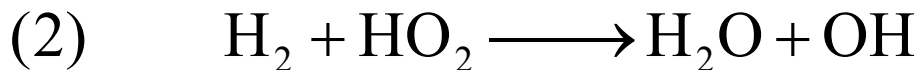


这个反应看似简单，但反应机理很复杂，至今尚不十分清楚。但知道反应中有以下几个主要步骤和存在H、O、OH和HO₂等活性物质。

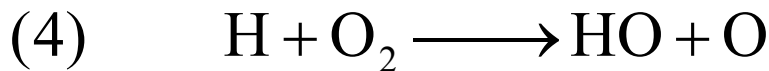
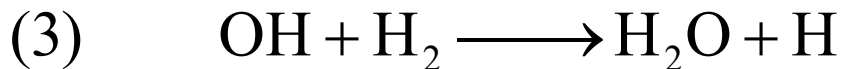
氢与氧气生成水汽的反应



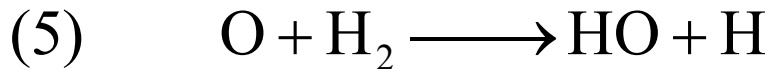
链引发



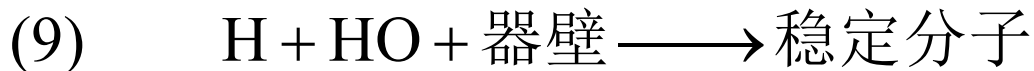
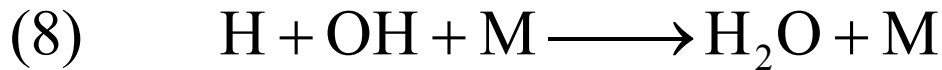
直链传递



支链传递



链终止(气相)



链终止(器壁上)

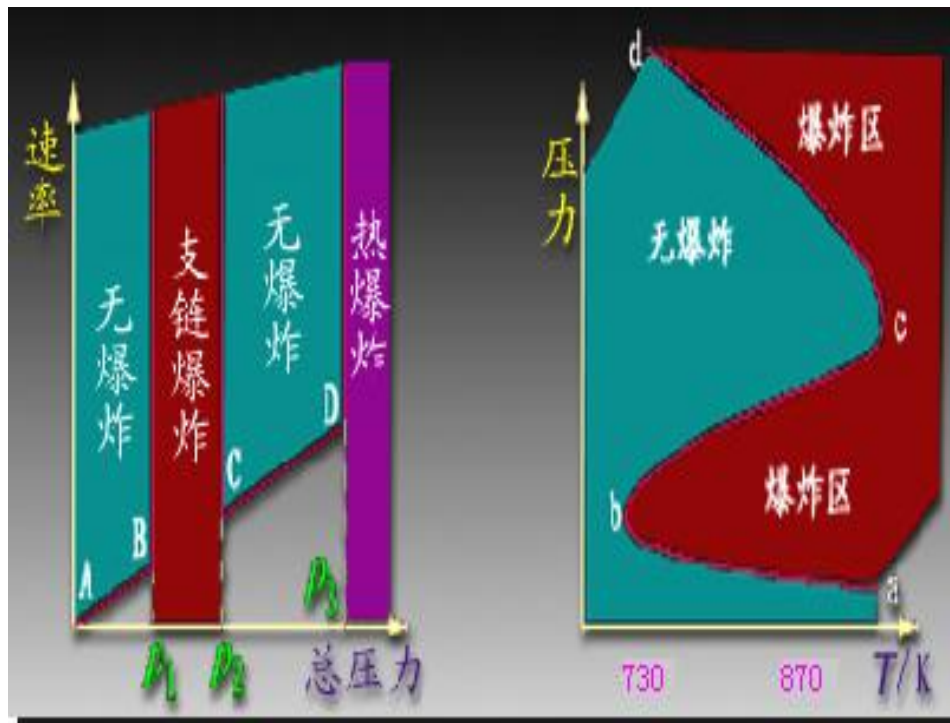
何时发生支链爆炸？

反应(4)和(5)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。

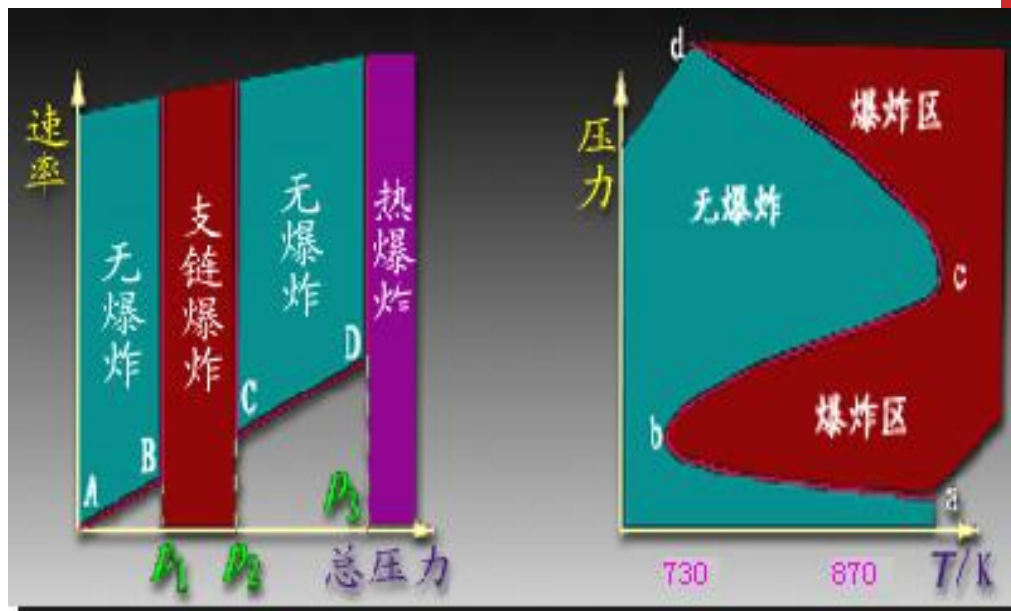
因活性物质在到达器壁前有可能不发生碰撞,而在器壁上化合生成稳定分子,如反应(9),ab称为爆炸下限。

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,如反应(4)和(5),就引发支链爆炸,这处于ab和bc之间。



何时发生支链爆炸？

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，如反应(6)–(8)，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。

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。

常温常压下一些可燃气体在空气中的爆炸界限（体积%）

可燃气体

爆炸界限

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

11.9 拟定反应历程的一般方法

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。

复杂反应速率的近似处理法-动力学方程式推导

1. 选取速控步法



当 $k_1 \ll k_2$ 第一步是速控步

用第一步的速率来代表整个反应速率, 即

$$r \approx -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] = k_1 a e^{-k_1 t}$$

当 $k_1 \gg k_2$ 第二步是速控步 $r = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$

中间产物[B]的浓度要用稳态近似法或平衡假设
法求算求算

当 $k_1 \approx k_2$ 必须用数学方法进行较复杂的计算

2. 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，各中间产物的生成净速率等于零，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. 稳态近似法

例如有复杂反应



第2步是速控步，整个反应的速率近似为

$$r = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

这速率方程无意义，因中间产物B的浓度无法测定

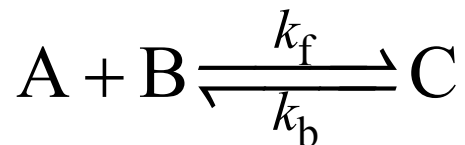
设中间产物B很活泼，采用稳态近似

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

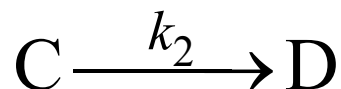
$$r = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{k_2}[A] = k_1[A] \quad \text{这速率方程就有意义}$$

3. 平衡假设法

如果某复杂反应 $A+B \rightarrow D$ 有如下三个基元反应组成



快平衡



慢反应，速控步

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C]$$

这个速率方程无意义，因中间产物C的浓度无法测定

假设对峙反应能维持平衡状态

$$k_f[A][B] = k_b[C]$$

$$[C] = \frac{k_f}{k_b}[A][B]$$

$$r = k_2[C] = k_2 \frac{k_f}{k_b}[A][B]$$

这速率方程就有意义

3.平衡假设法

$$r = k_2[C] = k_2 \frac{k_f}{k_b} [A][B] = k[A][B]$$

$$k = k_2 \frac{k_f}{k_b}$$

k 称为表观速率系数

将速率系数分别用Arrhenius经验式的指数式表示

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

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{E_{a,f}}{RT}\right)$$

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

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{E_{a,b}}{RT}\right)$$

复杂反应速率的近似处理法

3. 平衡假设法

整理得

$$A = A_2 \frac{A_f}{A_b}$$

A 称为表观指前因子

$$E_a = E_{a,2} + E_{a,f} - E_{a,b}$$

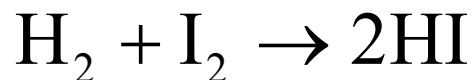
E_a 称为表观活化能

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度

例1：氢与碘的反应



总包反应

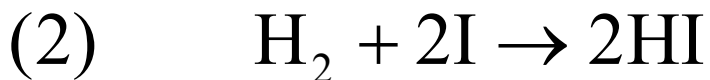
$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

实验测定的速率方程

反应机理：



快平衡

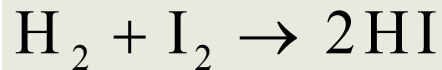


慢

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

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



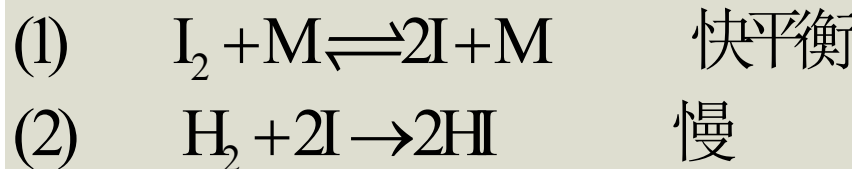
$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

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

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

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

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 $2k_2[\text{H}_2]$ 项, 得:

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

与实验测定的速率方程一致。

用平衡假设法求碘原子浓度

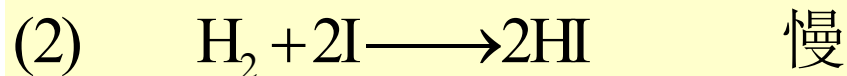
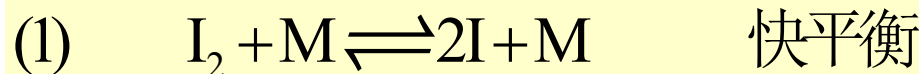
反应(1)达到平衡时:

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

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

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

反应机理:

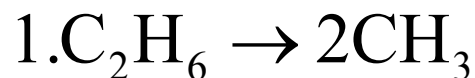


显然这个方法简单，但这个方法只适用于快平衡下面是慢反应的机理，即 $k_{-1} \gg k_2$

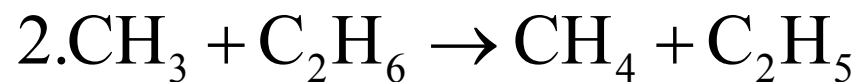
拟定反应历程的例2

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 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 等自由基。

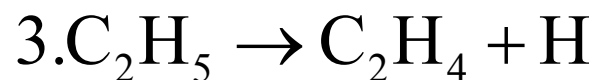
5. 拟定反应历程。



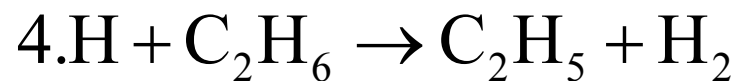
$$E_a = 351.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_a = 33.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_a = 167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_a = 29.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

... ..



$$E_a = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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，所以拟定的反应历程是合理的。

作业(2)



17; 18; 19