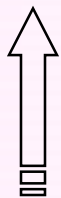


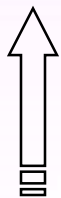


物理化学电子教案——第十一章

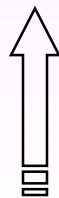
积分法



微分法



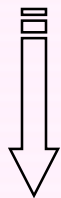
半衰期法



孤立法



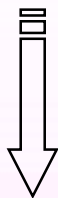
化学动力学基础(一)



一级反应



对峙反应



平行反应



连续反应



链反应



身边的化学反应动力学



酵母菌发面制作面包
酶催化



蛋白质的变化与时间关系

压力锅加快烹饪速度





化学反应动力学

缓蚀剂抑制金属腐蚀的速率；去极化剂防止电极极化
某些实验需要加热才能快速发生
植物光合作用

研究：

外界条件（热、光、电、催化剂等对
反应速率快慢的影响；
反应的机理问题。



第十一章 化学动力学基础(一)

§ 11.1 化学动力学的任务和目的

§ 11.2 化学反应速率的表示法 (了解并掌握)

§ 11.3 化学反应的速率方程 (了解并掌握)

§ 11.4 具有简单级数的反应 (重点)

§ 11.5 几种典型的复杂反应 (重点)

* § 11.6 基元反应的微观可逆性原理

§ 11.7 温度对反应速率的影响 (重点)

* § 11.8 关于活化能

§ 11.9 链反应 (了解)

* § 11.10 拟定反应历程的一般方法 (了解并理解)

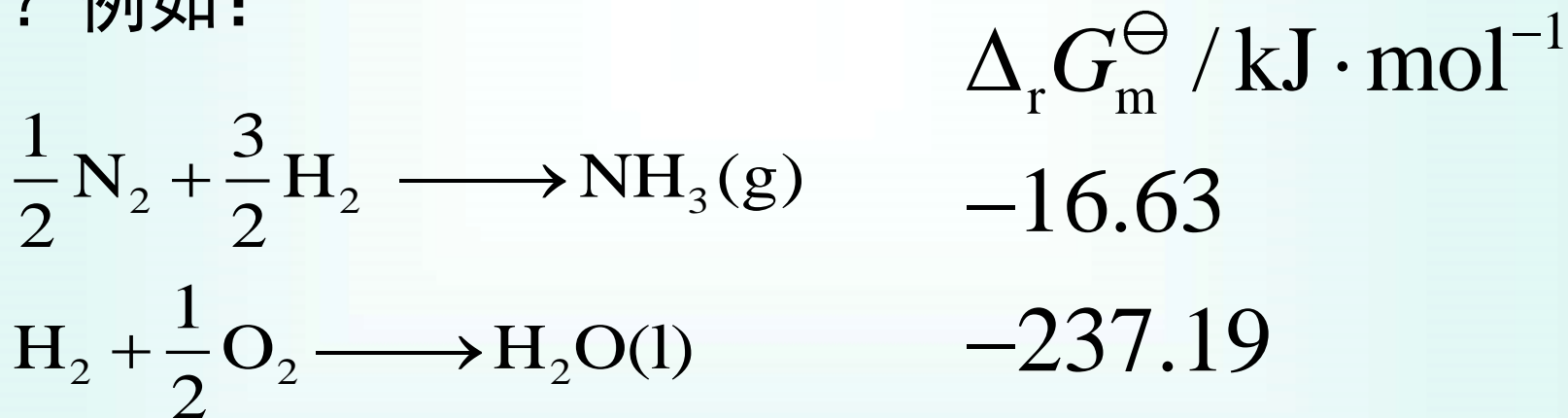


§ 11.1 化学动力学的任务和目的

化学热力学的研究对象和局限性

研究化学变化的方向、能达到的最大限度以及外界条件对平衡的影响。

化学热力学只能预测反应的可能性，但无法预料反应能否真实发生？反应的速率如何？反应的机理如何？例如：



热力学只能判断这两个反应都能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。



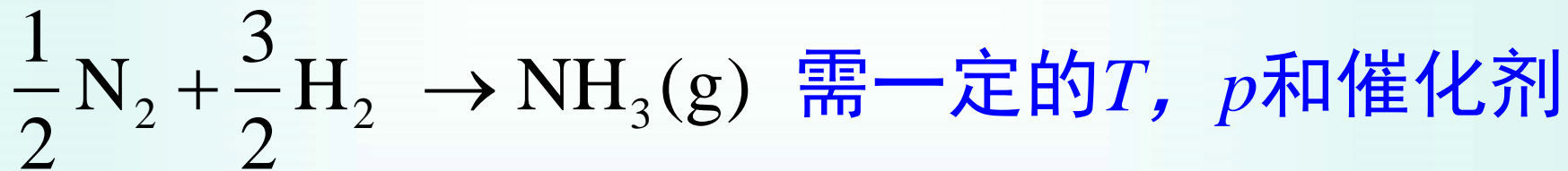
§ 11.1 化学动力学的任务和目的

化学动力学的研究对象

化学动力学研究化学反应的速率和反应的机理以及温度、压力、催化剂、溶剂和光照等外界因素对反应速率的影响，把热力学的反应可能性变为现实性

例如：

动力学认为：





化学动力学发展简史

- 19世纪后半叶，宏观反应动力学阶段。主要成就是质量作用定律和Arrhenius公式的确立，提出了活化能的概念。
- 20世纪前叶，**宏观**反应动力学**向微观**反应动力学过渡阶段
- 20世纪50年代，微观反应动力学阶段。对反应速率从理论上进行了探讨，提出了**碰撞理论**和**过渡态理论**，**建立了势能面**。发现了链反应，从总包反应向基元反应过渡。由于分子束和激光技术的发展，开创了**分子反应动态学**。



- **分子反应动态学**是化学的前沿基础研究领域。应用现代物理化学的先进分析方法，在原子、分子层次上研究不同状态下和不同分子体系中单分子的基元化学反应的动态结构、反应过程和反应机理。
- 中科院大连化物所分子反应动力学国家重点实验室在该领域有突出的贡献。（楼南泉院士）
- **起源**：火箭、飞机、导弹的动力能是通过化学能来实现的。而这些反应属高速反应。如何控制高速反应，怎样把化学能变成动能，当然要从分子层面上进行控制，这就是分子反应动态学的问题。



化学动力学发展简史

- 近百年以来，由于实验方法和检测手段的日新月异，如磁共振技术、闪光光解技术等，使化学动力学发展极快

1950年左右，测时间分辨率 10^{-3} s

1970年左右，测时间分辨率到了 10^{-6} s

1980年左右，测时间分辨率到了 10^{-12} s

2000年左右，测时间分辨率到了 10^{-15} s

- 动力学理论尚不够完善，还需继续努力



- 飞秒化学是物理化学的一支，研究在极小的时间内化学反应的过程和机理。这一领域涉及的时间间隔短至约千万亿分之一秒，即1飞秒。
- 1999年，科学家艾哈迈德·泽维尔（Ahmed H. Zewail），获诺贝尔化学奖，表彰他应用超短激光（飞秒激光）闪光成相技术观测到分子中的原子在化学反应中如何运动，从而有助于人们理解和预期重要的化学反应，为整个化学及其相关科学带来了一场革命。
- 飞秒激光手术



化学动力学的发展与百年诺贝尔化学奖

- 百年来诺贝尔化学奖有**13**次颁发给了**22**位直接对化学动力学发展做出巨大贡献的科学家。
- 也展现了化学动力学的研究方法及技术手段的变化发展历程。
- 百年来化学动力学历经的三大发展阶段：
 - 宏观反应动力学阶段
 - 基元反应动力学阶段
 - 微观反应动力学阶段



物理化学三位创始人



F. W. Ostwald 德国化学家 (1853-1932) 1909年 Nobel 化学奖获得者



J. H. Van't Hoff 荷兰化学家 (1852-1911) 1901年 Nobel 化学奖获得者



S. A. Arrhenius 瑞典化学家 (1859--1927) 1903年 Nobel 化学奖获得者



宏观反应动力学阶段

•1848年
van't Hoff
提出：

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad K_c = \frac{k_f}{k_b}$$

范特霍夫规则：
温度每升高10K，
反应速率增加2-
4倍。

•1891年 Arrhenius

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

1901年van't Hoff由于对化学动力学和溶液渗透压的首创性研究而荣获了首届诺贝尔化学奖。

1903年Arrhenius因提出电离学说获得第3届诺贝尔化学奖。

1909年Ostwald因催化和化学平衡以及反应速率基本原理而获诺贝尔奖，并被人们誉为“物理化学之父”。



§ 11.2 化学反应速率的表示法

速度 velocity 是矢量，有方向性。

速率 rate 是标量，无方向性，都是正值。

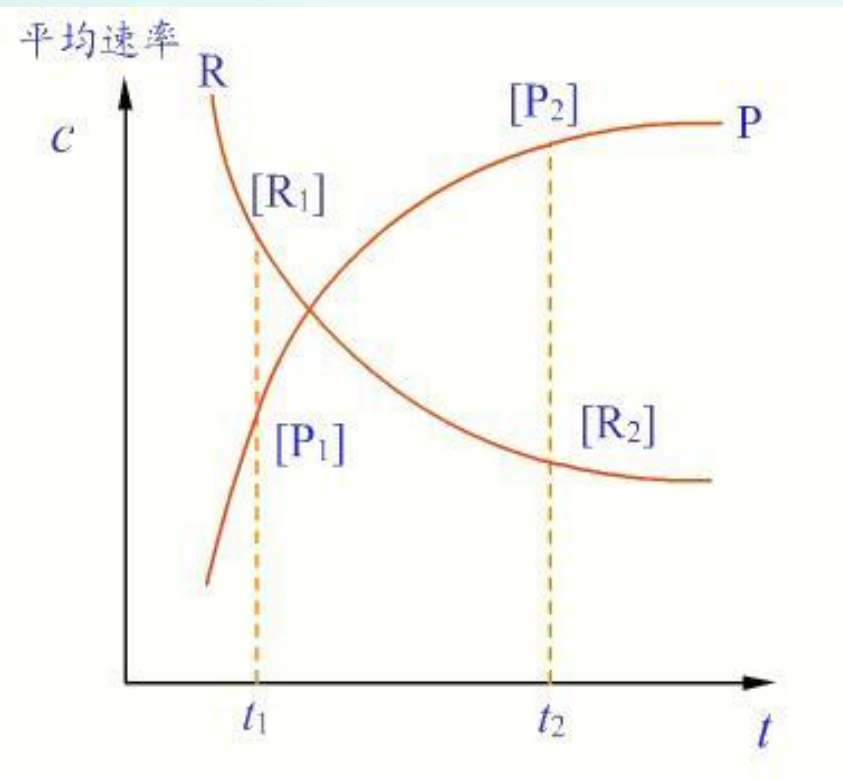
例如: $R \longrightarrow P$

速度 $\frac{d[R]}{dt} < 0$ $\frac{d[P]}{dt} > 0$

速率 $-\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} > 0$



平均速率



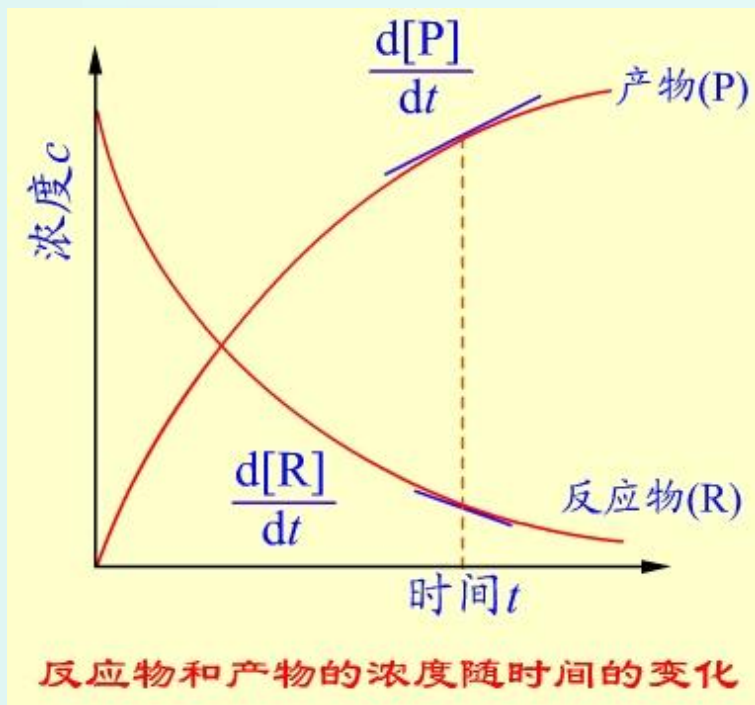
$$\bar{r}_R = \frac{-([\text{R}]_2 - [\text{R}]_1)}{t_2 - t_1}$$

$$\bar{r}_P = \frac{([\text{P}]_2 - [\text{P}]_1)}{t_2 - t_1}$$

它不能确切反映速率的变化情况，只提供了一个平均值，用处不大。



瞬时速率



$$r_{\text{R}} = -\frac{d[\text{R}]}{dt}$$

$$r_{\text{P}} = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

在浓度随时间变化的图上，在时间 t 时，作交点的切线，就得到 t 时刻的瞬时速率。

显然，上图表示反应刚开始，速率大，然后不断减小，体现了反应速率变化的实际情况。



瞬时速率

用反应物浓度或生成物浓度随时间的变化表示的反应速率



$$r_{\text{N}_2} = -d[\text{N}_2] / dt$$

$$r_{\text{H}_2} = -d[\text{H}_2] / dt$$

$$r_{\text{NH}_3} = d[\text{NH}_3] / dt$$

如何使**反应速率**的表达与所选用的物质无关？

由于化学反应方程式中反应物和生成物**计量系数**不同，用不同物质表示的反应速率值也不相同



反应进度 (extent of reaction)

设反应为: $\alpha R \longrightarrow \beta P$

$$t = 0 \quad n_R(0) \quad n_P(0)$$

$$t = t \quad n_R(t) \quad n_P(t)$$

$$\xi = \frac{n_R(t) - n_R(0)}{-\alpha} = \frac{n_P(t) - n_P(0)}{\beta}$$

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$



转化速率 (rate of conversion)

对某化学反应的计量方程为：

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mathbf{B} \quad \text{已知} \quad d\xi = \frac{dn_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}}$$

转化速率的定义为：

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \frac{dn_{\text{B}}}{dt}$$



反应速率 (rate of reaction)

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义为：

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \left(\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \right)$$
$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B / V}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

当反应为： $\alpha R \longrightarrow \beta P$

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc_R}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{dc_P}{dt} \quad r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[P]}{dt}$$



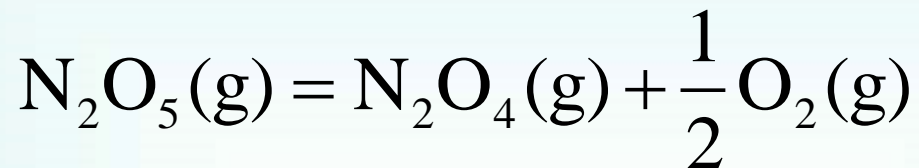
对任何反应： $eE + fF = gG + hH$

$$r = -\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$
$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt}$$

- (1) 反应速率总为正值；
- (2) 反应速率与所选的物质无关，但与方程式的书写方式有关
- (3) 反应速率的单位：浓度单位 / 时间单位



对于气相反应，由于压力容易测定，所以速率也可以表示为：



$$r = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = 2\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

$$r' = -\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dt} = 2\frac{dp_{\text{O}_2}}{dt}$$

r' 的单位是 压力·时间⁻¹

对于理想气体 $p_{\text{B}} = c_{\text{B}}RT$ $r' = r(RT)$



对于多相催化反应，反应速率可定义为（了解）

$$r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{Q} \frac{d\xi}{dt}$$

若催化剂用量 Q 改用质量表示，则

$$r_m = \frac{1}{m} \frac{d\xi}{dt}$$

若催化剂用量 Q 改用堆体积表示

$$r_V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

若催化剂用量 Q 改用表面积表示

$$r_A = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}$$

r_A 称为表面反应速率，单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$



绘制动力学曲线

动力学曲线就是反应中各物质浓度随时间的变化曲线。有了动力学曲线才能在 t 时刻作切线，求出瞬时速率。测定不同时刻各物质浓度的方法有：

(1) 化学方法

不同时刻取出一定量反应物，设法用骤冷、冲稀、加阻化剂、除去催化剂等方法使反应立即停止，然后进行化学分析。



(2) 物理方法

用各种方法测定与浓度有关的物理性质(旋光、折射率、电导率、电动势、介电常数、黏度和进行比色等), 或用现代谱仪(IR, UV-VIS, ESR, NMR, ESCA等)监测与浓度有定量关系的物理量的变化, 从而求得浓度变化。

物理方法有可能做原位反应。

对于一些快速反应, 要用特殊的测试方法



11.3 化学反应的速率方程

☞ 速率方程

☞ 基元反应

☞ 质量作用定律

☞ 总包反应

☞ 反应机理

☞ 反应分子数

☞ 反应级数

☞ 反应的速率系数

☞ 准级数反应



§ 11.3 化学反应的速率方程

何谓速率方程？

速率方程又称动力学方程。它表明了反应速率与浓度等参数之间的关系或浓度等参数与时间的关系。速率方程可表示为微分式或积分式。

速率方程必须由实验来确定

例如： $r = dx / dt$ $r = k[A]$

速率与浓度的关系

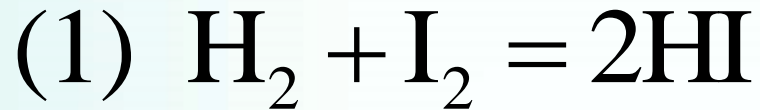
$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

浓度与时间的关系



基元反应和非基元反应

化学反应的计量式，只反映了参与反应的物质之间量的关系，如：



这三个化学反应的计量式相似，但反应历程却大不相同。

它们只反映了反应的总结果，称为**总包反应**



基元反应和非基元反应

(1) $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 的反应历程为

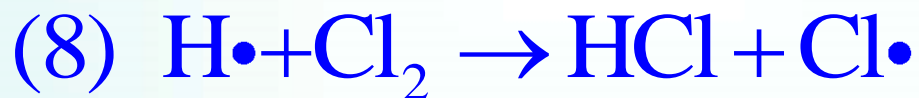
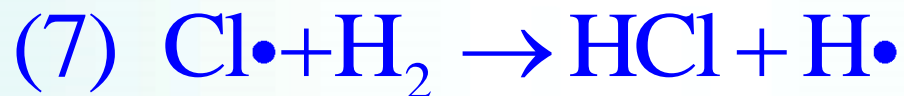


式中M是指反应器的器壁，或是不参与反应只起传递能量作用的第三物种。



基元反应和非基元反应

(2) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ 的反应历程为



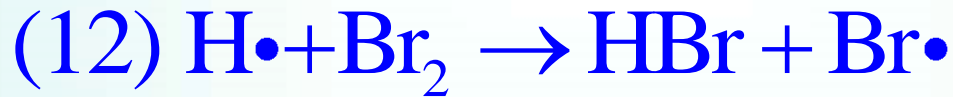
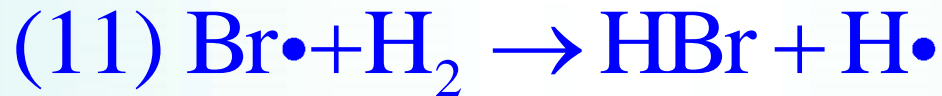
... ..





基元反应和非基元反应

(3) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ 的反应历程为





基元反应和非基元反应

基元反应简称**元反应**。如果一个化学反应，反应物分子在碰撞中相互作用，在**一次化学行为中就能转化为生成物分子**，这种反应称为基元反应。

例如上述反应历程中，(4)-(14)的反应都是基元反应。

如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结果，那这种反应称为**总包反应或总反应**，是**非基元反应**。



反应机理 (reaction mechanism)

反应机理又称为**反应历程**。在总反应中，连续或同时发生的所有基元反应称为**反应机理**，在有些情况下，反应机理还要给出所经历的每一步的立体化学结构图。

同一反应在不同的条件下，可有不同的反应机理。了解反应机理可以**掌握反应的内在规律**，从而更好的驾驭反应。



质量作用定律 (law of mass action)

基元反应的速率与**反应物**浓度（含有相应的指数）的乘积成正比。浓度的指数就是基元反应方程中各反应物的计量系数。这就是质量作用定律，它只适用于基元反应。

例如：	基元反应	反应速率 r
(1)	$\text{Cl}_2 + \text{M} = 2\text{Cl} + \text{M}$	$k_1 [\text{Cl}_2][\text{M}]$
(2)	$\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$	$k_2 [\text{Cl}][\text{H}_2]$
(3)	$\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$	$k_3 [\text{H}][\text{Cl}_2]$
(4)	$2\text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	$k_4 [\text{Cl}]^2 [\text{M}]$



反应的级数、反应分子数和反应的速率常数

速率方程中，各反应物浓度项上的指数称为**该反应物的级数**；

所有浓度项指数的代数和称为该**反应的总级数**，通常用 n 表示。

n 的大小表明浓度对反应速率影响的大小。

反应级数可以是正数、负数、整数、分数或零，有的反应无法用简单的数字来表示级数。

反应级数是由实验测定的。



例如：

$$r = k_0$$

零级反应

$$r = k[A]$$

一级反应

$$r = k[A][B]$$

二级,对A和B各为一级

$$r = k[A]^2[B]$$

三级,对A为二级,对B为一级

$$r = k[A][B]^{-2}$$

负一级反应

$$r = k[A][B]^{1/2}$$

1.5级反应

$$r = k[A][B]/(1-[B]^{1/2})$$

无简单级数



反应分子数（只对基元反应）

在**基元反应**中，实际参加反应的分子数目称为反应分子数。反应分子数可区分为**单分子反应**、**双分子反应**和**三分子反应**，四分子反应目前尚未发现

反应分子数属于**微观范畴**，通常与**基元反应**的级数一致，但有时单分子反应也可能表现为二级反应

基元反应

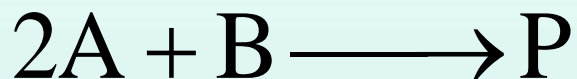
反应分子数



单分子反应



双分子反应



三分子反应



反应速率常数（系数）

速率方程中的比例系数 k 称为反应的速率常数，又称为速率系数。

它的物理意义是：当反应物的浓度均为单位浓度时， k 相当于反应速率

它的数值与反应物的浓度无关。在催化剂等其他条件确定时， k 的数值仅是温度的函数。

k 的单位随着反应级数的不同而不同。

k 的数值直接反映了反应速率的快慢，是确定反应历程、设计合理的反应器等的重要依据。



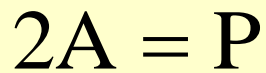
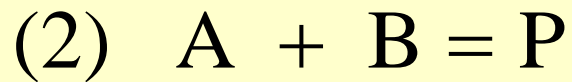
小结

- 1、反应速率定义式（适用于任何反应，无论基元与否）

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{V} \dot{\xi} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B(t)}{dt} \\ &= \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \end{aligned}$$



- **2、反应的速率方程必须由实验确定**，反映了反应速率与反应物浓度之间的关系（或反应物浓度与时间关系），引入了**速率系数**概念。
- **3、如果是基元反应，其速率方程可根据质量作用定律求出：如下基元反应：**



$$r_2 = k_2[A][B]$$

$$r_2 = k_2[A]^2$$



- 4、如果反应： $A + B = C + D$ 其反应速率方程 $r = k [A] [B]$ 。能否说该反应一定是基元反应？

- 5、**一般情况下**，基元反应的反应级数在数值上等于其反应分子数。



各种反应级数的例子

- 通常反应级数由实验确定。
- 负一级反应：
 - 废水处理：光催化反应降解废水中的有机染料；如 TiO_2 体系光催化降解废水中有机污染物等。
- 分数级反应：
 - 大气污染治理：亚硫酸钙湿法烟气脱硫，以 Mn , Cu , Co 离子为催化剂，该反应对金属催化剂为0.5级反应，对亚硫酸钙为1.5级反应。



思考题

- 1、动力学曲线是描述哪些量的曲线？
- 2、转化速率与反应进度之间有何关系？
- 3、化学反应速率的单位是否一定是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ？
是否一定是：浓度单位/时间单位？
- 4、是否只有基元反应才能真正反映出一个反应的反应历程或反应机理？



- **5、是否只有基元反应才有反应分子数的概念？**
- **6、是否只有基元反应才有质量作用定律？**
- **7、不同反应分子数的基元反应的速率系数的单位是否相同？**
- **8、反应物的级数和反应总级数之间有何关系？**



§ 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



具有简单级数的反应

指反应级数为**正整数**的反应, 如

零级 **一级** **二级** **三级**

基元反应具有简单级数, 如**一级、二级、三级**

但**具有简单级数的反应不一定是基元反应**

如表面催化和酶催化反应, 速率与反应物浓度无关, 对反应物呈零级反应, 但它是个复杂反应

又如
$$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$$

经实验测定是**二级反应**, 但它是个**复杂反应**



学习具有简单级数的反应动力学的要求

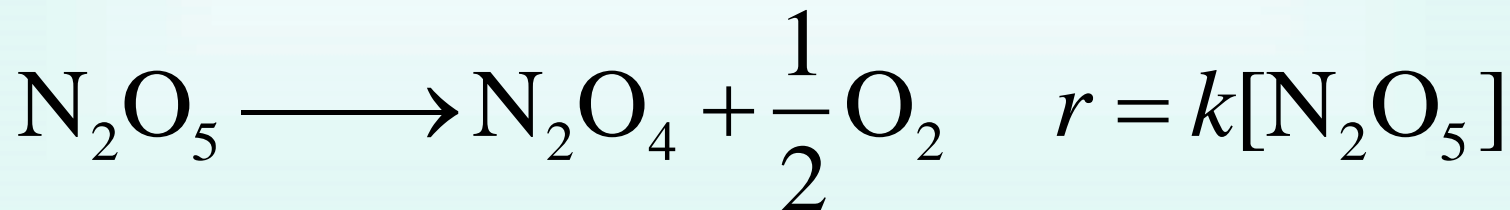
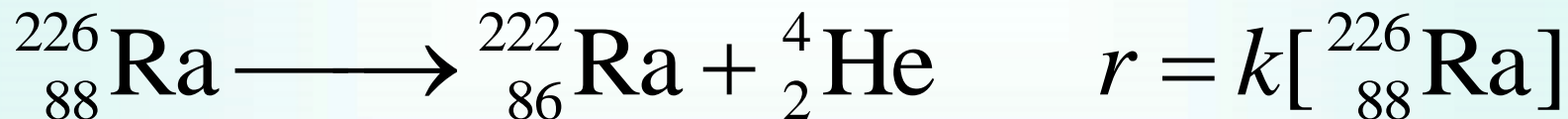
- 1、掌握各级反应速率方程的微分式、积分式
- 2、掌握各级反应速率系数的单位、半衰期的特点



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。(未必是基元反应)

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。





设有某一级反应：



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

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

速率方程的微分式为：

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

或

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



对微分式进行不定积分

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

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

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

$$\underline{\ln(a - x) = -k_1 t + \text{常数}}$$

$\ln(a - x) \sim t$ 呈线性关系

对微分式进行定积分

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

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

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

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



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

速率常数的单位：时间的倒数

将上式改写为

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

$$t \rightarrow \infty$$

$$(a-x) \rightarrow 0$$

说明一级反应需无限长的时间才能完成

半衰期的概念

令： $y = \frac{x}{a}$ 时间 t 时反应物已作用的分数

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

当 $y = \frac{1}{2}$ 时

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

一级反应的半衰期与反应物起始浓度无关，是一个常数。



一级反应的特点（掌握）

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。



处理具有简单级数反应的方法

- 1、写出速率方程的微分式
- 2、对微分式进行不定积分,找到浓度与时间的关系, 求出速率常数, 明确速率常数单位
- 3、对微分式进行定积分
- 4、计算反应的半衰期
- 5、总结(一级)反应的特点



一级反应应用实例

- 文物鉴定（同位素的衰变）
- 药物失效问题
- 放射性元素的安全问题
- 环境监测



例 1

某金属钚的同位素进行 β 放射，14 d 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：

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

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

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



药物有效期问题

- 通过药理分析知道某药物分解**30%** 即无效。通过实验测得该药物初浓度为**5.0 g/L**，室温下放置**2**年后，浓度降为**4.2 g/L**，计算该药物的有效期。



考古学中应用

- ^{14}C 的半衰期为**5730**年，自然界中的 ^{14}C 是宇宙射线与大气中的氮通过核反应产生的。经过食物链进入活的动物或人体等一切生物体中。
- 当生物体死亡后，新陈代谢停止，由于**C-14**的不断衰变减少，因此体内**C-14**和**C-12**含量的相对比值相应不断减少。
- 通过对生物体出土化石中**C-14**和**C-12**含量的测定，就可以准确算出生物体死亡（生存）的年代。



• 例如某一生物体出土化石，经测定含C量为M克（或C-12的质量），按自然界碳的各种同位素含量的相对比值可计算出，生物体活着时，体内C-14的质量应为 m克。

- 但实际测得体内C-14的质量只有 $1/8m$ 克，根据半衰期可知生物死亡已有3个5730年了，即已死亡了一万七千一百九十年了。
- 美国放射化学家W. F. 利比因发明了放射性测年代的方法，为考古学做出了杰出贡献而荣获1960年诺贝尔化学奖。

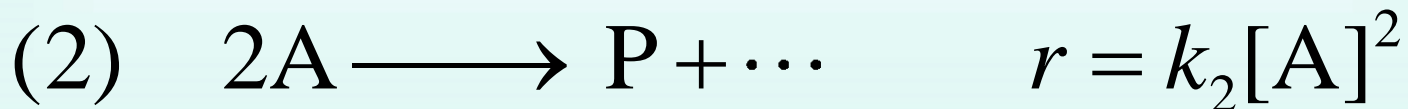
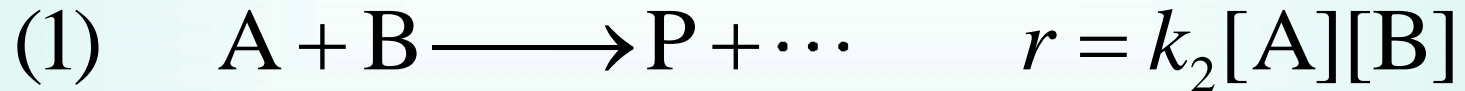


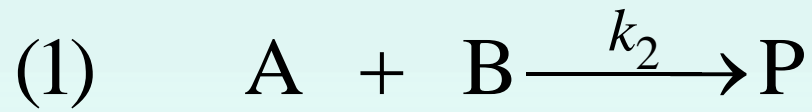
二级反应 (second order reaction)

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，碘化氢和甲醛的热分解反应等。

例如，有基元反应：





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

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

1、写出微分方程 $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$

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

2、对微分式进行不定积分

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

找出 $\frac{1}{a-x} \sim t$ 呈线性关系



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

3、对微分式进行定积分：

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

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

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

$$\text{令： } y = \frac{x}{a}$$

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

4、半衰期： $y = \frac{1}{2}$ $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$



5、二级反应 ($a=b$) 的特点

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



(2) $a \neq b$ 了解

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:

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

因为 $a \neq b$ 没有统一的半衰期表示式



了解

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

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

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

进行定积分，得：

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

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



二级反应中，速率常数用浓度表示或用压力表示，两者的数值不等（而一级反应是相等的）

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

设为理想气体 $[A] = \frac{p_A}{RT}$ $d[A] = \frac{1}{RT} dp_A$

代入速率方程，得 $-\frac{1}{2RT} \frac{dp_A}{dt} = k_2 \left(\frac{p_A}{RT} \right)^2$

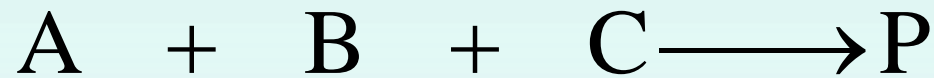
$$-\frac{1}{2} \frac{dp_A}{dt} = \frac{k_2}{RT} p_A^2 = k_p p_A^2 \qquad \frac{k_2}{RT} = k_p$$



三级反应(third order reaction) 了解

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：





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

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

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

不定积分式: $\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \int k_3 dt$

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

$$\frac{1}{(a-x)^2} \sim t \quad \underline{\text{呈线性关系}}$$



定积分式:

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

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

$$\text{令: } y = \frac{x}{a} \quad \frac{y(2-y)}{(1-y)^2} = 2k_3 a^2 t$$

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



三级反应($a=b=c$)的特点

1. 速率常数 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:

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



零级反应和准级反应

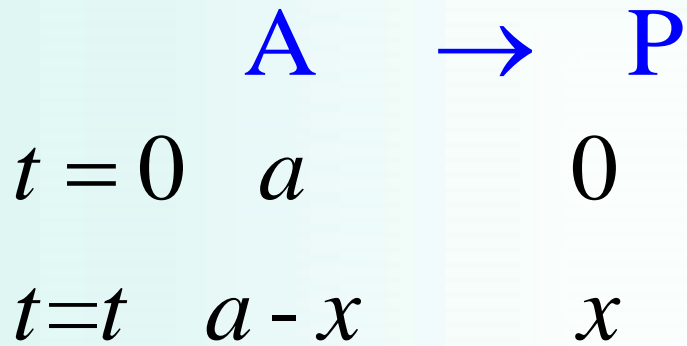
反应速率方程中，反应物浓度项不出现，即**反应速率与反应物浓度无关**，这种反应称为零级反应。

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



$$\underline{r} \equiv \frac{dx}{dt} = k_0$$

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

$$x = k_0 t$$

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

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

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



零级反应的特点

1. 速率常数 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
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。



思考：零级反应是否是基元反应？

答：**一定不是。**

因为不可能有零分子反应。

通常是由于在总的反应机理中，反应的速率控制步骤与反应物的浓度无关，所以对反应物呈现零级反应的特点。

零级反应一般出现在**表面催化反应或酶催化**反应中。

在表面催化反应中，反应物通常总是过量的，速控步是**被吸附在表面上的分子发生反应**，所以反应速率与反应物的浓度无关。

例如，在金属钨表面上的分解反应，通常对反应物呈零级的特征。



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(the n^{th} order reaction)

仅由一种反应物A生成产物的反应，反应速率与A浓度的 n 次方成正比，称为 n 级反应。

从 n 级反应可以导出微分式、积分式和半衰期表示式等一般形式。这里 n 不等于1。





$$nA \rightarrow P$$

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

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

(1) 速率的微分式:

$$r = \frac{dx}{dt} = k(a-nx)^n$$

(2) 速率的定积分式: $(n \neq 1)$

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

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



(3) 半衰期的一般式:

$$t = t_{1/2}, \quad a - x = \frac{1}{2} a$$

$$\frac{1}{1-n} \times \frac{1}{a^{n-1}} \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}} \right] = kt_{1/2}$$

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



n 级反应的特点

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

3. 半衰期的表示式为：
$$t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$$

当 $n = 0, 2, 3$ 时，可以获得对应的反应级数的积分式。

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。



如何鉴别不同级数的化学反应? (简单级数反应)

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

P175:表11.2 不同级数反应的速率公式和特征



反应级数的确定方法

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

改变反应物数量比例的方法



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。（**算**）

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。



1、积分法确定反应级数

2. 分别用下列方式作图： (画)

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

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



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

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

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

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

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

从直线斜率求出 n 值。



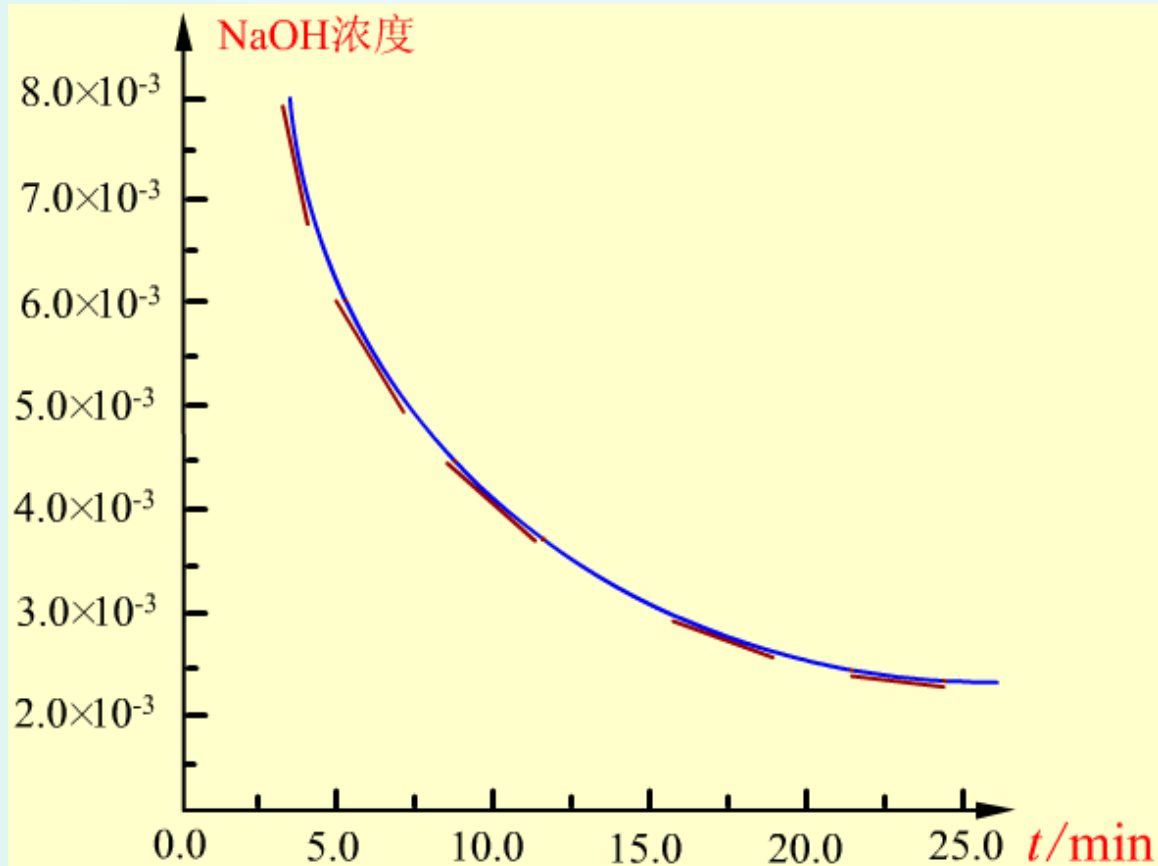
具体作法：

- 根据实验数据，作 $c_A \sim t$ 的动力学曲线
- 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。



2、微分法确定反应级数



微分法确定反应级数

$$\text{求} \left(-\frac{dc_A}{dt} \right)$$

这步作图引入的
误差最大。



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：



半衰期法确定反应级数

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

或 $\ln t_{1/2} = \ln A - (n-1)\ln a$

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，相当于取了多个实验的平均值，结果更加准确。

半衰期法适用于除一级反应外的整数级数或分数级数反应。



4、改变反应物数量比例的方法

这种方法类似于准级数法，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]>>[B] $r = k'[B]^{\beta}$ 先确定 β 值

2.使[B]>>[A] $r = k''[A]^{\alpha}$ 再确定 α 值



例题

某抗菌素A注入人体后，在血液中呈现简单的级数反应。如果在人体中注射0.5 g该抗菌素，然后在不同时刻，测定A在血液中的浓度 C_A (以 $\text{mg}/100\text{cm}^3$ 表示)，得到下面的数据：

t / h	4	8	12	16
$C_A(\text{mg}/100\text{cm}^3)$	0.480	0.326	0.222	0.151

- (1) 确定反应的级数。
- (2) 计算反应的速率系数。
- (3) 求A的半衰期。
- (4) 若要使血液中抗菌素浓度不低于 $0.370 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^3$ ，计算需要注射第二针的时间。



作业

- 继续复习《电化学》部分，并完成小论文。