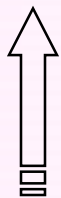


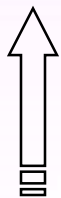


物理化学电子教案——第十一章

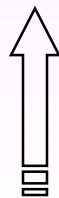
积分法



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



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)



回顾：转化速率（rate of conversion）

对某化学反应的计量方程为：

$$0 = \sum_B \nu_B \mathbf{B} \quad \text{已知} \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

转化速率的定义为：

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$



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



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



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。



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

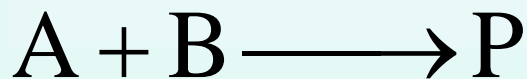
反应分子数属于**微观范畴**，通常与**基元反应**的级数一致，但有时单分子反应也可能表现为二级反应

基元反应

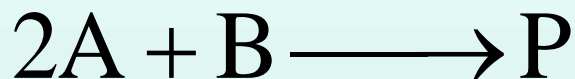
反应分子数



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。



§ 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) $\frac{a-x}{a} = e^{-k_1 t}$ 反应间隔 t 相同， $\frac{a-x}{a}$ 有定值。

即：无论反应物的起始浓度为多少，该比值总是相同的



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

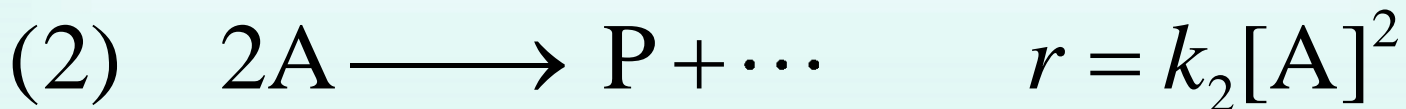
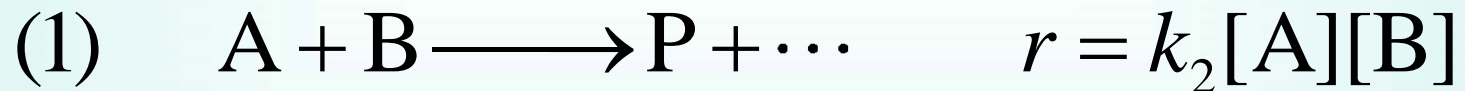


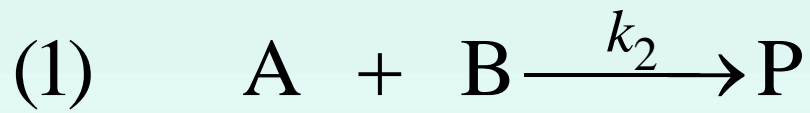
二级反应 (second order reaction)

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：

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

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

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

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



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

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

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

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

$$x = k_0 t$$

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

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

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



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。





$$\begin{array}{l} nA \rightarrow P \\ t=0 \quad a \quad 0 \\ t=t \quad a-nx \quad x \end{array}$$

(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。



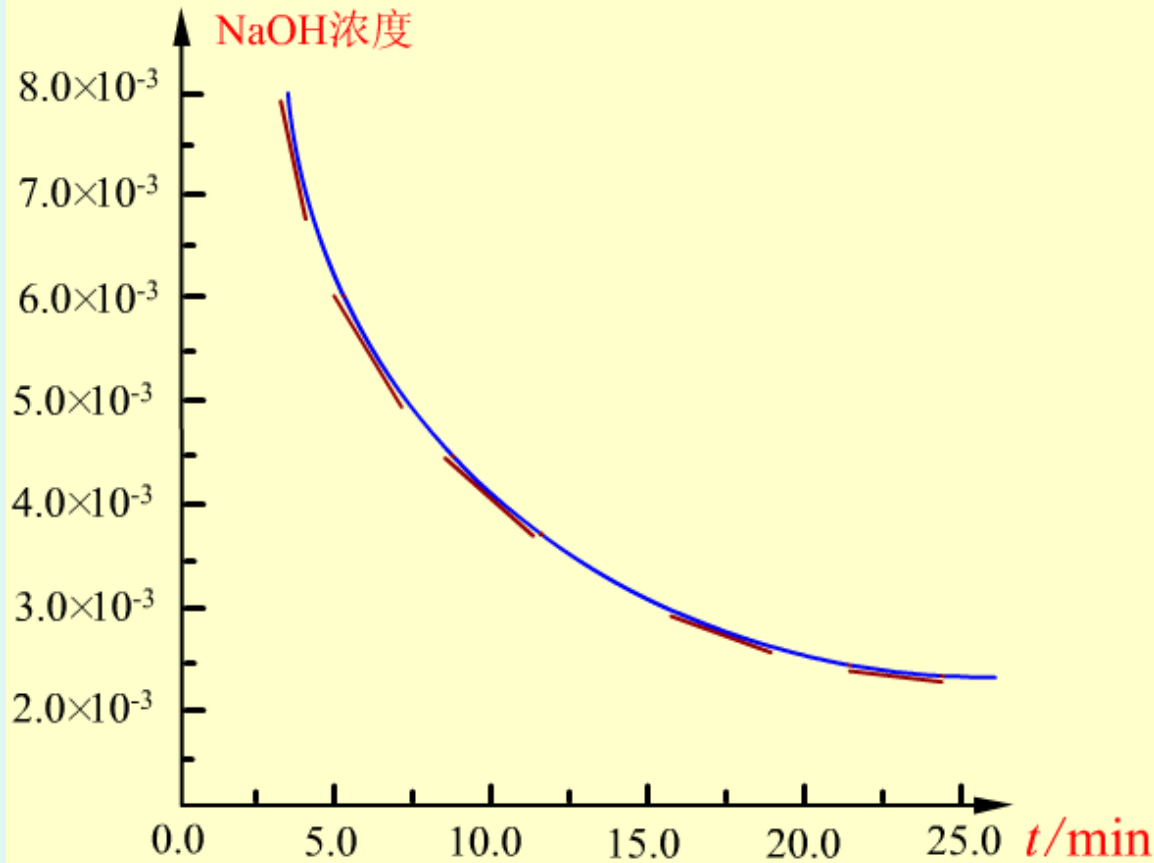
具体作法：

- 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。



§ 11.5 几种典型的复杂反应

对峙反应

平行反应

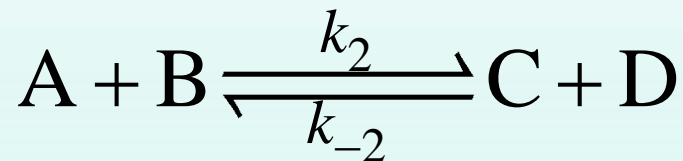
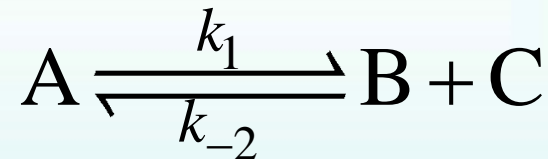
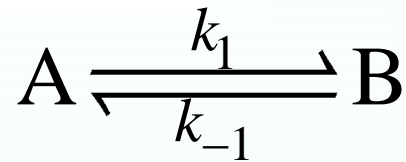
连续反应



1、对峙反应 (opposing reaction)

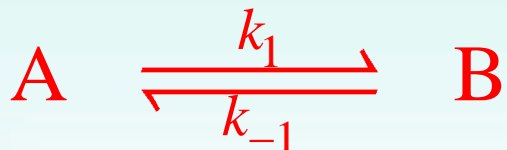
在正、逆两个方向同时进行的反应称为对峙反应。

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。

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

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

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

$$= \frac{k_1a(x_e - x)}{x_e}$$



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

对上式作定积分

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

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

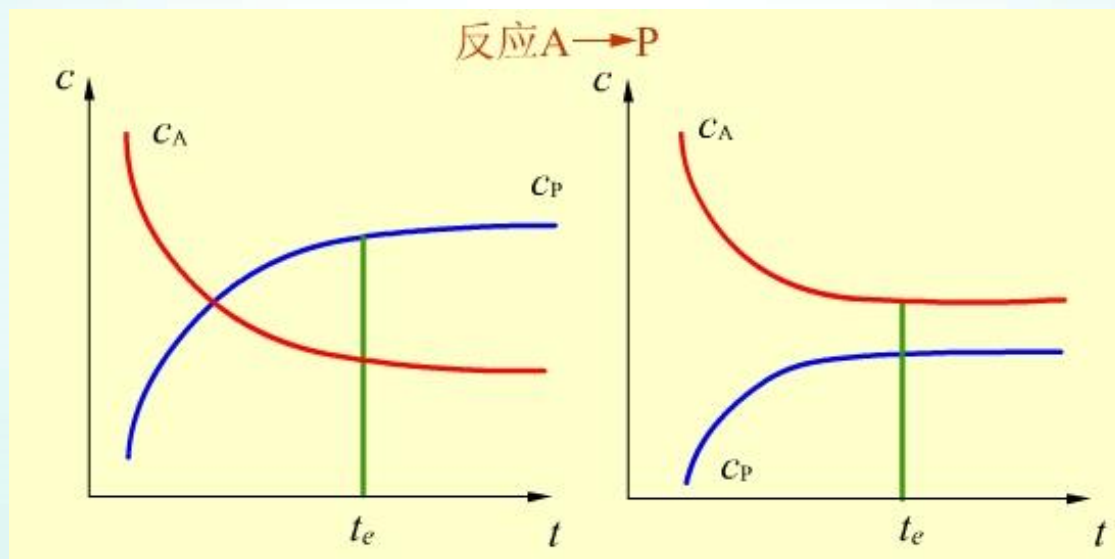
$$k_{-1} = \frac{a - x_e}{a t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

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()。

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

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

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

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

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

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

(c)



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。

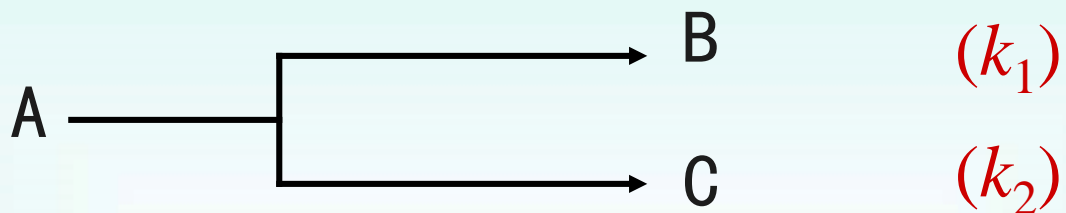
这种情况在**有机反应**中较多，通常将生成期望产物的那个反应称为**主反应**，其余为**副反应**。

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 $Z = a(1 - e^{-k_2 t})$

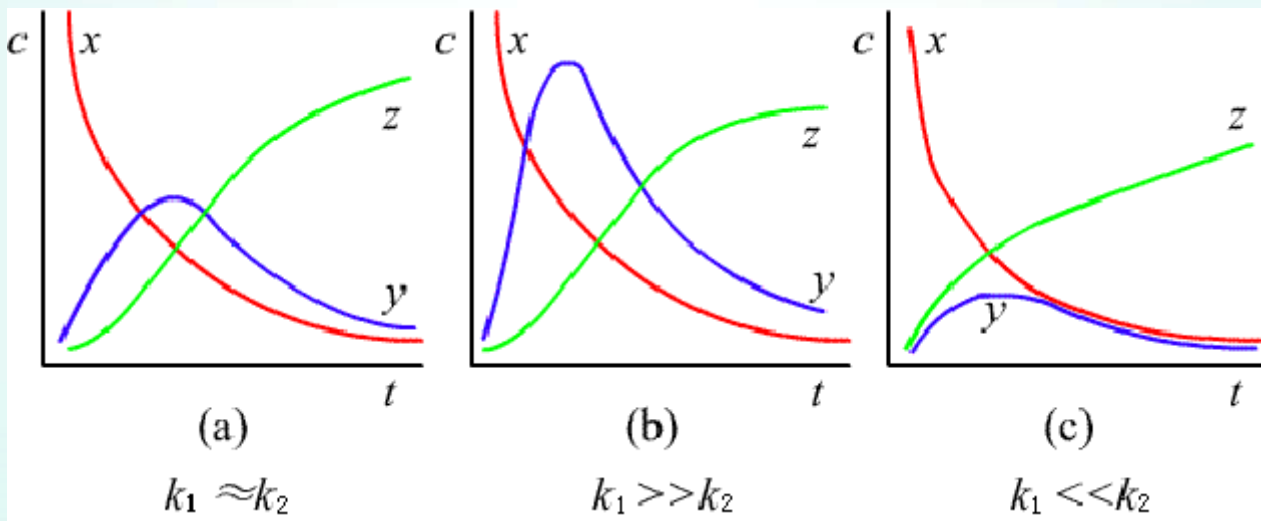
(2) 当 $k_2 \gg k_1$ ，第一步为速决步 $Z = a(1 - e^{-k_1 t})$



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. 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。



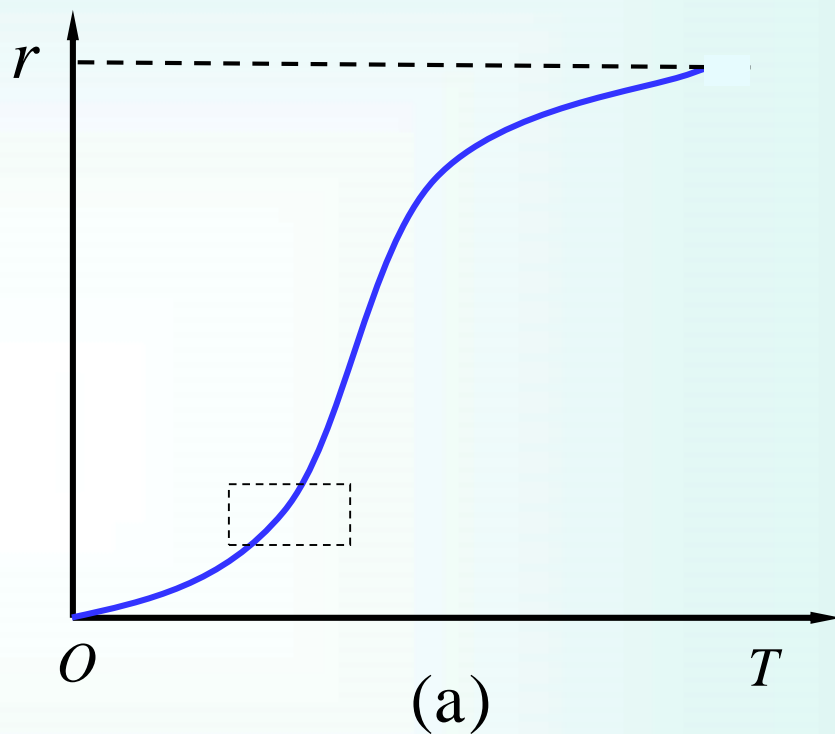
反应速率与温度关系的几种类型(了解)

通常有如下几种类型:

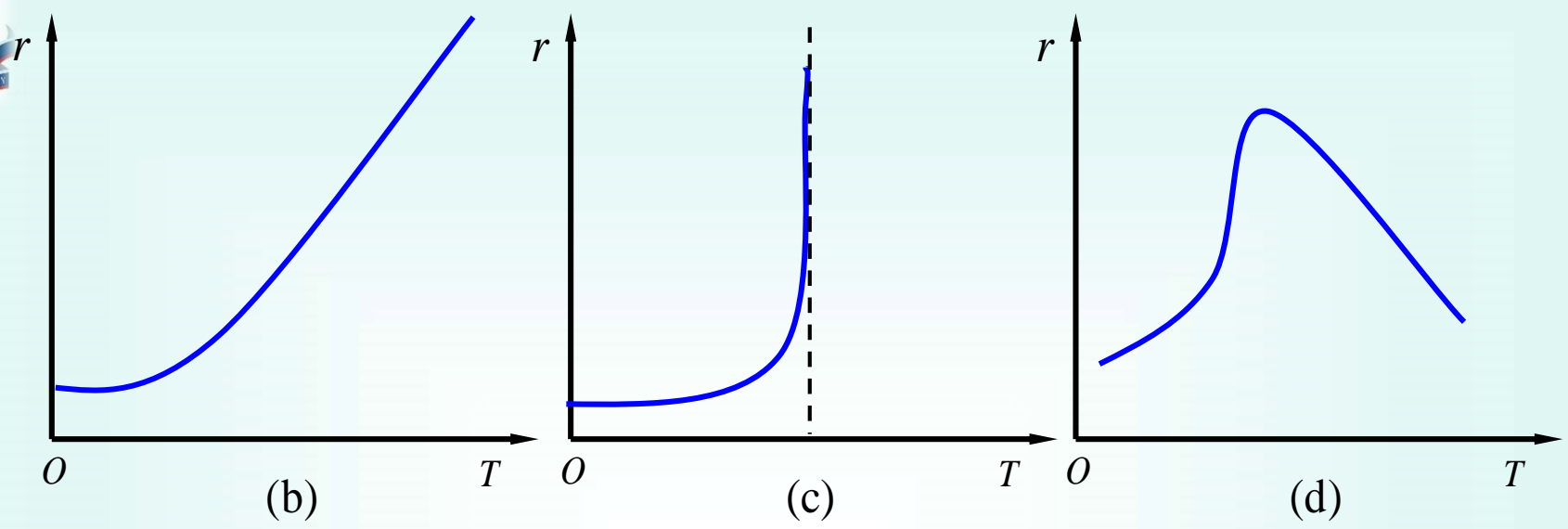
$$T \rightarrow 0, r \rightarrow 0$$

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

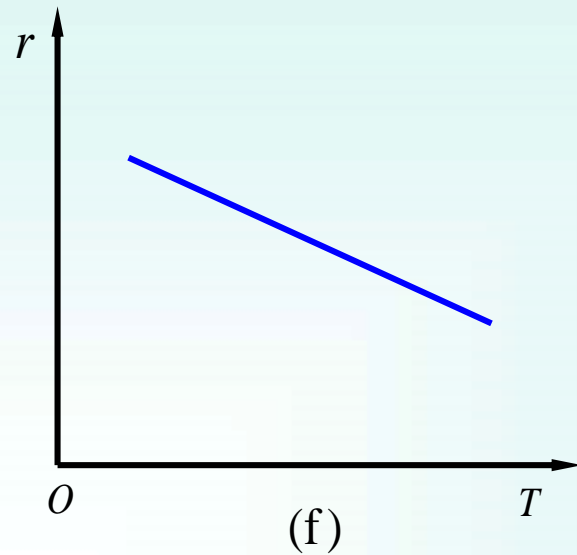
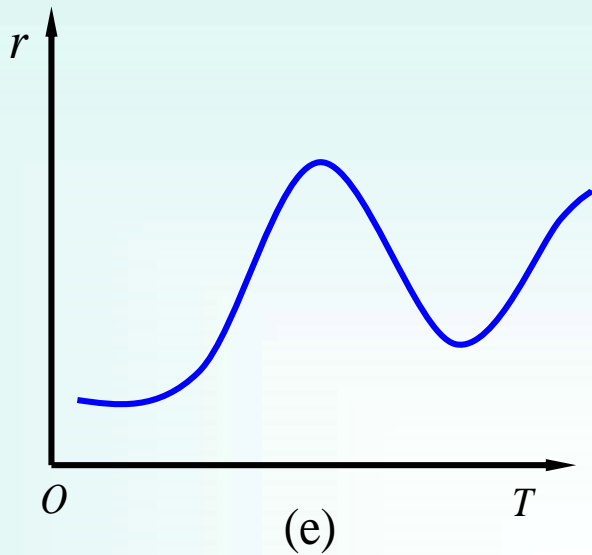
这是一个在全温度范围内的图形



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)

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

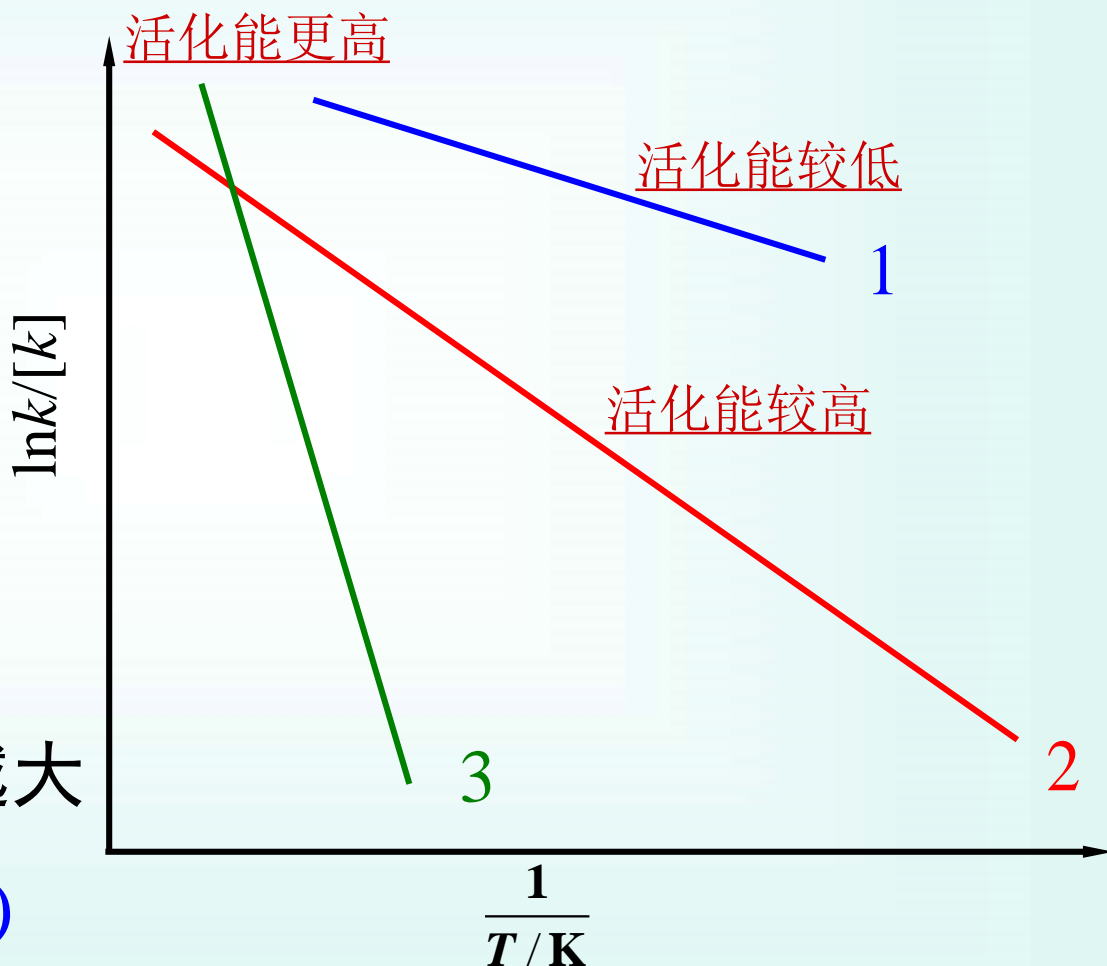
以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图

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

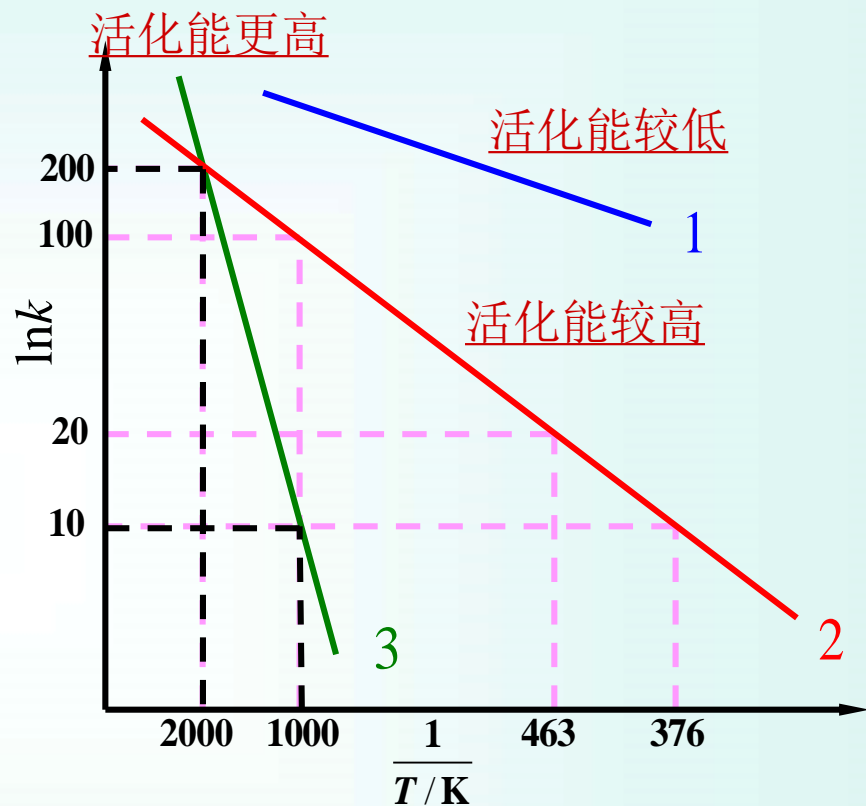
$$E_a(3) > E_a(2) > E_a(1)$$





(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

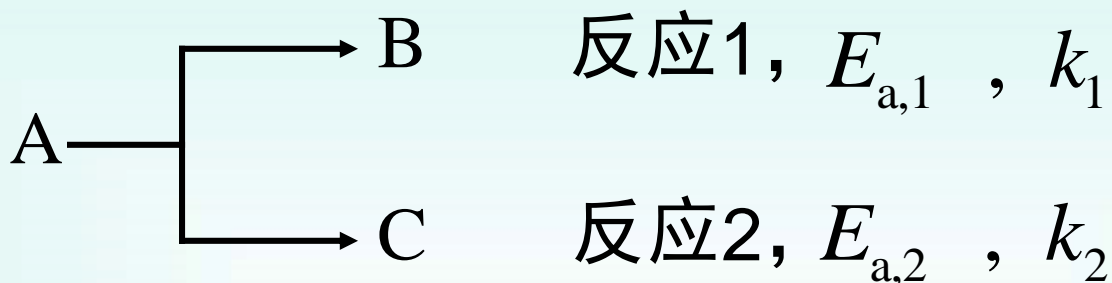


小结

- 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。



作业 2

P218-223 18, 21, 26, 35