

第 9 章 化学动力学

Chemical Kinetics



内容

- ◆ 简单级数反应的特征及规律
- ◆ 温度及活化能对反应速率的影响
- ◆ 典型复杂反应的近似处理方法
- ◆ 速率方程的确定及反应机理的拟定

重点难点

- ◆ 化学动力学的基本定理和基本概念
- ◆ 简单级数反应的特征
- ◆ 确定反应级数，建立速率方程
- ◆ 温度对反应速率的影响
- ◆ 复合反应的动力学特点和处理方法, 由机理推导速率方程
- ◆ 根据实验速率方程推测可能的反应机理



本章实际应用

- 化学动力学将时间作为变量之一，主要考察化学反应随时间的变化过程和其中的规律。化学动力学的任务之一是研究各种因素，如浓度、温度、催化剂、溶剂以及光、电、磁、超声波等外场对反应速率的影响，从而可为我们提供选择反应的条件，使化学反应按我们希望的速率进行。
- 化学动力学另一个基本任务是揭示化学反应的机理(或称为历程)，找出决定反应速率的所在，使主反应按照我们所需要的方向进行，并使副反应以最小速率进行，这样，可在生产上达到多、快、好、省的目的。
- 实验室和工业生产中，化学反应一般都是在反应器中进行的，反应速率直接决定了特定尺寸的反应器在一定时间内所能达到的产率或产量。
- 生物体系的反应是在器官乃至细胞中进行，它们也可看作反应器。反应速率影响着营养物质的转化、吸收以及生物体的生长和代谢。对于大地和地壳，反应在更大规模的空间进行，反应速率关系着臭氧层破坏、酸雨产生、废物降解、矿物形成等生态环境和资源的重大问题。化学动力学研究对于上述广泛领域有着重要意义。

§ 9.1 引言

(I) 研究对象

- ◆ 总包反应
- ◆ 基元反应
- ◆ 基元化学物理反应

(II) 研究目的和内容

- ◆ 研究反应的速率（内因和外因）
- ◆ 揭示反应的规律（宏观规律和微观机理）
- ◆ 宏观与微观的结合（统计力学）



(III) 研究方法

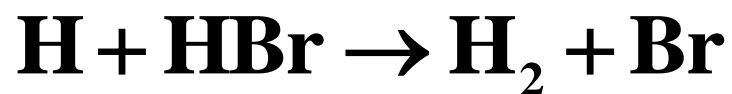
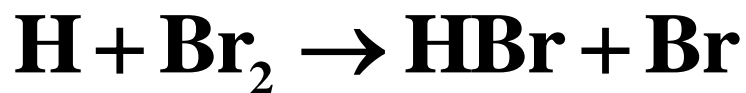
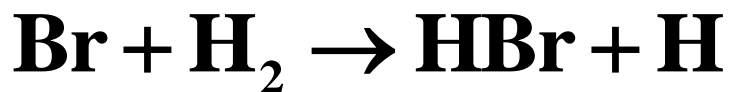
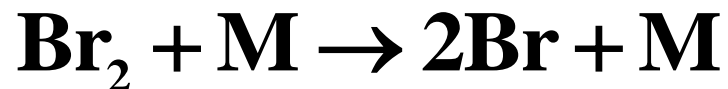
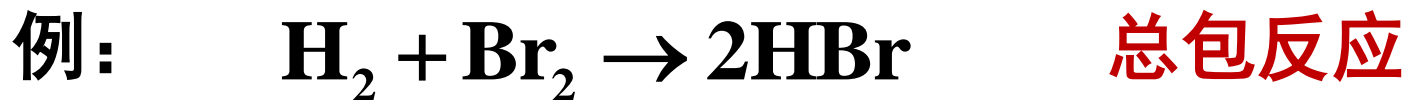
- ◆ 宏观方法
 - ◆ 微观方法
 - ◆ 统计力学方法
- 宏观动力学: $c \sim t$ 数据
动力学经典理论
分子束技术

(IV) 化学动力学发展史

- ◆ 宏观动力学阶段—19世纪后半叶至20世纪初
- ◆ 基元反应动力学阶段—20世纪初至40年代
- ◆ 分子反应动力学阶段—20世纪50年代以后

§ 9.2 基本概念和基本定理

9.2.1 总包反应、基元反应和基元化学物理反应



⋮

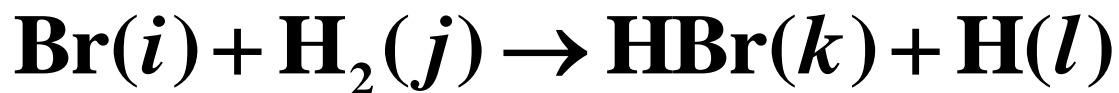


基元反应



定义 **基元反应**：大量反应物粒子在碰撞中一步直接转化为生成物的反应。

定义 **基元化学物理反应（态-态反应）**：处于某一量子状态*i*、*j* 的反应物分子，反应为处于某一量子状态*k*、*l* 的生成物分子的反应。



简单反应：只含有一个基元反应

复合反应：含有多个基元反应

9.2.2 反应速率 r

(I) 定义

$$\text{SI制: } \mathbf{v} = \frac{1}{\nu_B} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \qquad \mathbf{r} = \frac{1}{\nu_B} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$$

$$[V] \quad \mathbf{r} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d(n_B / V)}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

B – 反应体系中的任一组员；

ν_B – 计量系数

r – 体系的反应速率，其总为正值； V – 体积



例：均相反应 $aA + bB + \cdots \rightarrow eE + fF + \cdots$

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \cdots = \frac{1}{e} \frac{dc_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dc_F}{dt}$$

r 的单位：mol dm⁻³ s⁻¹

反应物的消耗速率： $r_A = -\frac{dc_A}{dt}$ $r_B = -\frac{dc_B}{dt}$

产物的生成速率： $r_E = \frac{dc_E}{dt}$ $r_F = \frac{dc_F}{dt}$

$$r_A \neq r_B \neq r_E \neq r_F$$

$$r_A = ar \quad r_B = br \quad r_E = er \quad r_F = fr$$

通式: $r_B = |v_B| r$ $\frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \dots = \frac{r_E}{e} = \frac{r_F}{f} = r$

气相反应: $r' = \frac{1}{v_B} \frac{dp_B}{dt} \quad (r \neq r')$

注意: ◆ 计量方程同反应速率一起给出

◆ $r_B = |v_B| r$

◆ r 是标量, 总是取正值

(II) 反应速率的测量

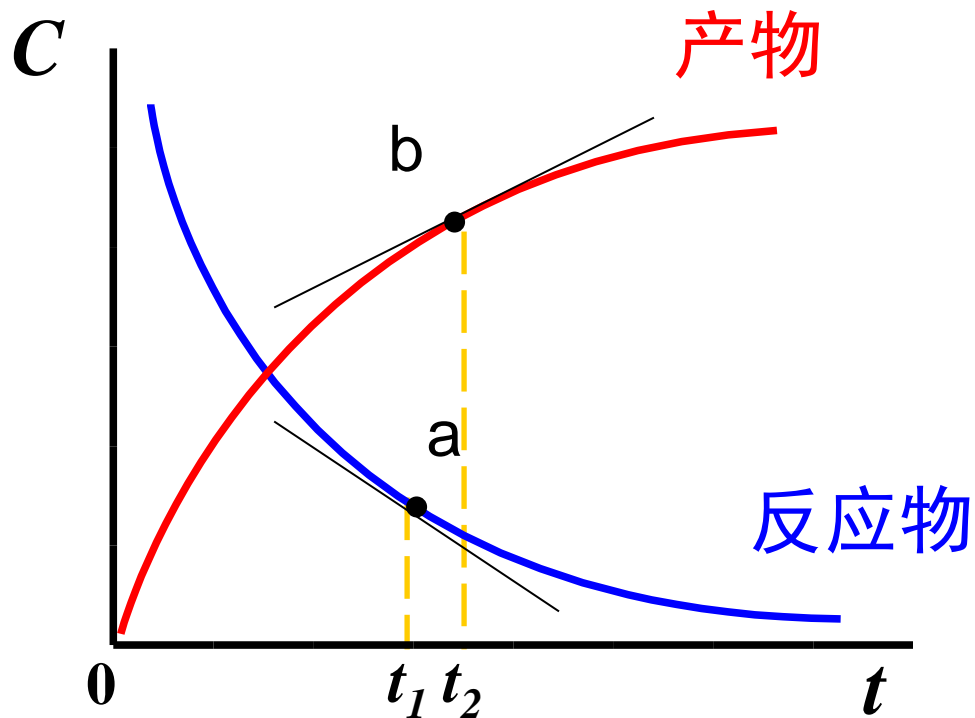
反应物或产物的 $c \sim t$ 曲线

a点反应物速率

$$r_a = -\frac{dc_a}{dt}$$

b点产物速率

$$r_b = \frac{dc_b}{dt}$$



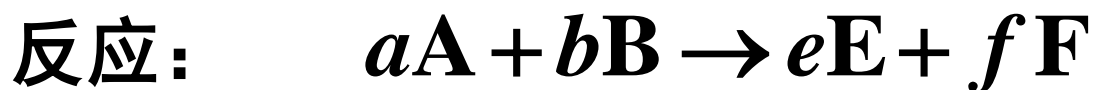
测量 $c \sim t$ 数据的方法

慢反应 $(t_{1/2} > \text{几秒})$ { 化学法：加阻滞剂，停止反应
 物理法：物理量 $\sim t$ 的关系
 (压力、体积、旋光、吸光度、电导、折射率等)

	$t_{1/2}$ 范围	方法
快反应	$1 \sim 10^{-3}$ sec	停流 stopped flow
	$10^{-2} \sim 10^{-10}$ sec	弛豫 { T-jump p-jump field-jump
	$10^{-9} \sim 10^{-12}$ sec	闪光光解 flash photolysis

9.2.2 速率方程

(I) 微分形式 (速率方程)



反应的速率方程: $r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta c_E^\gamma c_F^\delta$

A的消耗速率方程: $r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta c_E^\gamma c_F^\delta$

E的生成速率方程: $r_E = \frac{dc_E}{dt} = k_E c_A^\alpha c_B^\beta c_E^\gamma c_F^\delta$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - 分级数 $n = \alpha + \beta + \gamma + \delta$

n -反应的总级数, n 可为正整数、分数、零和负数



(II) 速率常数 k

k —反应的速率常数

k_A —A的消耗速率常数

k_E —E的生成速率常数

$k = f(T, p, \text{介质, 催化剂等})$

$$k_B = |\nu_B| k$$

k 的物理意义：单位浓度下的反应速率

r 的量纲：[浓度]·[时间]⁻¹

k 的量纲：随反应级数而变

(III) 积分形式（动力学方程）

$c = f(t)$ $c \sim t$ 曲线—动力学曲线



(IV) 理想气体反应的速率常数

$$r' = \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} = k_p p_B^n \quad r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = k_c c_B^n$$

理想气体: $p = cRT$ $c = p / RT$

$$\left\{ \begin{aligned} r &= \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d(p_B / RT)}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{RT} k_p p_B^n \\ r &= \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = k_c c_B^n = k_c \left(\frac{p_B}{RT} \right)^n \end{aligned} \right.$$

$$\rightarrow k_c \left(\frac{p_B}{RT} \right)^n = \frac{1}{RT} k_p p_B^n$$

$$\therefore k_p = k_c (RT)^{1-n}$$



9.2.4 反应机理

(I) 含义

组成总包反应的那些基元反应以及它们发生的顺序，称为该反应的**反应机理**（也称为反应历程或反应机制）。

(II) 反应分子数

(i) 定义

定
义

基元化学物理反应中，作为反应物参加反应的粒子数（不大于3的正整数）。

单分子反应, 双分子反应, 三分子反应（较少）

(ii) 反应分子数与反应级数的区别

反应级数	反应分子数
宏观	微观 (基元化学物理反应)
整数、分数 “+”、“-”、“0”	1, 2, 3
对于基元反应、基元化学物理反应 二者数值相等，但意义不同	

9.2.5 质量作用定律 (1879)

在一定温度下，基元反应的反应速率与反应物浓度成正比，浓度的指数为计量方程的计量系数。

例：基元反应 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$[T] \quad r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} = kc_A^a c_B^b$$

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^a c_B^b \quad r_C = \frac{dc_C}{dt} = k_C c_A^a c_B^b$$

适用条件：（1）基元反应；（2）反应物浓度不太大，且反应速率由化学过程控制。



9.2.6 阿伦尼乌斯(Arrhenius)定理

1889年，Arrhenius 通过大量实验与理论的论证，揭示了在**恒定浓度**的条件下，**反应速率常数**对**温度**的依赖关系，建立了著名的Arrhenius定理。

指数式: $k = Ae^{-E_a/RT}$

对数式: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

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

A — 指前因子
 E_a — Arrhenius活化能

适用条件:

- ◆ 基元反应;
- ◆ 某些复杂反应

9.2.7 反应独立共存原理

基元反应的反应**速率常数**和服从的基本**动力学规律**，不因其他基元反应的存在与否而有所改变。

- ◆ 速率常数
- ◆ 指前因子
- ◆ 阿伦尼乌斯活化能

§ 9.3 简单级数的反应

- ◆ 反应级数是简单的，但反应可能是复杂的；
- ◆ 反应条件：恒温、恒容；
- ◆ 反应不可逆，或平衡常数很大。

9.3.1 一级反应 (n=1)

反应的速率与反应物浓度的一次方成正比

例：多数热分解、异构化、放射性元素蜕变反应

通式： $aA \rightarrow \text{产物}$

(I) 速率方程

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A$$

$$\left(-\frac{dc_A}{c_A} \right) / dt = k_A$$

特征1

◆ 单位时间内A消耗的份数是个常数

$$k_A \text{ 的量纲: } [\text{时间}]^{-1}$$

特征2

k_A 的意义: 单位时间内反应物消耗的分

(II) 动力学方程

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

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -k_A t$$

$$\ln c_A = -k_A t + \ln c_{A,0}$$

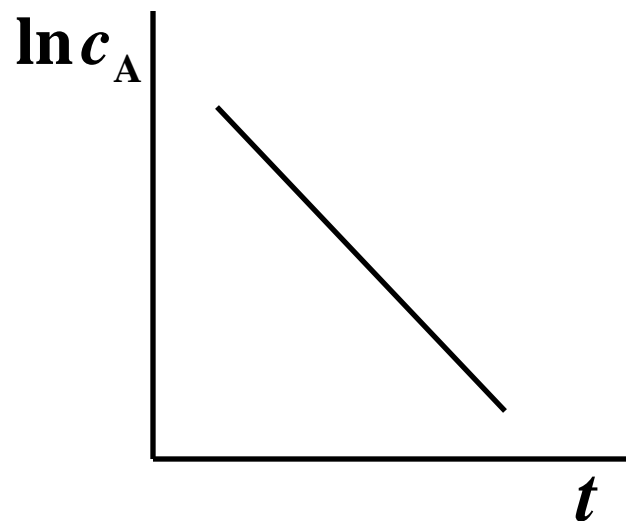
$$c_A = c_{A,0} e^{-k_A t}$$

特征3

$\ln c_A \sim t$ 直线, 斜率 = $-k_A$

设 ψ 为与浓度呈直线关系的物理量

$$\ln \frac{\psi_t - \psi_\infty}{\psi_0 - \psi_\infty} = -k_A t$$



(III) 半衰期 $t_{1/2}$ ($t_{1/2}$ 为反应物消耗一半所需要的时间)

设 A 的转化率为 x_A

$$x_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

$$c_A = c_{A,0}(1 - x_A)$$

$$t = \frac{1}{k_A} \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

一级反应达到一定转化率所需要的时间与初始浓度无关

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

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} = \frac{0.693}{k_A}$$

$$x_A = \frac{3}{4}$$

$$t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_A} = 2t_{1/2}$$

特征5

特征4

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2:1$$



(IV) 一级反应的动力学曲线

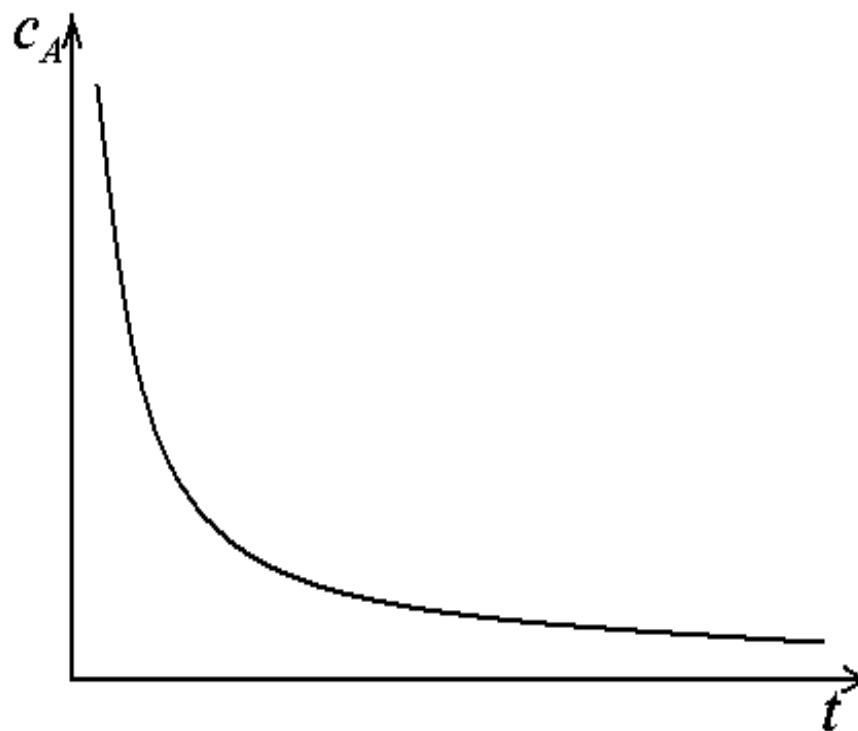
$$t \rightarrow \infty, c_A \rightarrow 0$$

一般: $t = 7t_{1/2}$, 反应 \rightarrow 完全

$$t = 7t_{1/2} = \frac{7 \ln 2}{k_A} = \frac{\ln 2^7}{k_A}$$

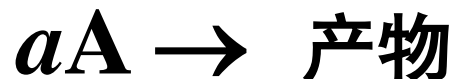
$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_A t = \ln 2^7$$

$$c_A = \frac{c_{A,0}}{2^7} = \frac{c_{A,0}}{128}$$



9.3.2 二级反应

(I) 只有一种反应物的二级反应



HI热分解

乙烯、丙烯等二聚

乙酸乙酯皂化反应

.....

(i) 速率方程

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2$$

特征 1

 k_A 的量纲: [浓度]⁻¹ [时间]⁻¹

(ii) 动力学方程

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t k_A dt$$

§ 9.3 简单级数的反应

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A t \quad \rightarrow \quad \frac{1}{c_A} \sim t \text{ 直线}$$

将 $c_A = c_{A,0}(1 - x_A)$ 代入上式

$$t = \frac{1}{k_A c_{A,0}} \frac{x_A}{1 - x_A}$$

特征3

特征2

特征4

(iii) 半衰期

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_{A,0}}$$

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{c_{A,0}}$$

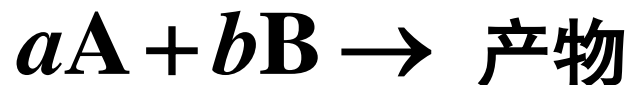
$$x_A = \frac{3}{4}$$

$$t_{3/4} = 3 \frac{1}{k_A c_{A,0}} = 3t_{1/2}$$

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 3:1$$



(II) 有两种反应物的二级反应



$$(i) \quad \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} = \frac{a}{b} \quad \rightarrow \quad \frac{c_A}{c_B} = \frac{a}{b} \quad \rightarrow \quad (c_B = \frac{b}{a}c_A)$$

速率方程

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B = k_A c_A \left(\frac{b}{a}c_A\right) = k'_A c_A^2$$

$$k'_A = \frac{b}{a}k_A$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k'_A t$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'_A c_{A,0}}$$



(ii) $\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} \neq \frac{a}{b}$ 且 $c_{A,0} \neq c_{B,0}$

速率方程

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B$$

令： t 时刻已反应掉 A 的浓度为 y ，
已反应掉 B 的浓度为 $\frac{b}{a}y$

则： 体系中剩余 A 的浓度为 $c_A = c_{A,0} - y$
体系中剩余 B 的浓度为 $c_B = c_{B,0} - \frac{b}{a}y$



§ 9.3 简单级数的反应

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(c_{A,0} - y)}{dt} = k_A (c_{A,0} - y)[c_{B,0} - (b/a)y]$$

$$\frac{dy}{dt} = k_A (c_{A,0} - y)[c_{B,0} - (b/a)y]$$

动力学方程

$$\int_0^y \frac{dy}{(c_{A,0} - y)[c_{B,0} - (b/a)y]} = \int_0^t k_A dt$$

$$\frac{1}{c_{B,0} - (b/a)c_{A,0}} \ln \frac{c_{A,0}[c_{B,0} - (b/a)y]}{c_{B,0}(c_{A,0} - y)} = k_A t$$



半衰期

$$y = \frac{1}{2} c_{A,0}$$

$$t_{1/2}(\mathbf{A}) = \frac{1}{k_{\mathbf{A}} \left(c_{\mathbf{B},0} - \frac{b}{a} c_{\mathbf{A},0} \right)} \ln \frac{2c_{\mathbf{B},0} - \frac{b}{a} c_{\mathbf{A},0}}{c_{\mathbf{B},0}}$$

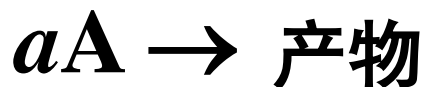
$$c_{\mathbf{B}} = \frac{1}{2} c_{\mathbf{B},0}$$

$$t_{1/2}(\mathbf{B}) = \dots\dots$$



9.3.3 零级反应

(例：表面催化反应)



(I) 速率方程

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A$$

特征 1

 k_A 的量纲：[浓度] [时间]⁻¹

特征 2

(II) 动力学方程

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -dc_A = \int_0^t k_A dt$$

特征 3

$$c_{A,0} - c_A = k_A t$$

 $c_A \sim t$ 直线

当 $c_A = 0$ 时, 有

$$t = \frac{c_{A,0}}{k_A}$$

完成反应所需的时间有限

特征 4

(III) 半衰期

$$t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k_A}$$

$$t_{1/2} \propto c_{A,0}$$

特征 5



9.3.4 n 级反应

(I) 速率方程

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

(i) 只有一种反应物： $aA \rightarrow$ 产物

(ii) 除 A 组分外，其它大大过量（30倍以上）

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \approx k_A (c_{B,0}^\beta c_{C,0}^\gamma) c_A^\alpha = k'_A c_A^\alpha$$

假级数反应/准级数反应

$$k'_A = k_A (c_{B,0}^\beta c_{C,0}^\gamma)$$

假级数反应的速率常数
准级数反应的速率常数
表观速率常数



§ 9.3 简单级数的反应

$$(iii) \quad \frac{c_{A,0}}{a} = \frac{c_{B,0}}{b} = \frac{c_{C,0}}{c} \quad \longrightarrow \quad \frac{c_A}{a} = \frac{c_B}{b} = \frac{c_C}{c}$$

$$\text{则: } -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma = k_A c_A^\alpha \left(\frac{b}{a} c_A\right)^\beta \left(\frac{c}{a} c_A\right)^\gamma$$

$$= \left[k_A \left(\frac{b}{a}\right)^\beta \left(\frac{c}{a}\right)^\gamma \right] c_A^{\alpha+\beta+\gamma}$$

$$\text{即: } -\frac{dc_A}{dt} = k'_A c_A^n$$

$$\text{其中: } n = \alpha + \beta + \gamma$$

$$k'_A = k_A \left(\frac{b}{a}\right)^\beta \left(\frac{c}{a}\right)^\gamma$$



(II) 动力学方程

(i) $n = 1$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -k_A t$$

(ii) $n \neq 1$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right] = k_A t$$

$$t = \frac{1}{(n-1)k_A} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right]$$

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} \sim t \text{ 为直线}$$



(III) 分数寿期 t_θ

定义

反应物A消耗了某一分数 θ 所需时间为 t_θ 反应物A剩余某一分数为 α : $\alpha = 1 - \theta$

$$t = 0 \text{ 时 } c_{A,0}$$

$$t = t_\theta \text{ 时 } c_A = c_{A,0}(1 - \theta)$$

一级反应

$$t_\theta = \frac{1}{k_A} \ln \frac{1}{1 - \theta}$$

$$\theta = \frac{1}{2} \text{ 时}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_A}$$

n级反应

$$t_\theta = \frac{1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}} \left[\frac{1}{(1-\theta)^{n-1}} - 1 \right]$$

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)k_A C_{A,0}^{n-1}}$$



§ 9.4 速率方程的确定

$$r = kc_A^n$$

或

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \cdots$$

常用的基础数据： $c \sim t$

9.4.1 积分法（尝试法）

(I) 计算法

m 组	{	$c_{A,1}$	t_1	$\ln c_{A,1} \sim t_1$	$k_{A,1}$	
		$c_{A,2}$	t_2	$\ln c_{A,2} \sim t_2$	$k_{A,2}$	
		\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
		$c_{A,m}$	t_m	$\ln c_{A,m} \sim t_m$	$k_{A,m}$	

$$\bar{k}_A = \sum k_{A,i} / m$$

(ii) 作图法

将各级数相应的 $c \sim t$ 数据按动力学关系作图

若： $\ln c \sim t$ 呈直线，则：一级反应

若： $1/c^{n-1} \sim t$ 呈直线，则： n 级反应

(iii) 优缺点

- ◆ 选准级数时，线性关系好且可直接得 k 值；
- ◆ 选不准时，需反复尝试。数据范围较小时，不同级数间难以区分

9.4.2 微分法

(I) 速率方程为:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

[方法一] $c \sim t$ 数据

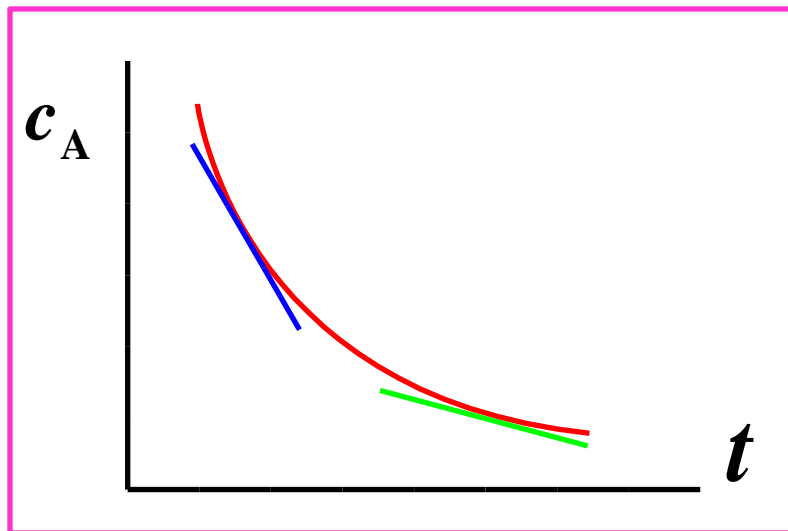
$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \ln k_A + n \ln c_A$$

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

直线

斜率 = n 截距 = $\ln k_A$ 求 $-\frac{dc_A}{dt}$ 的方法

(i) 切线法

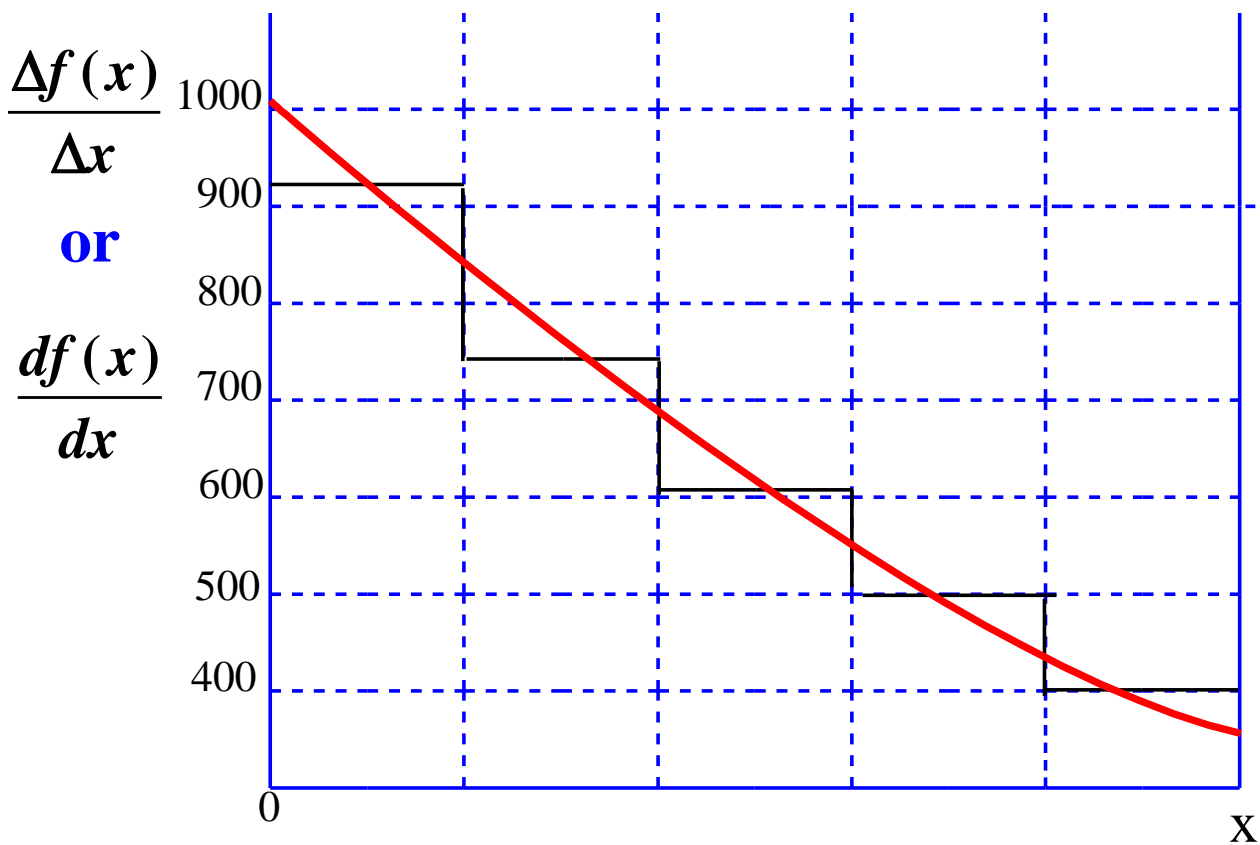


(ii) 等面积微分法

$x[t]$	$f(x)[c]$	$\Delta f(x)/\Delta x$	$df(x)/dx$	真实 $df(x)/dx$
0	0	910	1010	1000
0.2	182		805	818
0.4	330	740	670	670
0.6	451	605	550	548
0.8	551	500	450	449
1.0	631	400	360	368



§ 9.4 速率方程的确定



所得曲线上对应的点即得 $\frac{df(x)}{dx}$



[方法二] 初始浓度法

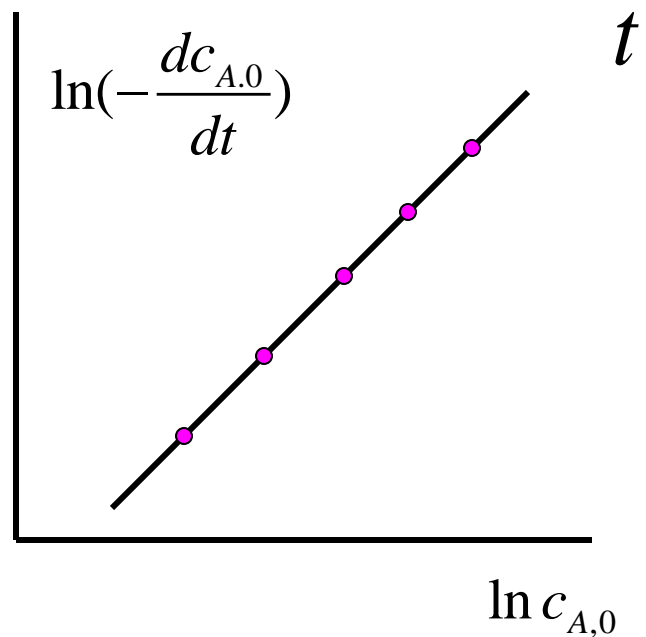
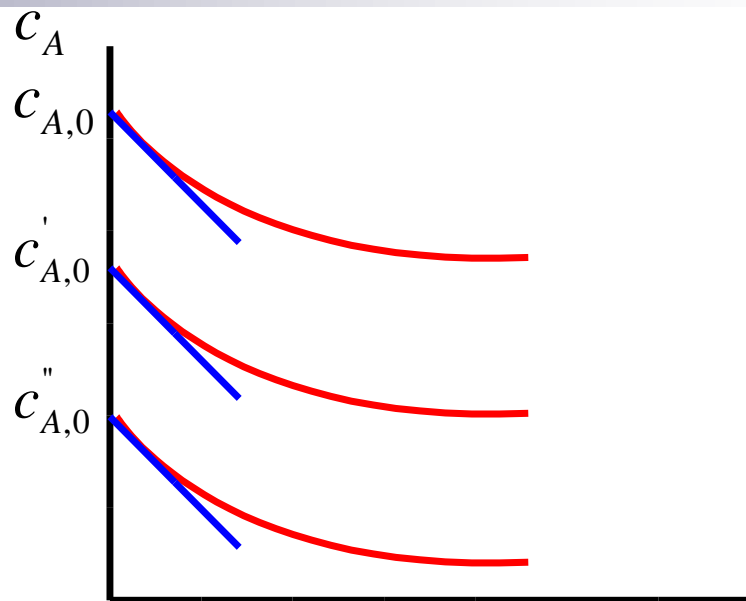
$$r_{A,0} = -\frac{dc_{A,0}}{dt} = k_A c_{A,0}^n$$

$$\ln\left(-\frac{dc_{A,0}}{dt}\right) = \ln k_A + n \ln c_{A,0}$$

取初始浓度时的斜率确定 $r_{A,0}$

$$\ln\left(-\frac{dc_{A,0}}{dt}\right) \sim \ln c_{A,0}$$

直线 $\left\{ \begin{array}{l} \text{斜率} = n \\ \text{截距} = \ln k_A \end{array} \right.$



(II) 速率方程为:
$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln c_A + \beta \ln c_B + \gamma \ln c_C$$

两次实验: 先求 α , 固定 $c_{B,0}$ 和 $c_{C,0}$

$$\ln r'_{A,0} = \ln k_A + \alpha \ln c'_{A,0} + \beta \ln c_{B,0} + \gamma \ln c_{C,0}$$

$$\ln r''_{A,0} = \ln k_A + \alpha \ln c''_{A,0} + \beta \ln c_{B,0} + \gamma \ln c_{C,0}$$

两式相减:

$$\alpha = \frac{\ln(r''_{A,0} / r'_{A,0})}{\ln(c''_{A,0} / c'_{A,0})}$$

同理得 β, γ



9.4.3 半衰期法

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

$$n = 1 \text{ 时 } t_{1/2} = 0.693 / k_A$$

$$n \neq 1 \text{ 时 } t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}} = \frac{B}{c_{A,0}^{n-1}}$$

两次实验:

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \left(\frac{c''_{A,0}}{c'_{A,0}}\right)^{n-1} \quad n = 1 + \frac{\ln(t'_{1/2} / t''_{1/2})}{\ln(c''_{A,0} / c'_{A,0})}$$

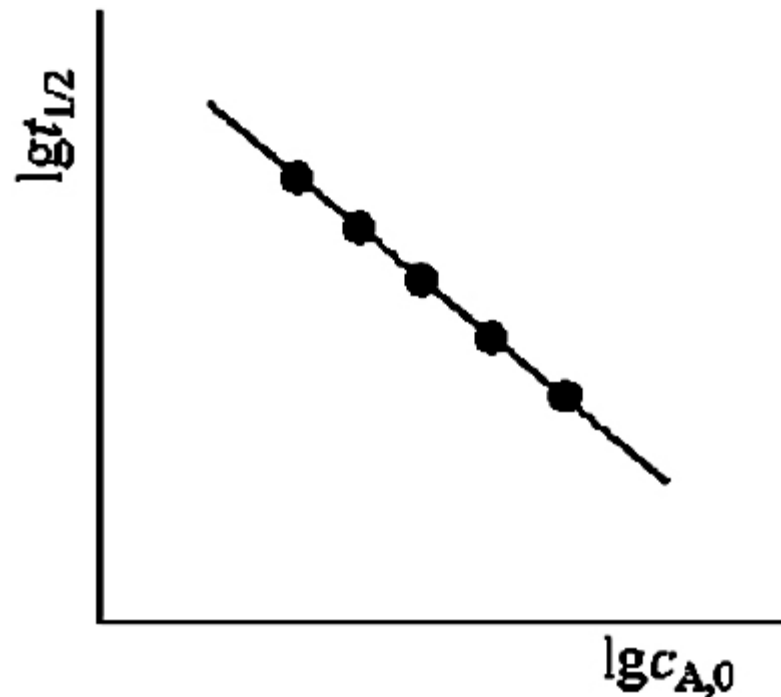
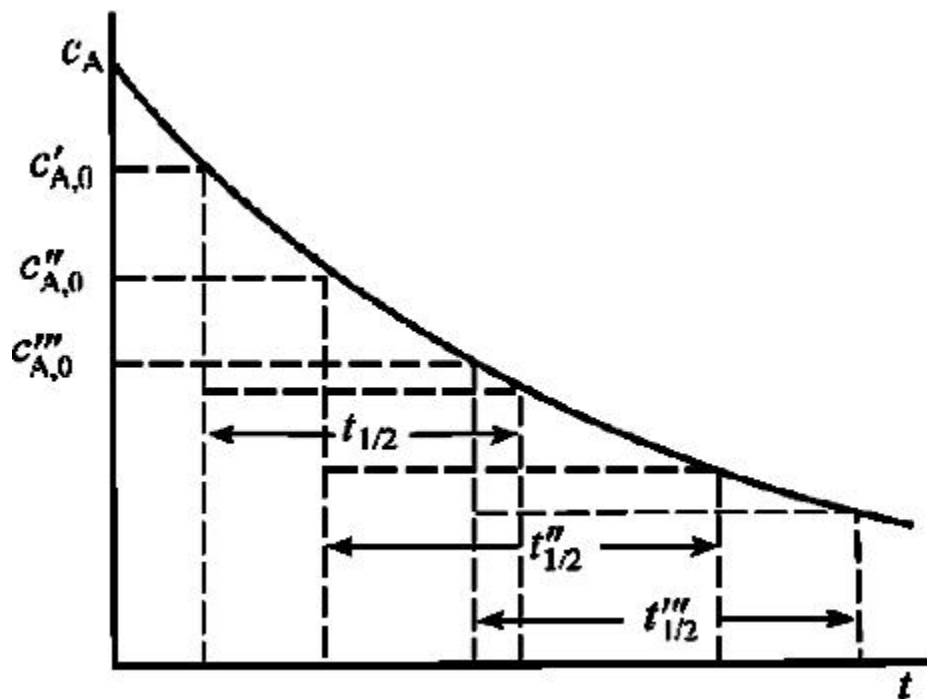
多次实验:

$$\ln t_{1/2} = \ln B + (1-n) \ln c_{A,0}$$

$$\ln t_{1/2} \sim \ln c_{A,0} \text{ 直线, 斜率} = 1 - n$$



§ 9.4 速率方程的确定



分数寿期:
$$t_{\theta} = \frac{1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}} \left(\frac{1}{(1-\theta)^{n-1}} - 1 \right)$$

 ($n \neq 1$)

$$n = 1 + \frac{\ln(t'_{\theta} / t''_{\theta})}{\ln(c''_{A,0} / c'_{A,0})}$$

9.4.4 孤立法

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \cdots$$

实验方法

$$c_{B,0}, c_{C,0} \cdots \gg c_{A,0} \quad r_A = k'_A c_A^\alpha \quad \text{求 } \alpha$$

$$\text{其中: } k'_A = k_A c_B^\beta c_C^\gamma \cdots \approx k_A c_{B,0}^\beta c_{C,0}^\gamma \cdots$$

$$\text{同理: } c_{A,0}, c_{C,0} \cdots \gg c_{B,0} \quad \text{求 } \beta$$

$$c_{A,0}, c_{B,0} \cdots \gg c_{C,0} \quad \text{求 } \gamma$$

对低浓度物质:

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha-1)k'_A c_{A,0}^{\alpha-1}} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha-1)k_A c_{B,0}^\beta c_{C,0}^\gamma \cdots c_{A,0}^{\alpha-1}}$$

§ 9.5 温度对速率常数的影响

9.5.1 *Van't Hoff* 规则 (1884)

$$k_{T+10} / k_T \approx 2 \sim 4$$

9.5.2 Arrhenius定理 (1889)

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

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

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

◆ $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 直线

◆ A 、 E_a 由反应特性决定，与 T 无关；

($E_a \gg RT$ 时，近似认为 E_a 与 T 无关)



9.5.3 总包反应速率对反应温度的依赖关系

(I) Arrhenius型反应

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{I、II})$$

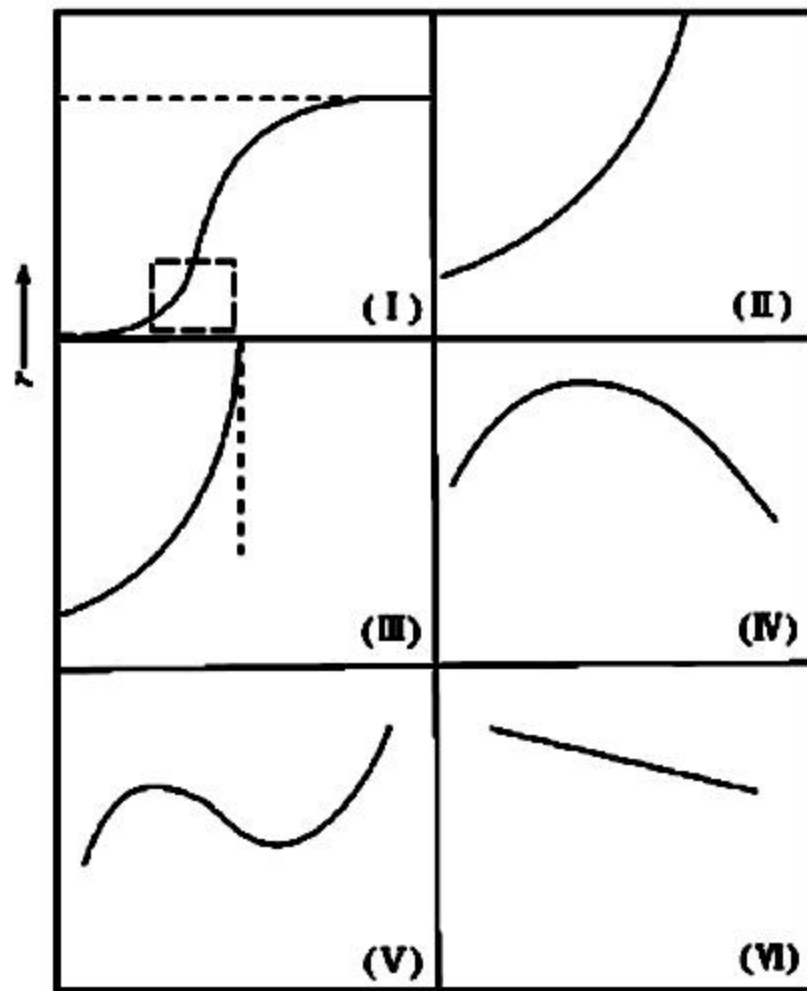
(II) 反Arrhenius型反应

有爆炸极限的反应: III

酶催化反应: IV

煤的燃烧反应: V

NO的氧化反应: VI



$r-T$ 关系图

9.5.4 Arrhenius 活化能 E_a

(I) 定义及其物理意义

定义

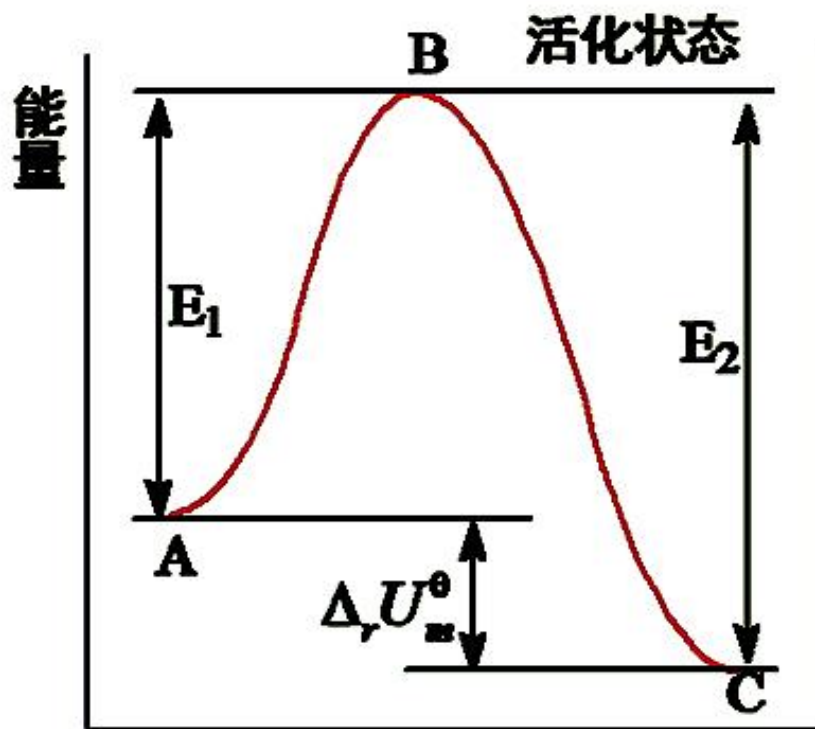
$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \equiv -R \frac{d \ln k}{d(1/T)}$$

微分活化能
Arrhenius活化能
活化能

物理意义：
普通分子变为活化分子
所需的最小能量

E_1 -正向反应活化能

E_2 -逆向反应活化能



§ 9.5 温度对速率常数的影响

等容方程:
$$\frac{d \ln K_C^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\theta}{RT^2} \quad K_C = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

k_1 正向反应速率常数

k_{-1} 逆向反应速率常数

\overline{E}_C 产物分子平均能量

\overline{E}_A 反应物分子平均能量

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\theta}{RT^2} = \frac{\overline{E}_C}{RT^2} - \frac{\overline{E}_A}{RT^2}$$

$$\therefore \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

$$\therefore \Delta_r U_m^\theta = \overline{E}_C - \overline{E}_A = E_1 - E_2$$

$$\therefore \overline{E}_A + E_1 = \overline{E}_C + E_2$$



$$\therefore \overline{E_A} + E_1 = \overline{E_C} + E_2 = \text{活化物B的能量}$$

$$E_1 = \text{活化物B的能量} - \overline{E_A}$$

$$E_2 = \text{活化物B的能量} - \overline{E_C}$$

统计力学解释

1 mol活化分子的平均能量与1 mol普通分子的平均能量之差就是活化能。



(II) 活化能对反应速率的影响

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$E_a = 40 \sim 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 一般反应

$E_a < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 快反应

$E_a = 60 \sim 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 多数反应

$E_a > 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 反应慢到难以观测

室温下 E_a 每增加 4 kJ mol^{-1} , k 值降低 80%

若 E_a 降低 4 kJ mol^{-1} , 则 k 为原来的 5 倍

若 E_a 降低 8 kJ mol^{-1} , 则 k 为原来的 25 倍



温度变化对 k 的影响与 E_a 的数值有很大关系

设有两个不同的反应：

反应1: k_1 E_1 反应2: k_2 E_2

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-E_1/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}} = \frac{A_1}{A_2} e^{(E_2-E_1)/RT} \approx e^{(E_2-E_1)/RT}$$

$$(A_1 \approx A_2)$$

$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$$

$E_1 > E_2, \frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} > 0, T \uparrow, \frac{k_1}{k_2} \uparrow, k_1 \text{增加值} > k_2 \text{增加值}$

$E_1 < E_2, \frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} < 0, T \uparrow, \frac{k_1}{k_2} \downarrow, k_1 \text{增加值} < k_2 \text{增加值}$

活化能高的反应比活化能低的反应对温度变化敏感



温度对竞争反应速率影响的一般规则：

高温有利于 E_a 较大的反应，低温有利于 E_a 较小的反应

例1：若已知 A, n, E_a ，欲使反应在 t 时刻的转化率为 x ，
求： $T = ?$

解题方法：

$$n = 1 \quad \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_A t = A e^{-E_a/RT} \cdot t$$

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right] = k_A t = A e^{-E_a/RT} \cdot t$$

(III) Arrhenius活化能的求算

(i) 由 $k \sim t$ 实验数据

◆ 作图法 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C$

$\ln k \sim \frac{1}{T}$ 直线 斜率 $m = -\frac{E_a}{R}$

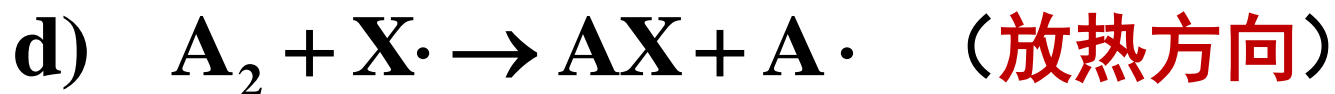
◆ 积分法 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

 E_a 为常数时

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



(ii) 基元反应活化能的估算 (经验规则)



$$\text{放热方向: } E_a \approx 5.5\% (\varepsilon_{\text{AA}})$$

$$\text{吸热方向: } E'_a \approx E_a + |\Delta H|$$

$$\text{反应热: } \Delta H = \sum(\text{反应物键能}) - \sum(\text{生成物键能})$$

例2: 已知 E_a , n , $c_{A,0}$, T_1 , t_1 , c_A , 求 T_2 下达到相同转化率的 t_2 ?

解: $-\frac{dc_A}{dt} = |v_A| k_i c_A^n$

$$T_1: -\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{t_1} |v_A| k_1 dt$$

$$T_2: -\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{t_2} |v_A| k_2 dt$$



$$\int_0^{t_1} |v_A| k_1 dt = \int_0^{t_2} |v_A| k_2 dt \quad \text{得: } k_1 t_1 = k_2 t_2$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} \quad \ln \frac{t_1}{t_2} = \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



§ 9.6 典型的复合反应

- ◆ 对峙反应（对行反应）
- ◆ 平行反应
- ◆ 连串反应

反应独立共存原理

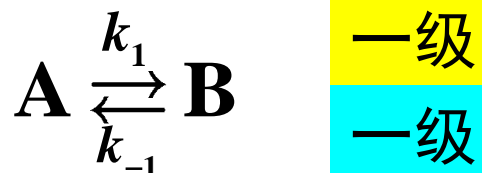
基元反应的**速率常数**和服从的**基本动力学规律**，不因其他基元反应的存在与否而有所改变。

或：基元反应的**速率常数**、**指前因子**、**活化能**不因其它组员或基元反应的存在与否而有所改变。

9.6.1 对峙反应（对行反应）

例：光气的合成与分解、异构化、分子内重排反应

(I) 速率方程



一级

一级

 $t = 0$

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

 $t = t$

$$c_A \quad c_B = c_{A,0} - c_A$$

平衡：

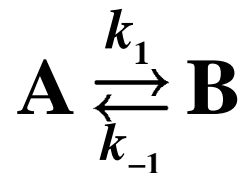
$$c_{A,e} \quad c_{B,e} = c_{A,0} - c_{A,e}$$

根据独立共存原理

$$\frac{dc_B}{dt} = \sum_i \nu_{B,i} r_i$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\sum_i \nu_{A,i} r_i$$

在某一时刻 t



正向反应速率: $r_+ = k_1 c_A$

逆向反应速率: $r_- = k_{-1} c_B$

反应物A的净消耗速率:

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 c_A - k_{-1} (c_{A,0} - c_A) \\ &= (k_1 + k_{-1}) c_A - k_{-1} c_{A,0} \end{aligned} \quad (1)$$

产物B的生成速率:

产物B的消耗速率:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A + k_{-1} c_B$$

§ 9.6 典型的复合反应

平衡时: $r_{+,e} = r_{-,e}$

$$k_1 c_{A,e} = k_{-1} c_{B,e} = k_{-1} (c_{A,0} - c_{A,e}) \quad (2)$$

$$\frac{c_{B,e}}{c_{A,e}} = \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_{A,e}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_C \quad (3)$$

由(2)得: $k_{-1} c_{A,0} = (k_1 + k_{-1}) c_{A,e}$ 代入(1)得:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(c_A - c_{A,e})}{dt} = (k_1 + k_{-1}) c_A - (k_1 + k_{-1}) c_{A,e}$$

$$-\frac{d(c_A - c_{A,e})}{dt} = (k_1 + k_{-1})(c_A - c_{A,e}) \quad (4)$$



(II) 动力学方程

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{d(c_A - c_{A,e})}{c_A - c_{A,e}} = \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_C}\right)t$$

$\ln(c_A - c_{A,e}) \sim t$ 直线

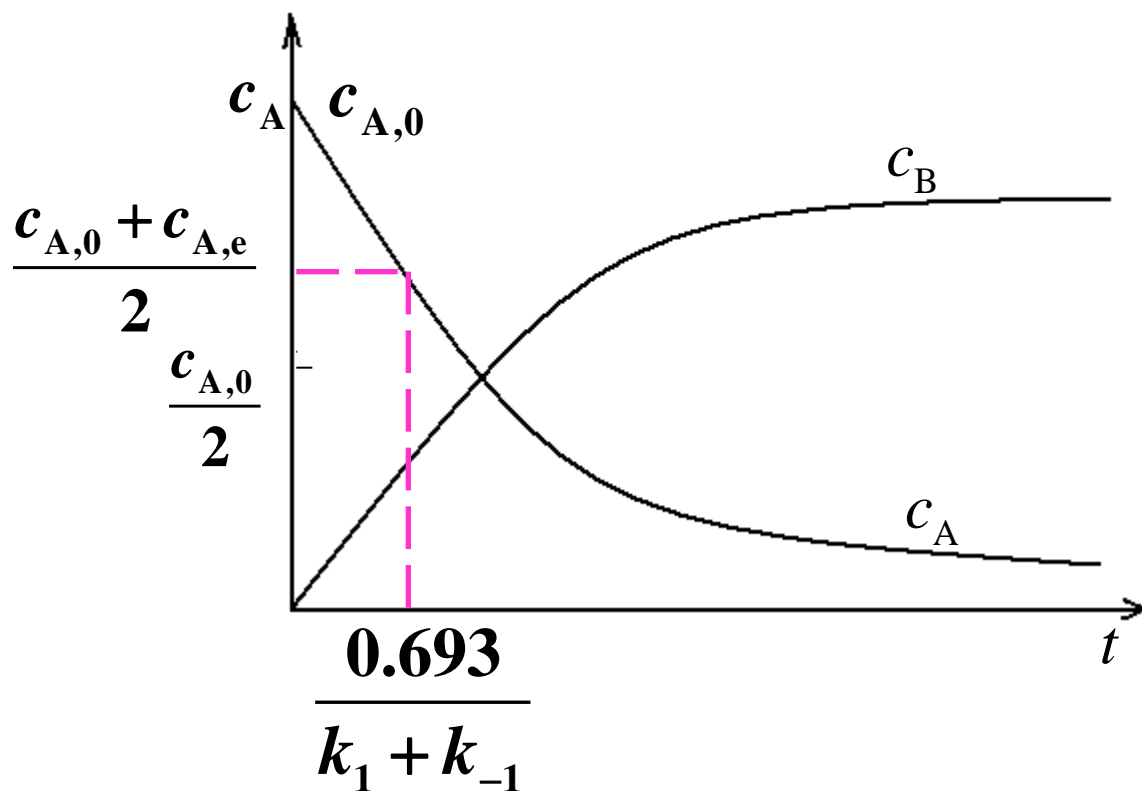
$$\left. \begin{array}{l} \text{斜率} = -(k_1 + k_{-1}) \\ \frac{k_1}{k_{-1}} = K_C \end{array} \right\} \rightarrow k_1, k_{-1}$$



(III) $c-t$ 动力学曲线

特点:

经足够长时间, 反应物和产物分别趋于各自的平衡浓度



(IV) 半衰期

$$c_A = \frac{1}{2}(c_{A,0} - c_{A,e}) + c_{A,e}$$

$$= \frac{1}{2}(c_{A,0} + c_{A,e})$$

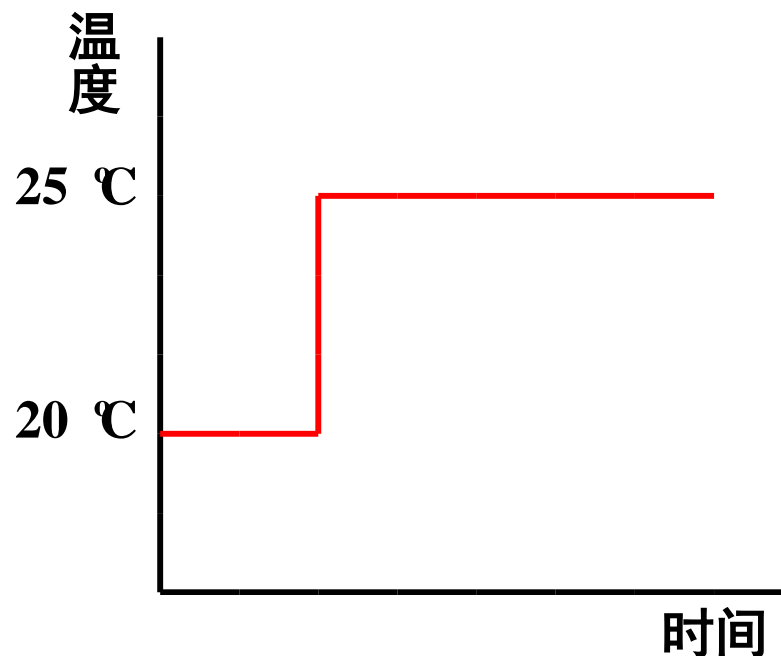
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1 + k_{-1}}$$

(V) 弛豫法测快速对峙反应的速率常数(T-Jump)

基本原理

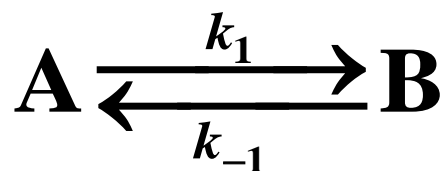
对一平衡体系给一快速 ($1\mu\text{s}$) 微扰, 破坏平衡, 其趋于一新平衡。

趋于新平衡的过程称为弛豫过程。



从达到新平衡所需的时间, 可获得动力学信息

例: 用弛豫法测定一级对峙反应的 k_1, k_{-1}



T 时, 平衡为	$t = 0$	$c_{A,0} - x_e$	x_e
给予 ΔT 微扰	$t = t$	$c_{A,0} - x$	x
$T + \Delta T$ 时达新平衡	$t = \text{平衡}$	$c_{A,0} - x_e'$	x_e'

弛豫过程的速率方程:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 (c_{A,0} - x) - k_{-1} x$$

令: $\Delta = x_e' - x$, $x = x_e' - \Delta$ Δ - 弛豫偏差值

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d\Delta}{dt} = \underbrace{k_1 (c_{A,0} - x_e')}_{r_{+,e}} - \underbrace{k_{-1} x_e'}_{r_{-,e}} + (k_1 + k_{-1})\Delta$$



$$-\frac{d\Delta}{dt} = (k_1 + k_{-1})\Delta \quad (1)$$

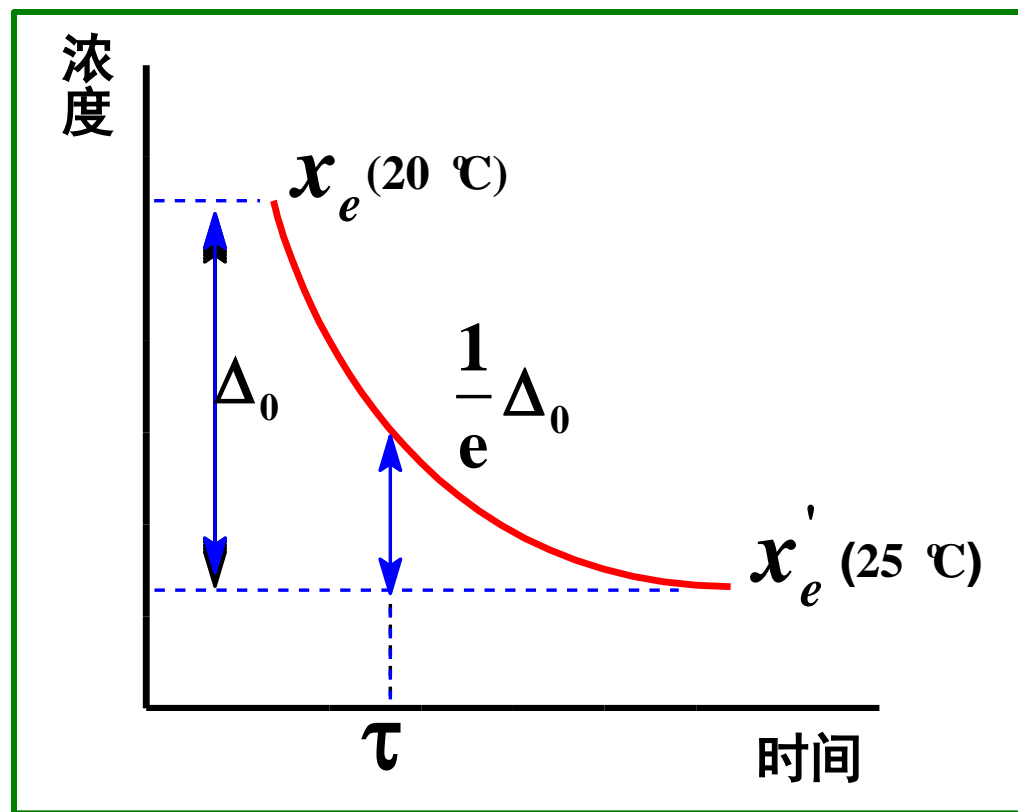
$t = 0$ 时, 对新平衡偏离最大: $\Delta_0 = x_e' - x_e$

$$-\int_{\Delta_0}^{\Delta} \frac{d\Delta}{\Delta} = \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\ln \frac{\Delta_0}{\Delta} = (k_1 + k_{-1})t \quad (2)$$

弛豫时间 τ :

弛豫偏离值 Δ 降到最大偏离值 Δ_0 的 $1/e$ 时所需时间。



§ 9.6 典型的复合反应

$$\Delta = \Delta_0 / e \text{ 时, } t = \tau$$

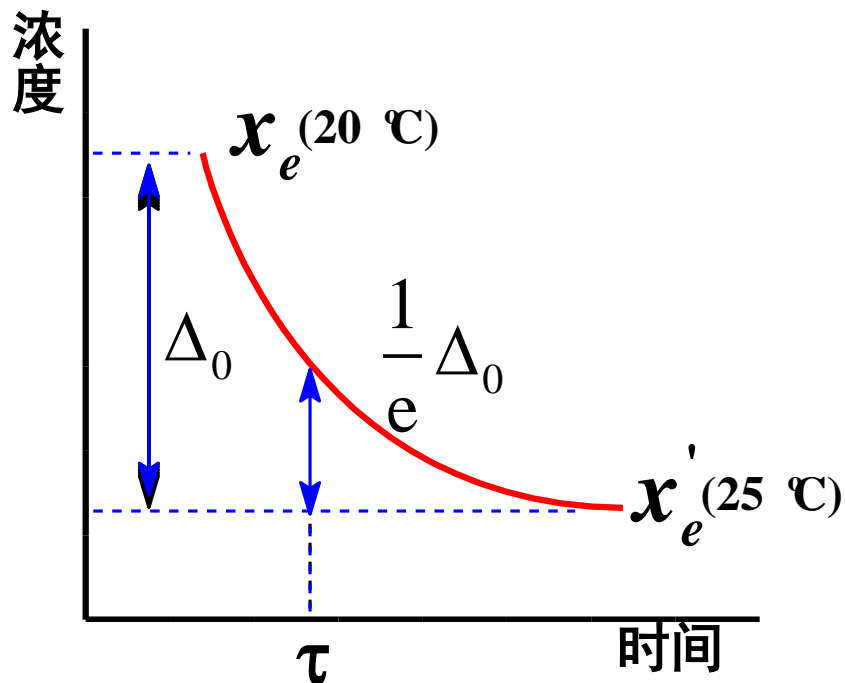
$$\ln \frac{\Delta_0}{\Delta_0 / e} = (k_1 + k_{-1})\tau$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \quad (3)$$

(3) 代入(2)

$$\Delta = \Delta_0 e^{-t/\tau}$$

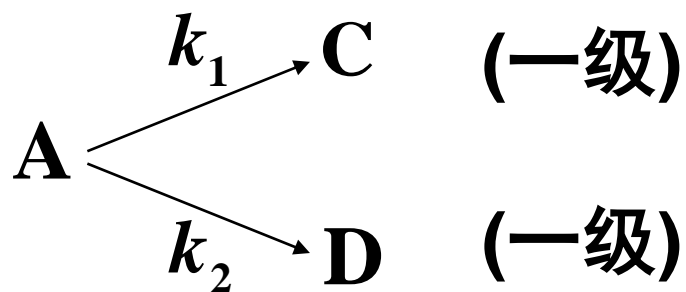
实验可测出
 $\Delta \sim t$ 数据 $\rightarrow \tau$ 值



$$\left. \begin{aligned} \tau &= \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \\ K_C &= \frac{k_1}{k_{-1}} \end{aligned} \right\} \rightarrow k_1, k_{-1}$$

9.6.2 平行反应

例：苯酚硝化反应



(I) 速率方程

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A$$

(II) 动力学方程

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -(k_1 + k_2)t$$

 $\ln c_A \sim t$ 直线

$$c_A = c_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

斜率 = $-(k_1 + k_2)$ 

(III) 一级平行反应的特征

(i) 表观速率常数

一级总包平行反应

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A = k_{\text{obs}} c_A$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2$$

k_{obs} 称为表观速率常数

通式：

$$k_{\text{obs}} = \sum_B k_B$$

$B = 1, 2, 3, \dots$



(ii) 表观活化能

$$\begin{aligned}
 E_{a,\text{obs}} &= RT^2 \frac{d \ln k_{\text{obs}}}{dT} = -R \frac{d \ln \sum k_B}{d(1/T)} = -\frac{R}{\sum k_B} \frac{d \sum k_B}{d(1/T)} \\
 &= -\frac{R}{\sum k_B} \left(\sum \frac{dk_B}{d(1/T)} \right) = -\frac{R}{\sum k_B} \left(\sum k_B \frac{dk_B / k_B}{d(1/T)} \right) \\
 &= \frac{1}{\sum k_B} \sum \left[k_B \left(-R \frac{d \ln k_B}{d(1/T)} \right) \right] = \frac{\sum k_B E_{a,B}}{\sum k_B}
 \end{aligned}$$

$$E_{a,\text{obs}} = \frac{\sum k_B E_{a,B}}{\sum k_B}$$

$$\text{例: } E_{a,\text{obs}} = \frac{k_1 E_{a,1} + k_2 E_{a,2}}{k_1 + k_2}$$



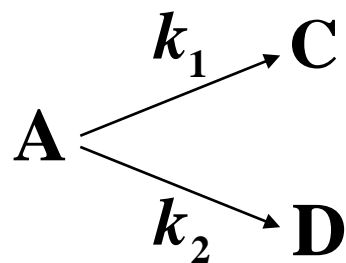
§ 9.6 典型的复合反应

$$(iii) \frac{c_C}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_{A,0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$c_C = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$c_D = \frac{k_2 c_{A,0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$



$$\frac{c_C}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$$

实验测得: $\frac{c_C}{c_D}$, 可求得 $\frac{k_1}{k_2}$

$\ln c_A \sim t$ 直线 斜率 = $-(k_1 + k_2)$

(IV) 控制反应条件，提高主反应产率

主要产物为 C

$$\frac{c_C}{c_D} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-E_1/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}} \approx e^{-(E_1 - E_2)/RT}$$

若 $A_1 \approx A_2$ $E_1 > E_2$ 提高 c_C / c_D 的两种方法：

◆ 提高温度：
$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$$

◆ 催化剂：降低主反应活化能或提高副反应活化能

9.6.3 连串反应



一级连串反应

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

$$t = t \text{ 时} \quad c_A \quad c_B \quad c_C$$

(I) 速率方程和动力学方程

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} \ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -k_1 t \\ c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t} \end{cases}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} - k_2 c_B$$



$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} \quad \text{一阶常微分方程}$$

$$\text{解得: } c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B = \frac{k_2 k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_A + c_B + c_C = c_{A,0}$$

$$c_C = c_{A,0} - c_A - c_B = c_{A,0} \left(1 - \frac{(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \right)$$



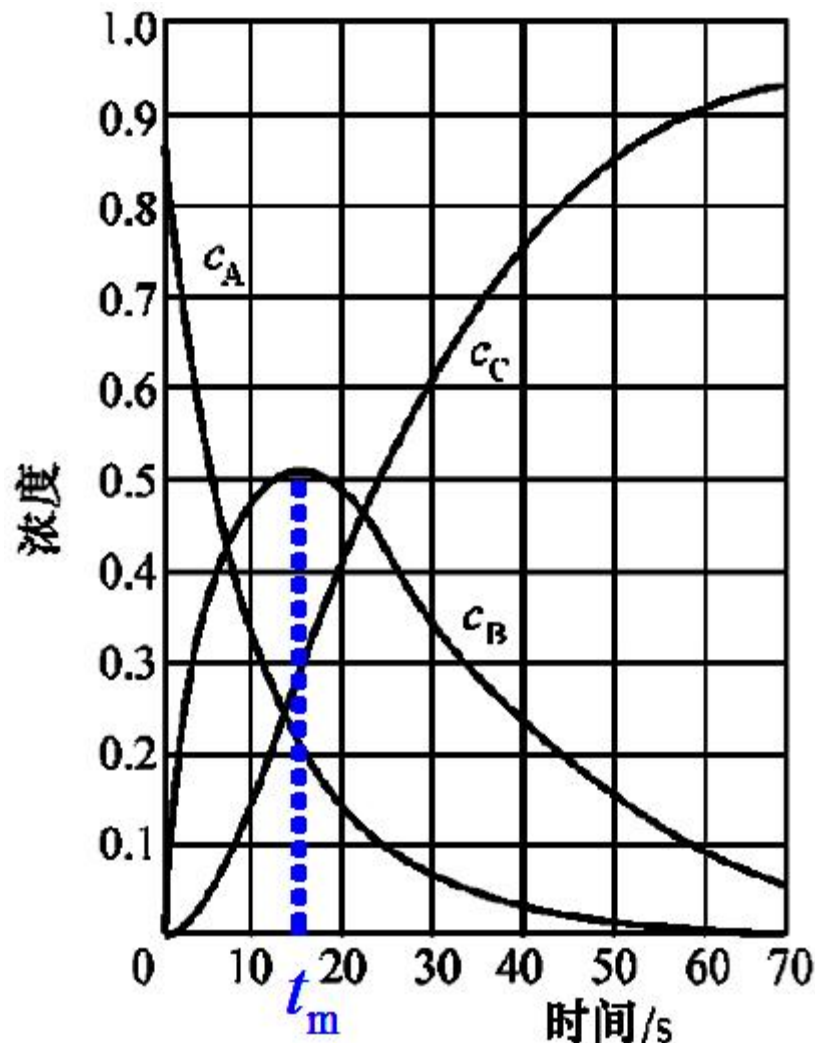
(II) 特征

(i) c_B 有极大值中间产物的最佳时间: t_m

$$\begin{cases} c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ \frac{dc_B}{dt} = 0 \end{cases}$$

$$t_m = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2}$$

$$c_{B,m} = c_{A,0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$



$$k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}, \quad k_2 = 0.05 \text{ s}^{-1}$$



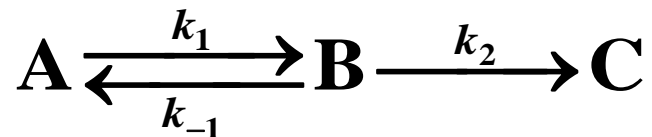
(ii) 连串反应的总速率常数

反应最慢的步骤：

速控步 (Rate controlling process, 简称 r.c.p)



9.6.4 一般的复合反应



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

$$t = t \quad c_{\text{A}} \quad c_{\text{B}} \quad c_{\text{C}}$$

$$r_{\text{A}} = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = k_1 c_{\text{A}} - k_{-1} c_{\text{B}}$$

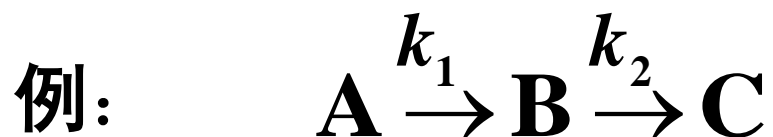
$$r_{\text{B}} = \frac{dc_{\text{B}}}{dt} = k_1 c_{\text{A}} - k_{-1} c_{\text{B}} - k_2 c_{\text{B}}$$

$$r_{\text{C}} = \frac{dc_{\text{C}}}{dt} = k_2 c_{\text{B}}$$

求解可得：
 $c_{\text{A}}, c_{\text{B}}, c_{\text{C}}$

§ 9.7 复合反应的近似处理方法

(I) 选取控制步骤法



求解可得:
$$c_{\text{A}} = c_{\text{A},0} e^{-k_1 t}$$

$$c_{\text{B}} = \frac{k_1 c_{\text{A},0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

解微分方程得 c_{C} 的精确解:

$$c_{\text{C}} = c_{\text{A},0} \left(1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right)$$

当 $k_1 \ll k_2$ 时, 得:

$$c_C = c_{A,0}(1 - e^{-k_1 t})$$

或 $k_1 \ll k_2$ 时, $c_B \approx 0$

$$c_C = c_{A,0} - c_A - c_B \approx c_{A,0} - c_A = c_{A,0}(1 - e^{-k_1 t})$$

控制步骤法 $k_1 \ll k_2$

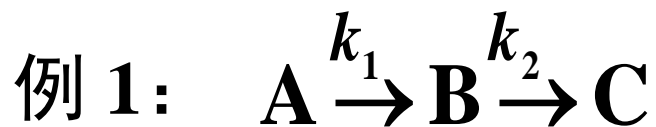
$$\therefore \frac{dc_C}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t}$$

$$\int_0^{c_C} dc_C = \int_0^t k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} dt \quad \rightarrow \quad c_C = c_{A,0}(1 - e^{-k_1 t})$$

(II) 稳态近似法

若**B**为活泼中间物，必有： $k_1 \ll k_2$

$$\frac{dc_B}{dt} \approx 0$$



若： $k_1 \ll k_2$ 则： $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = 0$

$$\therefore c_B = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) c_A$$

总包反应速率： $r = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$



$$r = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right) c_A = k_1 c_A$$

$$= -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t}$$

动力学方程 $\int_0^{c_C} dc_C = \int_0^t k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} dt$

$$c_C = c_{A,0} (1 - e^{-k_1 t})$$

稳态近似法、精确求解、控制步骤法的结果相同



$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B = 0$$

$$\therefore c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2}$$

总包反应速率: $\underline{r} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B = \frac{k_2 k_1 c_A}{k_{-1} + k_2} = \underline{k_{\text{obs}} c_A}$

$$\underline{r} = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 c_A - k_{-1} \left(\frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2} \right)$$

$$= \left(k_1 - \frac{k_{-1} k_1}{k_{-1} + k_2} \right) c_A = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_A = \underline{k_{\text{obs}} c_A}$$



$$\text{即: } -\frac{dc_A}{dt} = k_{\text{obs}} c_A$$

用不同的组员表达反应速率时，结果相同

$$\text{表观速率常数: } k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

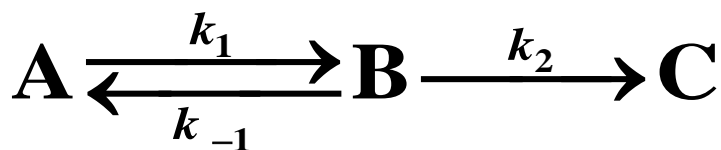
表观活化能:

$$\begin{aligned} E_{\text{a,obs}} &= -R \frac{d \ln k_{\text{obs}}}{d(1/T)} \\ &= -R \frac{d \ln k_1}{d(1/T)} - R \frac{d \ln k_2}{d(1/T)} + R \frac{d \ln(k_{-1} + k_2)}{d(1/T)} \end{aligned}$$

$$E_{\text{a,obs}} = E_1 + E_2 - \frac{k_{-1} E_{-1} + k_2 E_2}{k_{-1} + k_2}$$



(III) 平衡近似法



第一步为快速平衡

第二步为速控步

平衡近似法的前提条件：

$$k_2 \ll k_1, \quad k_{-1} \gg k_2$$

$$k_1 c_A = k_{-1} c_B \quad c_B = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A = K_c c_A$$

$$r = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A = k_2 K_c c_A = k_{\text{obs}} c_A$$

表观速率常数和表观活化能：

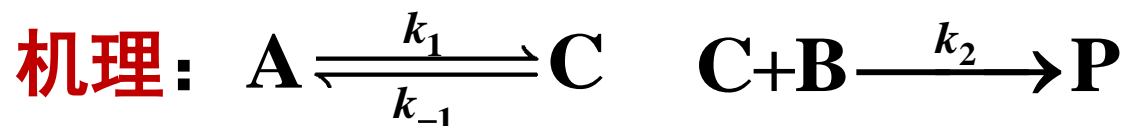
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

$$E_{\text{a,obs}} = E_1 + E_2 - E_{-1}$$



(IV) 三种近似处理方法的比较

例：反应 $A+B \rightarrow P$ 的机理如下



$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_B c_C$$

若： $k_{-1} + k_2 c_B \gg k_1$ ，则可对C用稳态近似：

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_C - k_2 c_B c_C = 0 \quad c_C = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_B}$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_B c_C = \frac{k_1 k_2 c_A c_B}{k_{-1} + k_2 c_B}$$



若： $k_{-1} + k_2 c_B \gg k_1$ 且 $k_{-1} \ll k_2 c_B$

则： $A \rightarrow C$ 是速控步

速率方程为：
$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A$$

若： $k_1 \gg k_2 c_B$ 及 $k_{-1} \gg k_1$ ，可用平衡近似法：

$$k_1 c_A = k_{-1} c_C \quad c_C = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A = K c_A$$

速率方程为：
$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_B$$

§ 9.8 链反应

定
义

反应一经引发，便能相继发生一系列的连续反应，使反应自动发展下去——链反应。

9.8.1 链反应的特征

(I) 链载体

活性中间体：自由原子和自由基

(II) 链反应步骤

(i) 链的引发

由起始分子生成链载体的过程

引发方法：热解离、光照射、放电和加引发剂



(ii) 链的传递

链载体与分子相互作用的交替过程

(iii) 链的终止

链载体被销毁

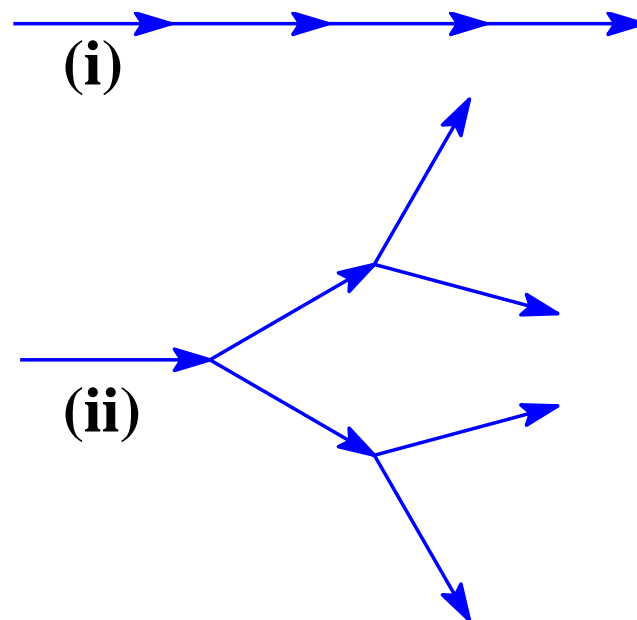
(III) 链反应的分类

(i) 直链反应（单链反应）

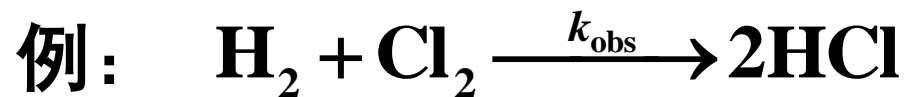
生成与消耗的链载体数目相等

(ii) 支链反应

生成的链载体数目大于消耗的链载体数目



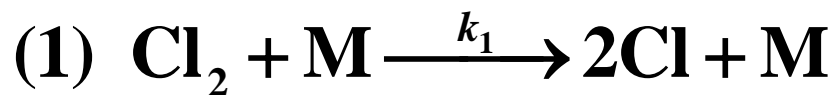
9.8.2 直链反应



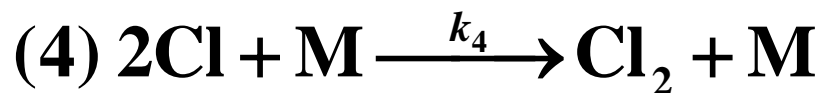
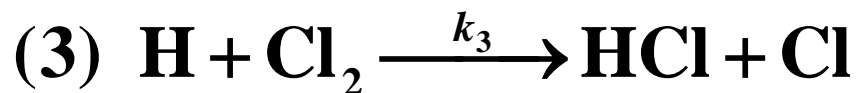
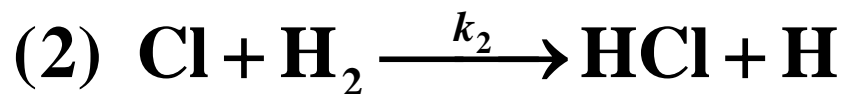
实验速率方程

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

(I) 链反应机理



(链的引发)



(链的传递)

(链的终止)



(II) 速率方程

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

活性中间体

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} &= 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] \\ &\quad + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0 \end{aligned} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0 \end{aligned} \right. \quad (3)$$

$$\text{由(3)得: } k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] \quad (4)$$

$$(4) \text{代入(2)得: } 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] = 2k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}]$$



$$[\text{Cl}] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (5)$$

(4)代入(1)得:
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] \quad (6)$$

(5)代入(6)得:
$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} &= 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2] \\ &= 2k_{\text{obs}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2] \end{aligned}$$

表观速率常数:

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



(III) 表观活化能

将 $k_i = A_i e^{-E_i/RT}$ 代入 $k_{\text{obs}} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}$

$$k_{\text{obs}} = \left[A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2} \right] \exp \left[-\frac{E_2 + (1/2)(E_1 - E_4)}{RT} \right]$$

$$k_{\text{obs}} = A_{\text{obs}} \exp(-E_{\text{a,obs}}/RT)$$

$$A_{\text{obs}} = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2}$$

$$E_{\text{obs}} = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4) = 0.055 \times \varepsilon_{\text{H-H}} + \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{Cl-Cl}} + 0)$$

$$\approx 145.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

直接反应: $E_{\text{a}} = 30\% \times (\varepsilon_{\text{H-H}} + \varepsilon_{\text{Cl-Cl}}) = 203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



9.8.3 支链反应

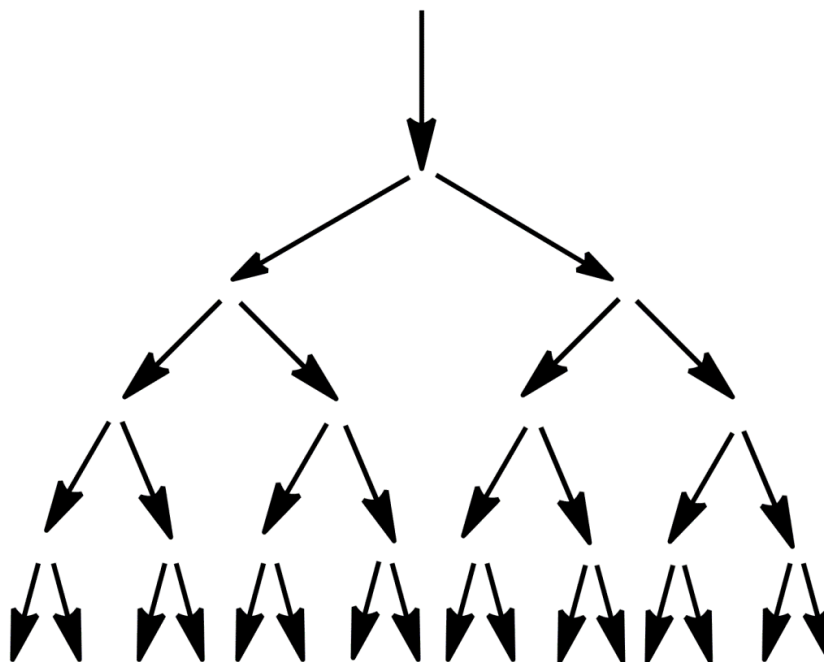
特征：消耗一个链载体的同时，再生两个或更多个链载体——超快速化学反应

例：烃类氧化反应

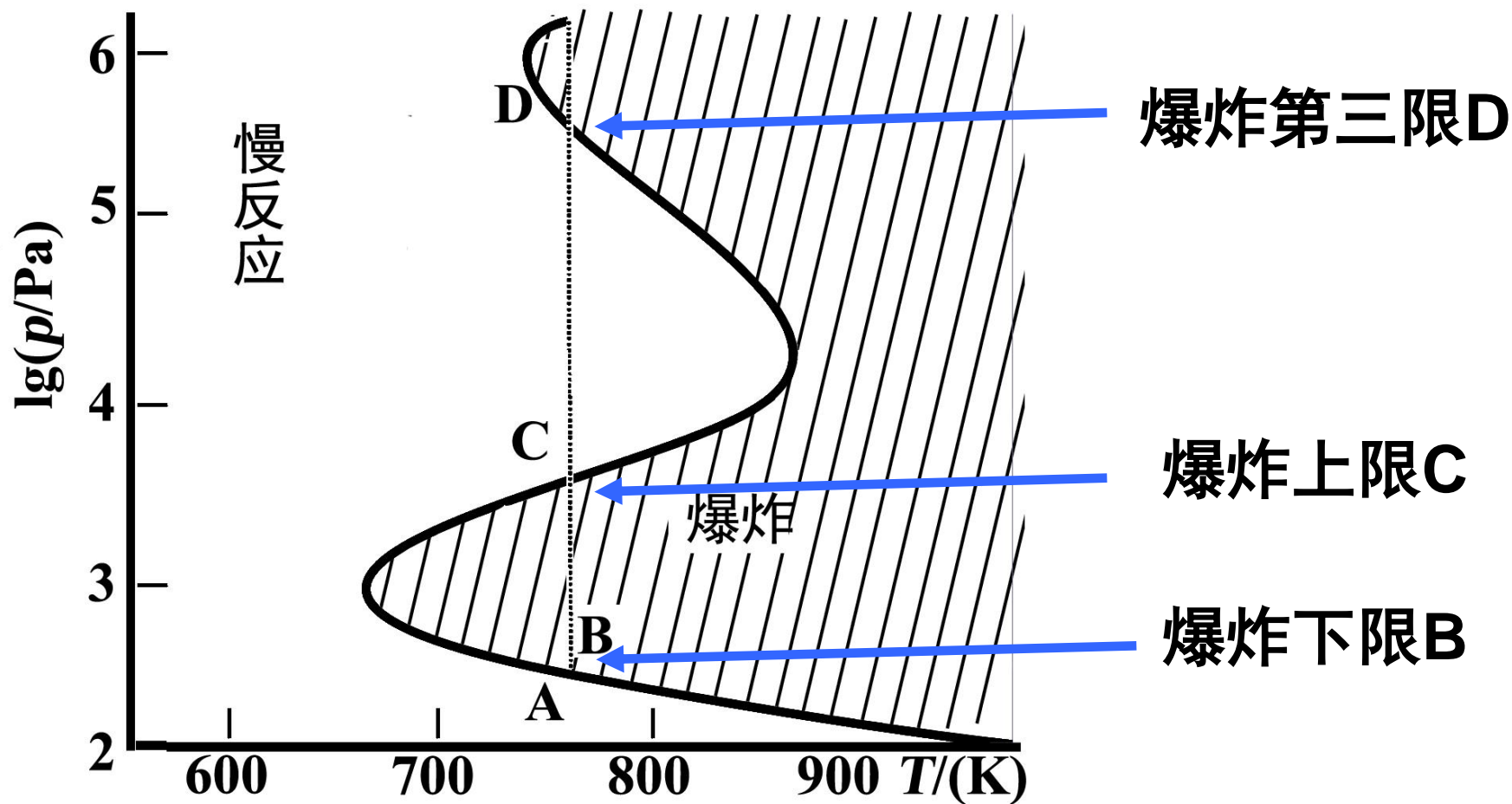
乙烷热分解

氢氧混合反应

爆炸 { 支链反应
热爆炸



例： $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$ （分子比）混合气体的爆炸界限



注意：

氢—氧混合体系中：

4% < H₂的含量 < 94%（体积分数），可爆气

空气中：

4.1% < H₂的含量 < 74%（体积分数），可爆气

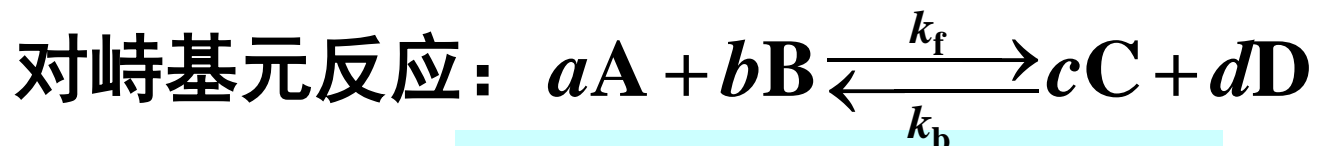


几种物质在空气中的爆炸界限

物质	在空气中的爆炸界限 (体积分数/%)	
	低限	高限
H_2	4.1	74
NH_3	16	27
CO	12.5	74
CH_4	5.3	14
C_2H_6	3.2	12.5
C_3H_8	2.4	9.5
C_4H_{10}	1.9	8.4
C_2H_2	2.5	80
C_6H_6	1.2	9.5
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2.5	13

§ 9.9 速率常数与平衡常数的关系

(I) 基元反应



热力学

$$K_c(\text{热力学}) = \frac{c_{C,\text{eq}}^c c_{D,\text{eq}}^d}{c_{A,\text{eq}}^a c_{B,\text{eq}}^b}$$

动力学

$$r_f = k_f c_A^a c_B^b \quad r_b = k_b c_C^c c_D^d$$

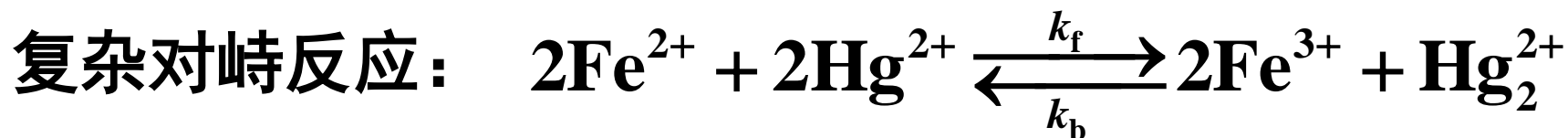
平衡时： $r_{f,e} = r_{b,e}$

$$K_c(\text{动力学}) = \frac{k_f}{k_b} = \frac{c_{C,\text{eq}}^c c_{D,\text{eq}}^d}{c_{A,\text{eq}}^a c_{B,\text{eq}}^b}$$

$$\therefore K_c(\text{热力学}) = K_c(\text{动力学})$$



(II) 复合反应



热力学
$$K_c(\text{热力学}) = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}}^2}$$

动力学
$$r_f = k_f [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}], \quad r_b = k_b [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{\frac{1}{2}}$$

$$K_c(\text{动力学}) = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}}^{\frac{1}{2}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

∴ $K_c(\text{热力学}) \neq K_c(\text{动力学})$

§ 9.10 反应机理的确定

(I) 经典方法

(i) 测定 n_i 、 k → 速率方程, T 的影响

(ii) 确定反应机理

(前人工作、速率因素、能量因素、结构因素)

(iii) 由机理推导速率方程

(质量作用定律、近似处理方法)

(iv) 比较、确定机理的可靠性

(实验数据、直线化、最佳化)

(v) 设计实验验证

(例如: 同位素示踪原子、检测中间体)



(II) 由速率方程推测反应机理的经验规则

(i) r.c.p (速控步) 反应物的总组成和总价数的确定

若速率方程为：
$$r = k \prod_B [R_B^{Z_B}]^{n_B}$$

R_B —— 体系中稳定组分 B

Z_B —— 稳定组分 B 的价数

总组成： $\sum n_B R_B$ r.c.p 反应物中每一种原子的总数目

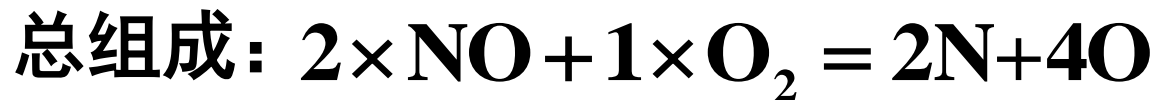
总价数： $\sum n_B z_B$ r.c.p 反应物所带的总价数



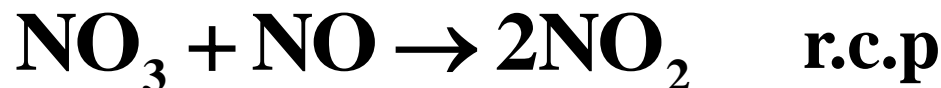
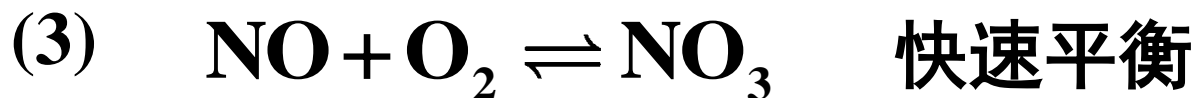
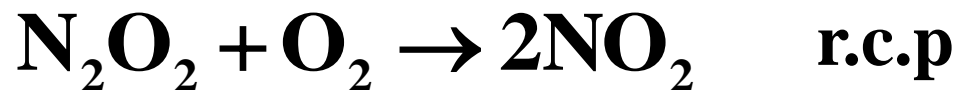
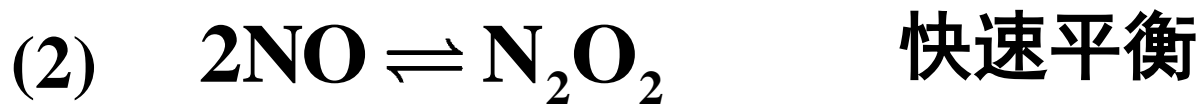
§ 9.10 反应机理的确定



$$r(\text{实验}) = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

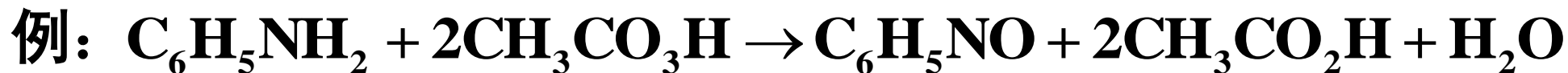


总价数： $2 \times 0 + 1 \times 0 = 0$



(ii) 总包反应计量系数与反应级数的关系

a. 若 $n_B < |\nu_B|$ 在速控步后面必有该反应物参加的快速反应存在；



(A)

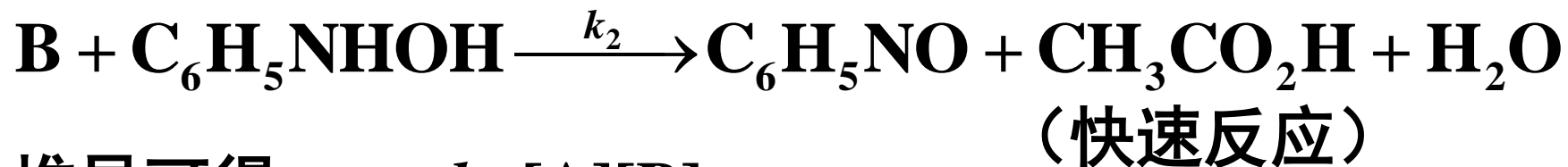
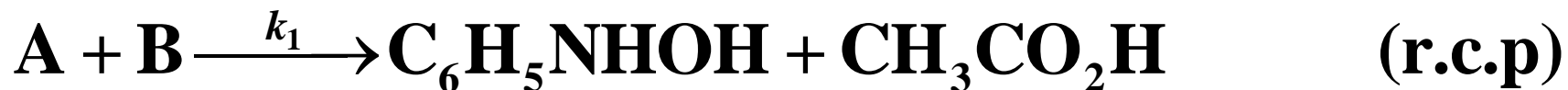
(B)

$$r(\text{实验}) = k [\text{A}][\text{B}]$$

$$\text{总组成: } \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mathbf{R}_{\text{B}} = \text{A} + \text{B}$$

$$\text{总价数: } \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} z_{\text{B}} = 0$$

可能的反应机理



推导可得: $r = k_1 [A][B]$

b. 若 $\nu_B = 0$, 而 $n_B \neq 0$, 则 B 为催化剂

若 $n_B > 0$ 则为正催化剂, 它或为速控步前平衡反应的反应物, 或参加速控步反应, 而在随后的快速反应中再生;

若 $n_B < 0$ 则为负催化剂, 它出现在速控步前平衡反应的产物一方, 而在速控步后作为反应物被消耗。

例：水溶液中的反应 $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{IO}^- + \text{Cl}^-$

$$r(\text{实验}) = k [\text{OCl}^-][\text{I}^-][\text{OH}^-]^{-1} \quad \text{OH}^- \text{为负催化剂}$$

总组成： $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mathbf{R}_{\text{B}} = \text{OCl} + \text{I} - \text{OH} = \text{Cl} + \text{I} - \text{H}$
-H不合理

速率方程改写为： $r = k' [\text{H}_2\text{O}][\text{OCl}^-][\text{I}^-][\text{OH}^-]^{-1}$

总组成：

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mathbf{R}_{\text{B}} = \text{H}_2\text{O} + \text{OCl} + \text{I} - \text{OH} = \text{H} + \text{O} + \text{Cl} + \text{I}$$

总价数： $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} z_{\text{B}} = -1$



可能的反应机理：



推导的速率方程：

$$\begin{aligned} r &= k_1[\text{HOCl}][\text{I}^-] = k_1 K \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]} [\text{I}^-] \\ &= k[\text{OCl}^-][\text{I}^-][\text{OH}^-]^{-1} \end{aligned}$$

其中： $k = k_1 K[\text{H}_2\text{O}]$



(iii) 反应机理与反应级数的关系

a. 若 $n_B \geq 3$ ，速控步前必有若干个快速平衡存在；



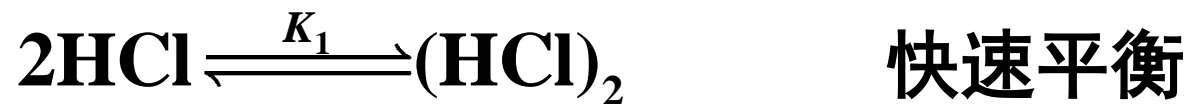
$$r(\text{实验}) = k [\text{A}][\text{HCl}]^3$$

总组成：
$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mathbf{R}_{\text{B}} = \text{A} + 3\text{HCl}$$

总价数：
$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mathbf{z}_{\text{B}} = \mathbf{0}$$

可能的反应机理：





由反应机理推导速率方程：

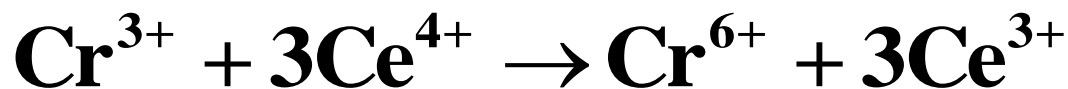
$$\begin{aligned} r &= k_3 [\text{AHCl}] [(\text{HCl})_2] = k_3 K_2 [\text{A}] [\text{HCl}] K_1 [\text{HCl}]^2 \\ &= k [\text{A}] [\text{HCl}]^3 \end{aligned}$$

其中 $k = k_3 K_1 K_2$



b. 若 $n_B < 0$ ，则该组元在速控步前平衡产物一方，且不直接参加速控步；

例：液相反应



$$r(\text{实验}) = k[\text{Ce}^{4+}]^2[\text{Cr}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]^{-1}$$

$$\text{总组成: } \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mathbf{R}_{\text{B}} = \text{Ce} + \text{Cr}$$

$$\text{总价数: } \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} z_{\text{B}} = 8$$

可能的反应机理



推导机理方程

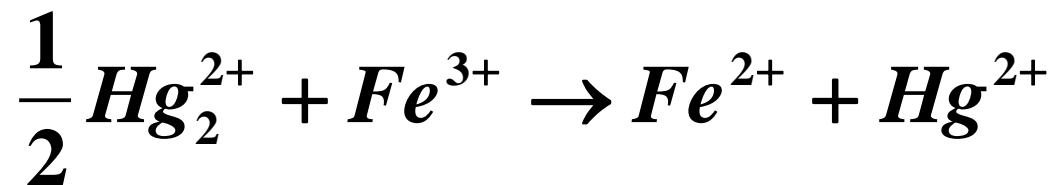
$$\begin{aligned} r &= k_2 K [\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{Cr}^{3+}] [\text{Ce}^{3+}]^{-1} \\ &= k [\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{Cr}^{3+}] [\text{Ce}^{3+}]^{-1} \end{aligned}$$

其中： $k = k_2 K$



c. 若 n_B 为分数，则在速控步前必有该反应物分子的离解平衡存在；

例：液相反应



$$r(\text{实验}) = k[\text{Fe}^{3+}][\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}$$

$$\text{总组成: } \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mathbf{R}_{\text{B}} = \mathbf{Fe} + \mathbf{Hg}$$

$$\text{总价数: } \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} z_{\text{B}} = 4$$



可能的反应机理：



推导的反应机理方程：

$$\begin{aligned} r &= k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}^+] = k_1 K^{1/2} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} \\ &= k [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\text{其中： } k = k_1 K^{1/2}$$



(iv) 由极限推广到一般的经验规则

- ◆ 若速率方程的分母为几项之和，则机理中必有一个或多个中间物存在，且适用稳态近似。
- ◆ 选择极限条件，推导极限条件下的速率方程。
- ◆ **由极限推广到一般**

选取独立的基元反应；

快速平衡 \rightarrow 对峙反应；

r.c.p \rightarrow 非 r.c.p；

快速反应 \rightarrow 一般反应；

不稳定中间物采用稳态近似。



$$r(\text{实验}) = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

极限情况

(1) 反应刚开始： $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$

$$r(\text{实验}) = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

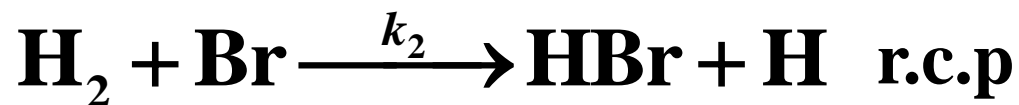
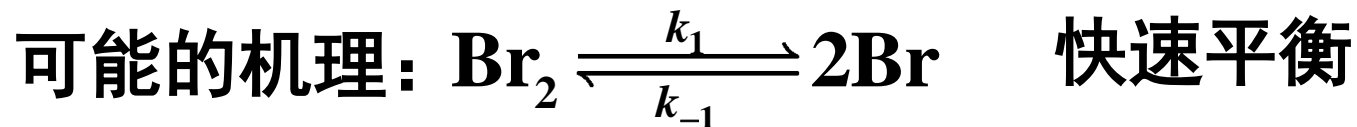
$$n_{\text{Br}_2} = 1/2$$

3c: 若 n_i 为分数，r.c.p前
必有其解离平衡存在。

$$\text{总组成: } 1 \times \text{H}_2 + \frac{1}{2} \times \text{Br}_2 = \text{H}_2 + \text{Br}$$

$$\text{总价数: } 0$$

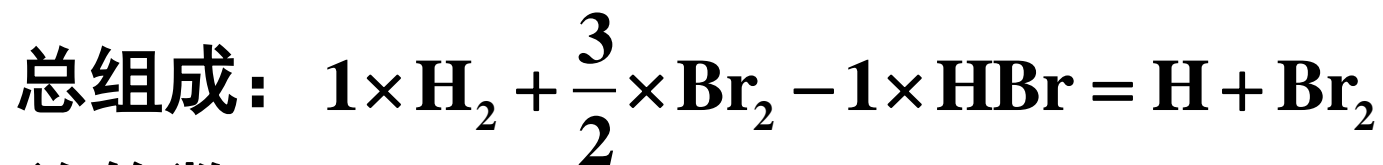




推导可得:
$$r = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

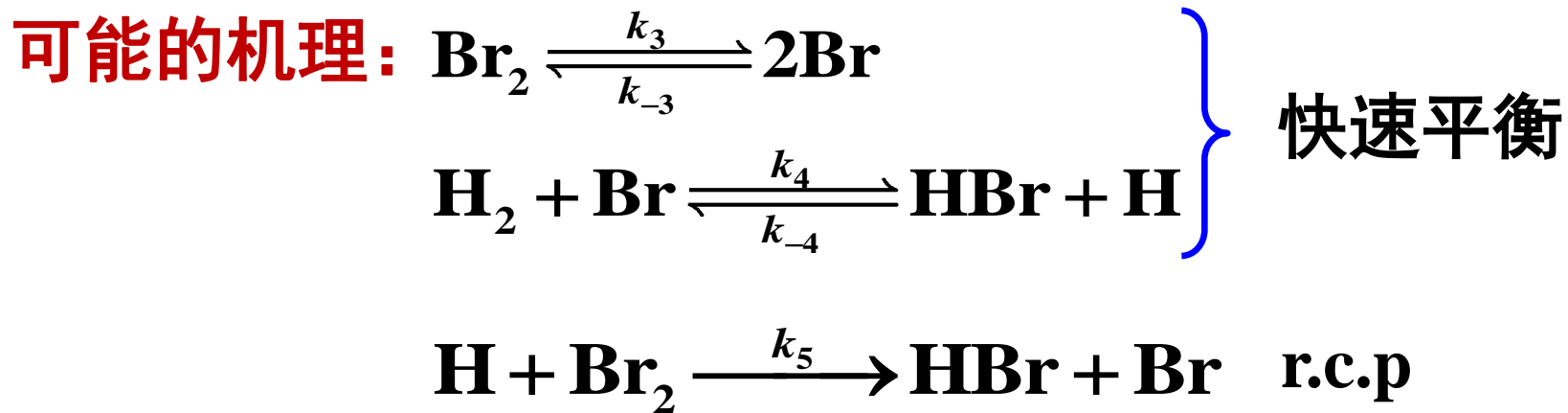
(2) 反应接近完成: $k' [\text{HBr}] / [\text{Br}_2] \gg 1$

$$r(\text{实验}) = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k'[\text{HBr}]} [\text{Br}_2] \quad \begin{cases} n_{\text{Br}_2} = 3/2 \quad (3c) \\ n_{\text{HBr}} < 0 \quad (3b) \end{cases}$$



总价数: 0



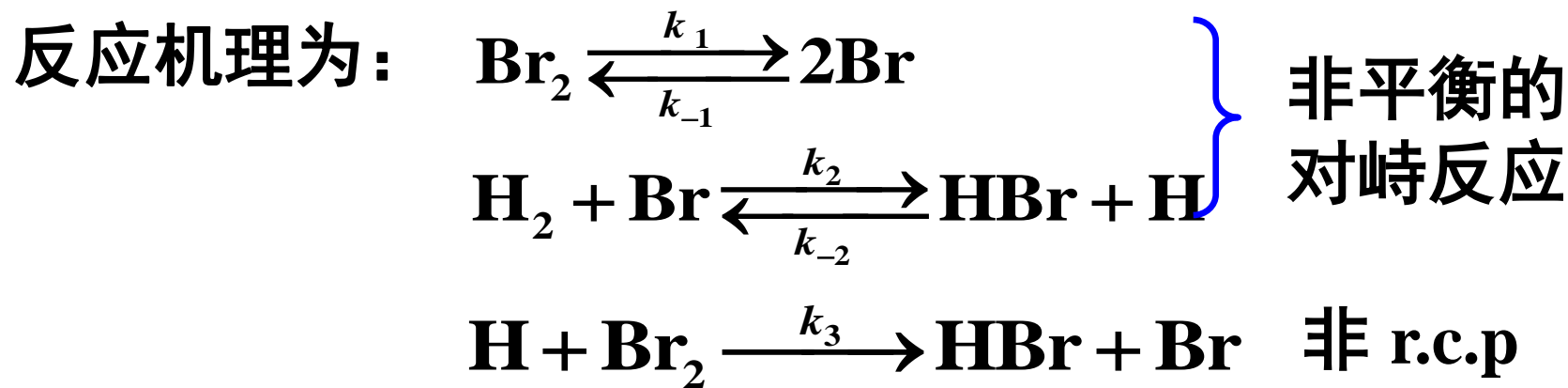


$$r = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_5[\text{H}][\text{Br}_2]$$

推导可得：

$$r = \frac{k_5 k_4}{k_{-4}} \left(\frac{k_3}{k_{-3}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{HBr}]} [\text{Br}_2]$$



由极限 \rightarrow 一般

推导速率方程：

$$d[\text{HBr}]/dt = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (1)$$

$$d[\text{H}]/dt = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] = 0 \quad (2)$$

$$d[\text{Br}]/dt = 2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}]^2 - k_2[\text{H}_2][\text{Br}] + k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] = 0 \quad (3)$$

可得：

$$r = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+(k_{-2}/k_3) [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

$$r(\text{实验}) = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+k' [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ k' = k_{-2} / k_3 \end{array}$$

(III) 经典方法确定反应机理的不充分性

拟定不同的反应机理，可能得到同样形式的速率方程；或可能得到在实验误差范围内同样符合的不同形式的速率方程和动力学方程。