

## 第十章 化学动力学

## 主要内容

- 10.1 化学动力学的任务和目的
- 10.2 化学反应速率表示法
- 10.3 化学反应的速率方程
- 10.4 具有简单级数的反应
- 10.5 几种典型的复杂反应
- 10.6 温度对反应速率的影响
- 10.7 活化能对反应速率的影响
- 10.8 链反应
- 10.9 拟定反应历程的一般方法

## 10.1 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
- 化学动力学的研究对象
- 化学动力学发展简史

## ●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：

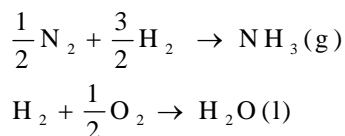


热力学只能判断这两个反应都能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。

## ●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：需一定的  $T$ ,  $p$  和催化剂点火，加温或催化剂



## ●化学动力学发展简史

- 1848年 van't Hoff 提出：
- 1891年 Arrhenius

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

设  $k$  为与  $T$  无关的常数

- 1935年 Eyring 等提出过渡态理论
- 1960年 交叉分子束反应，李远哲等人 1986 年获诺贝尔化学奖

## 10.2 化学反应速率表示法

- 反应速度与速率
- 平均速率
- 瞬时速率

- 反应进度
- 转化速率
- 反应速率
- 绘制动力学曲线
- 反应速度和速率

速度 Velocity 是矢量，有方向性。

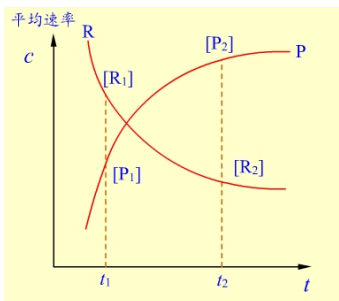
速率 Rate 是标量，无方向性，都是正值。

例如：

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

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

平均速率：

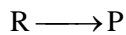
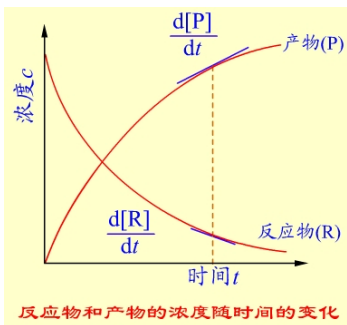


$$\bar{r}_R = \frac{-([R]_2 - [R]_1)}{t_2 - t_1}$$

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

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：



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

$$r_P = \frac{d[P]}{dt}$$

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，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。

反应进度 (extent of reaction)

设反应为：

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

转化速率 (rate of conversion)

对某化学反应的计量方程为：

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

转化速率的定义为：

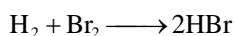
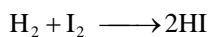
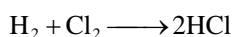
$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$



●总包反应 (overall reaction)

我们通常所写的化学方程式只代表反应的化学计量式，而并不代表反应的真实历程。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。

例如，下列反应为总包反应：



●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。

●反应分子数 (molecularity of reaction)

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。反应分子数只可能是简单的正整数 1, 2 或 3。

基元反应	反应分子数
$\text{A} \longrightarrow \text{P}$	单分子反应
$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$	双分子反应
$2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$	三分子反应

●反应级数 (order of reaction)

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。

●反应的速率系数 (rate coefficient of reaction)

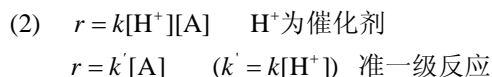
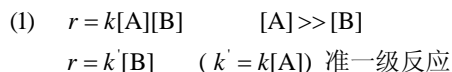
速率方程中的比例系数  $k$  称为反应的速率系数，以前称为速率常数，现改为速率系数更确切。

它的物理意义是当反应物的浓度均为单位浓度时  $k$  等于反应速率，因此它的数值与反应物的浓度无关。在催化剂等其它条件确定时， $k$  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。

●准级数反应 (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，可并入速率系数项，这时反应总级数可相应下降，下降后的级数称为准级数反应。例如：

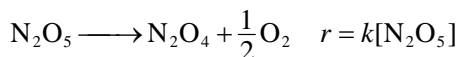
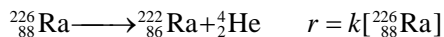


#### 10.4 具有简单级数的反应

- 一级反应
- 二级反应
- 三级反应
- 零级反应
- $n$  级反应

- 积分法确定反应级数
- 微分法确定反应级数
- 半衰期法确定反应级数
- 孤立法确定反应级数
- 一级反应 (first order reaction)

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



一级反应的微分速率方程

反应:



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

$$t = t \quad c_{\text{A}} = a - x \quad x$$

$$r = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = k_1 c_{\text{A}}$$

或  $r = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$

不定积分式

$$\int -\frac{dc_{\text{A}}}{c_{\text{A}}} = \int k_1 dt$$

或定积分式

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

或

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

### ● 一级反应的特点

1. 速率系数  $k$  的单位为时间的负一次方, 时间  $t$  可以是秒(s), 分(min), 小时(h), 天(d) 和年(a) 等。
2. 半衰期(half-life time) 是一个与反应物起始浓度无关的常数。

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

一级反应的例子

题目: 某金属钷的同位素进行  $\beta$  放射, 14d 后, 同位素活性下降了 6.85%。试求该同位素的:

- (1) 蜕变常数, (2) 半衰期, (3) 分解掉 90% 所需时间。

解:

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

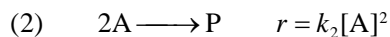
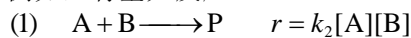
$$(2) \quad t_{1/2} = \ln 2/k_1 = 136.7\text{d}$$

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

●二级反应(second order reaction)

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

例如, 有基元反应:



二级反应的微分速率方程

differential rate equation of second order reaction

(1) 不定积分式:

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

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

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

$$a = b$$

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

不定积分式:

$$(2) \quad a \neq b \quad \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + \text{常数}$$

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

(3) 定积分式:

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

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

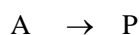
●零级反应(Zeroth order reaction)

反应速率方程中, 反应物浓度项不出现, 即反应速率与反应物浓度无关, 这种反应称为零级反应。常见的零级反应有表面催化反应和酶催化反应, 这时反应物总是过量的, 反应速率决定于固体催化剂的有效表面活性位或酶的浓度。



零级反应的微分和积分式

(Differential and Integral equation of Zeroth order reaction)



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

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

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \quad \int_0^x dx = \int_0^t k_0 dt \quad y = \frac{x}{a}$$

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

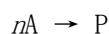
零级反应的特点

1. 速率系数  $k$  的单位为 [浓度][时间]<sup>-1</sup>
2. 半衰期与反应物起始浓度成正比:
3.  $x$  与  $t$  呈线性关系

●  $n$  级反应 (nth order reaction)

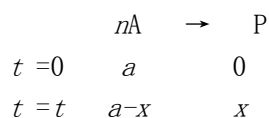
仅由一种反应物 A 生成产物的反应, 反应速率与 A 浓度的  $n$  次方成正比, 称为  $n$  级反应。

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。



$$r = k[A]^n$$

(1)  $n$  级反应的微分式和积分式



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

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

(2) 速率的定积分式: ( $n \neq 1$ )

(3) 半衰期的一般式:

$n$  级反应的特点:

1. 速率系数  $k$  的单位为 [浓度]<sup>1-n</sup>[时间]<sup>-1</sup>

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

3. 半衰期的表示式为:

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, 有的积分式在数学上不成立。

衰期是指反应发生后, 达到剩余反应物浓度占起始反应物浓度某一分数时所需的时间。当剩下反应物恰好是起始的一半时所需的时间称为半衰期。

积分法确定反应级数

积分法又称尝试法。当实验测得了一系列  $c_A \sim t$  或  $x \sim t$  的动力学数据后, 作以下两种尝试:

1. 将各组  $c_A, t$  值代入具有简单级数反应的速率定积分式中, 计算  $k$  值。

若得  $k$  值基本为常数, 则反应为所代入方程的级数。若求得  $k$  不为常数, 则需再进行假设。

积分法确定反应级数

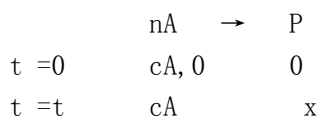
2. 分别用下列方式作图:

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

如果所得图为一曲线，则反应为相应的级数。

积分法适用于具有简单级数的反应。

微分法确定反应级数



具体作法：

- 根据实验数据作  $c_A \sim t$  曲线。
- 在不同时刻  $t$  求  $-dc_A/dt$  以  $\ln(-dc_A/dt)$  对  $\ln c_A$  作图从直线斜率求出  $n$  值。

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。

这步作图引入的误差最大。

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：取两个不同起始浓度  $a, a'$  作实验，分别测定半衰期为  $t_{1/2}$  和  $t'_{1/2}$ ，

因同一反应，常数  $A$  相同，所以：

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

$$\text{或} \quad \ln t_{1/2} = \ln A - (n-1) \ln a$$

以  $\ln t_{1/2} \sim \ln a$  作图从直线斜率求  $n$  值。从多个实验数据

用作图法求出的  $n$  值更加准确。

孤立法确定反应级数

孤立法类似于准级数法，它不能用来确定反应级数，而只能使问题简化，然后用前面三种方法来确定反应级数。

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

1. 使  $[A] \gg [B]$  先确定  $\beta$  值

2. 使  $[B] \gg [A]$  再确定  $\alpha$  值

### 10.5 几种典型的复杂反应

对峙反应

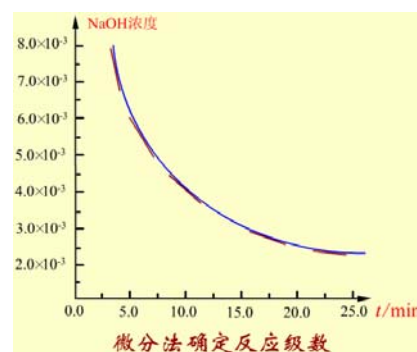
- 对峙反应的微分式
- 对峙反应的积分式
- 对峙反应的特点

平行反应

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

连续反应

- 连续反应的微分、积分式
- 连续反应的近似处理





- 连续反应的  $c \sim t$  关系图
- 中间产物极大值的计算

### 对峙反应 (Opposing Reaction)

在正、逆两个方向同时进行的反应称为对峙反应，俗称可逆反应。正、逆反应可以为相同级数，也可以为具有不同级数的反应；可以是基元反应，也可以是非基元反应。

#### 对峙反应的微分式

为简单起见，考虑 1-1 级对峙反应

	A	⇌	B
$t = 0$	$a$		$0$
$t = t$	$a - x$		$x$
$t = t_e$	$a - x_e$		$x_e$

$$(1) r = \frac{dx}{dt} = r_f - r_b = k_1(a - x) - k_{-1}x$$

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。

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

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

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

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

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

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

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

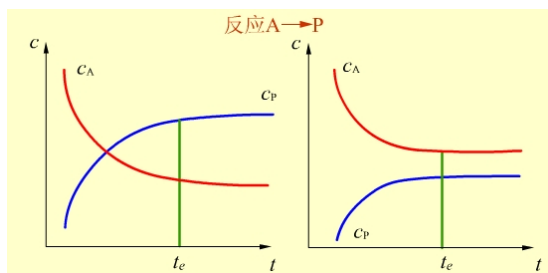
$$(2) \int_0^x \frac{x_e dx}{(x_e - x)} = k_1 a \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow k_1 = \frac{x_e}{at} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \quad k_{-1} = \frac{a - x_e}{at} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

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
- 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(Parallel or Side Reaction)

相同反应物同时进行若干个不同的反应称为平行反应。

这种情况在有机反应中较多，通常将生成期望产物的一个反应称为主反应，其余为副反应。

总的反应速率等于所有平行反应速率之和。

平行反应的级数可以相同，也可以不同，前者数学处理较为简单。

两个一级平行反应的微、积分公式

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

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

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

### 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，若各平行反应的级数不同，则无此特点。
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。

连续反应的微、积分式

	A	B	C
t=0	a	0	0
t=t	x	y	z
	$x+y+z=a$		

$$x = ae^{-k_1 t}$$

解线性微分方程得：

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

连续反应的近似处理

由于连续反应的数学处理比较复杂，一般作近似处理。当其中某一步反应的速率很慢，就将它的速率近似作为整个反应的速率，这个慢步骤称为连续反应的速率控制步骤 (rate determining step)。

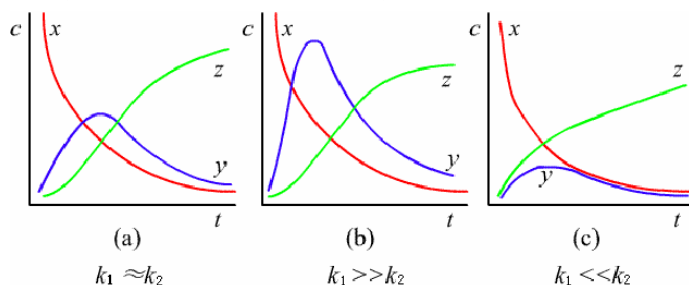
(1) 当  $k_1 \gg k_2$ ，第二步为速控步

(2) 当  $k_2 \gg k_1$ ，第一步为速控步

连续反应的  $c \sim t$  关系图

因为中间产物既是前一步反应的生成物，又是后一步反应的反应物，它的浓度有一个先增后减的过程，中间会出现一个极大值。

这极大值的位置和高度决定于两个速率系数的相对大小，如下图所示：



中间产物极大值的计算

在中间产物浓度  $y$  出现极大值时，它的一阶导数为零。

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

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

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

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

## 10.6 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  $2 \sim 4$  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：

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

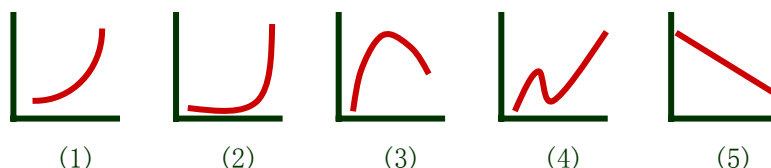
取每升高 10 K，

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。

(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

(1) 指数式：

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：

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，从而求出活化能

$$(3) \text{ 定积分式} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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。

$$(4) \text{ 微分式} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$k$  值随  $T$  的变化率决定于  $E_a$  值的大小。

热力学和动力学对  $\ln K \sim T$  关系看法的矛盾

(1) 热力学观点

根据 van' t Hoff 公式

$$\frac{d \ln K^s}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^s}{RT^2}$$

1. 对于吸热反应，温度升高，有利于正向反应。

2. 对于放热反应，温度升高，不利于正向反应。

(2) 动力学观点

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。

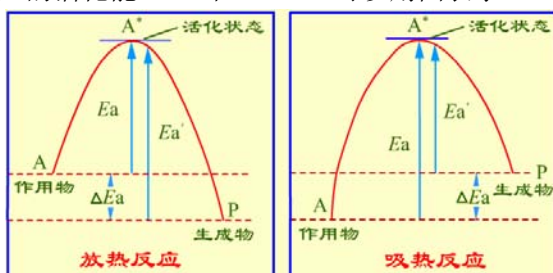
对于放热反应，实际生产中，为了保证一定的反应速率，也适当提高温度，略降低一点平衡转化率，如合成氨反应。

## 10.7 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

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  $A \rightleftharpoons P$   
正、逆反应的活化能  $E_a$  和  $E_{a'}$  可以用图表示。



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  $E_a(\text{表观}) = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$

这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

阿伦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：

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

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。

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

只有在  $T$  不太大时，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

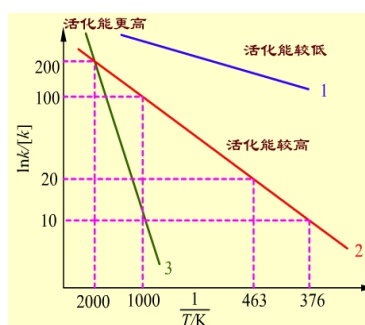
从图上可看出：

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

(2) 对同一反应， $k$  随  $T$  的变化在低温区较敏感。例如 2。

(3) 对不同反应， $E_a$  大， $k$  随  $T$  的变化也大，如

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



(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。

活化能的求算  $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$

(1) 用实验值作图

以  $\ln k$  对  $1/T$  作图, 从直线斜率算出值。

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:

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

(1)  $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$

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

(2)  $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$

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

有自由基参加的反应, 活化能较小。

(3)  $Cl_2 + M \longrightarrow 2Cl + M$

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

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。

### 10.8 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 用平衡态假设法求碘原子浓度

支链反应

氢与氧生成水气的反应

何时发生支链爆炸

直链反应(straight chain reaction)

链引发

链传递:

链终止

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

直链反应的三个主要步骤

(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。

稳态近似 (Steady State Approximation)

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

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

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

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

将(3)代入(2)得:  $[\text{Cl}] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (4)$

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

与实验测定的速率方程一致。

$$E(\text{表观}) = E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4}) = 146.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

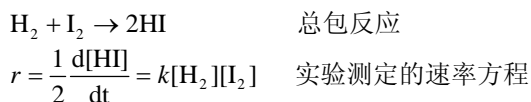
按照链反应的历程, 所需活化能是最低的。

如果直接反应:

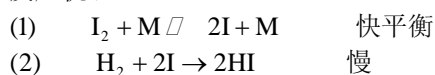
$$E_a = (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) \times 30\% = (435.1 + 243) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 30\% \\ = 203.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果链从  $\text{H}_2$  开始,

氢与碘的反应



反应机理:



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

分别用稳态近似和平衡假设来求中间产物  $[\text{I}]$  的表达式, 并比较两种方法的适用范围。

用稳态近似法求碘原子浓度

$$[I]^2 = \frac{k_1[I_2][M]}{k_{-1}[M] + 2k_2[H_2]}$$

$$r = k_2[H_2][I]^2 = \frac{k_1k_2[H_2][I_2][M]}{k_{-1}[M] + 2k_2[H_2]}$$

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  $2k_2[H_2]$  项, 得:

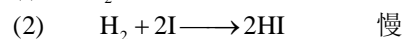
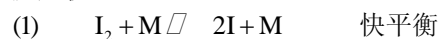
$$r = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2] = k[H_2][I_2]$$

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

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  $k_{-1} \gg k_2$ 。

支链反应(Chain-Branching Reaction)

支链反应也有链引发过程, 所产生的活性质点一部分按直链方式传递下去, 还有一部分每消耗一个活性质点, 同时产生两个或两个以上的新活性质点, 使反应像树枝状支链的形式迅速传递下去。

因而反应速度急剧加快, 引起支链爆炸。如果产生的活性质点过多, 也可能自己相碰而失去活性, 使反应终止。

