

# 第九章 化学动力学

## Chemical Reaction Dynamics

理学院 化学系

张丽丹

教授 博士

联系电话:010-64434903

[E-mail:zhangld@mail.buct.edu.cn](mailto:zhangld@mail.buct.edu.cn)

# 目 录

§ 9-0本章基本要求

§ 9-1反应速率

§ 9-2化学反应速率方程

§ 9-3速率方程的积分形式

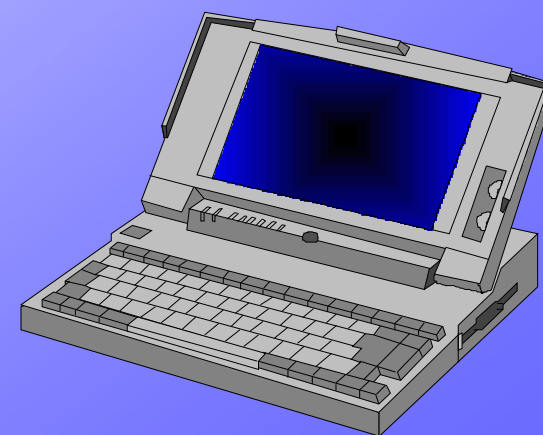
§ 9-4动力学计算举例

§ 9-5速率方程的确定

§ 9-6温度对反应速率的影响

§ 9-7活化能

§ 9-8典型的复合反应



§ 9 - 9 复合反应速率的近似处理方法

§ 9-10 单分子反应机理

§ 9-11 链反应机理

§ 9-12 气体反应的碰撞理论

§ 9-13 活化络合物理论

§ 9-14 溶液反应

§ 9-15 光化学反应

§ 9-16 催化反应

本章小结与学习指导



# 引言

化学反应和相变化需要从两方面研究：

1、研究变化的可能性，即方向、限度即平衡

—————热力学

2、研究变化的速率和反应机理

—————动力学

# § 9-1 化学反应速率

## The Rates of Chemical Reactions

### 一、化学动力学：

研究浓度或压力、温度及催化剂等各因素对反应速度的影响，以及反应过程要经过的具体步骤。  
即研究反应速度和反应机理。

研究反应速率：浓度、时间和温度之间的关系。

$$f(c,t,T)=0$$

恒定温度T时：  $f(c,t)=0$

## 二、反应速率定义

任意反应:  $-v_A A - v_B B \dots = \dots + v_Y Y + v_Z Z$

$$0 = \sum v_B B$$

1. 反应速率定义: 单位时间发生反应的物质的量。

(按反应进度定义)

$$\zeta = d\xi/dt = dn_B/v_B dt$$

2. 反应速率定义: 单位时间单位体积内发生反应的物质的量。

(按浓度定义)

$$r = d\xi/V dt = dn_B/V v_B dt \\ = dC_B/v_B dt$$

### 3、各组分表示的反应速率之间的关系



$$-r_A/a = -r_B/b = r_L/l = r_M/m$$

例：

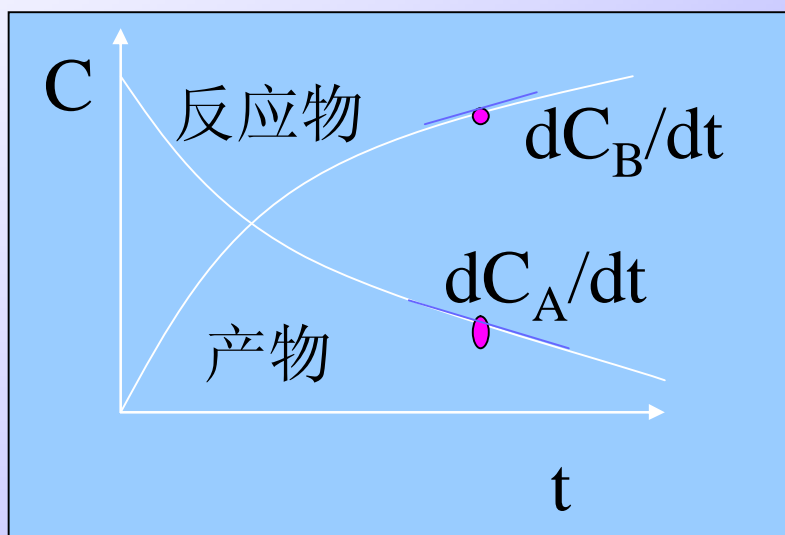


$$r = \frac{1}{-1} \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{-3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

### 三、反应速率的实验测定:



测定C~t 作图。



1、**化学法**: 采用降温、冲淡或冷冻法, 终止反应。然后进行化学分析。

2、**物理法**: 物理量和浓度成正比。如: 体积、旋光度、电导、折光率等。

## § 9-2 化学反应速率方程

### The Rates Law of Chemical Reactions

#### 一、化学反应速率方程形式

$$r=f(C_B, T, \dots) \text{ 或 } f(C_B, t, T, \dots)=0$$

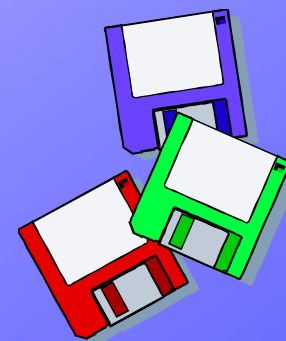
#### 二、基本概念

1. **基元反应**(elementary reactions): 反应物的微粒(分子、原子、粒子、自由基等)经一次碰撞即生成产物的反应。
2. **非基元反应**(总包反应overall reactions): 反应物的微粒经两次或两次以上碰撞才能生成产物的反应。

3. **反应机理** (reactions mechanism) : 组成非基元反应的具体步骤。

4. **反应分子数** (Reaction order)

- 单分子反应: 反应物的微粒为1, 反应分子数为1
  - 双分子反应: 反应物的微粒为2, 反应分子数为2
  - $f$  叁分子反应: 反应物的微粒为3, 反应分子数为3
- 三分子以上的反应极少

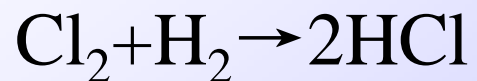


### 三、基元反应质量作用定律

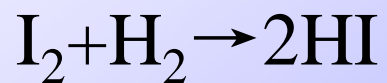
基元反应的速率与各反应物浓度的幂乘积成正比, 其中浓度的方次为反应方程相应组分的化学计量。因此基元反应的表达方式只有一种。

- 单分子反应:  $A \rightarrow \text{产物}$        $-\text{d}C_A/\text{d}t = kC_A$
- 双分子反应:  $A+B \rightarrow \text{产物}$        $-\text{d}C_A/\text{d}t = kC_A C_B$   
 $2A \rightarrow \text{产物}$        $-\text{d}C_A/\text{d}t = kC_A^2$
- 叁分子反应:  $2A+B \rightarrow \text{产物}$        $-\text{d}C_A/\text{d}t = kC_A^2 C_B$

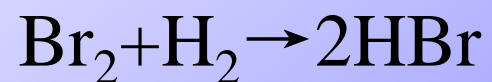
## 四、非基元反应速率方程



$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = kC_{\text{H}_2}C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

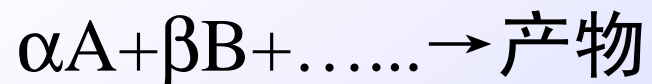


$$\frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2}$$



$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k \frac{C_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}$$

## 五、速率方程的一般形式



$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \dots$$

式中：  $\alpha$ 、 $\beta$  称分级数

$n = \alpha + \beta$  称总级数

$k$  称速率常数， $k = f(T)$

对气相反应：

用气体分压表示速率

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_C C_A^n, \quad -\frac{dp_A}{dt} = k_P p_A^n$$

$$k_p = k_C (RT)^{1-n} \quad \text{或} \quad k_C = k_p (RT)^{n-1}$$

## § 9-3 速率方程的积分形式

### Integrated rate laws

零级反应

Zero-order reactions

$A \rightarrow \text{产物}$

1、微分式:  $-dC_A/dt=k$

2、积分式:  $kt=C_{A0}-C_A$

半衰期定义(Half-lives and time constants):

反应物反应掉初始浓度一半的时间,  $t_{1/2}$ 。

3、**半衰期**:  $t_{1/2} = C_{A0} / 2k$

4、**k单位**:  $[\text{浓度}] \cdot [\text{时间}]^{-1}$

5、**k的物理意义**: 单位时间, 单位体积内有多少物质发生反应。

6、**线性关系**:  $C_A$ 与 $t$ 成直线。

## 一级反应

First-order reactions



- 1、**微分式**:  $-dC_A/dt = kC_A$
- 2、**积分式**:  $kt = \ln(C_{A0}/C_A)$
- 3、**半衰期**:  $t_{1/2} = \ln 2/k$  , 与  $C_{A0}$  无关
- 4、**k单位**:  $[\text{时间}]^{-1}$  ( 如  $\text{S}^{-1}$  )
- 5、**k的物理意义**: 单位时间内反应掉的反应物的分数
- 6、**线性关系**:  $\ln C_A \sim t$  成直线  $\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$

## 二级反应

Second-order reactions



1、微分式:  $-dC_A/dt = kC_A^2$

2、积分式:  $kt = 1/C_A - 1/C_{A0}$

3、半衰期:  $t_{1/2} = 1/C_{A0}k$  与  $C_{A0}$  成反比

4、k单位:  $[\text{时间}]^{-1} \cdot [\text{浓度}]^{-1}$

5、线性关系:  $1/C_A \sim t$  成直线

## n 级反应 (n<sup>1</sup>1)

n-order reactions



1、微分式:  $-dC_A/dt = kC_A^n$  或可化为  $-dC_A/dT = kC_A^n$

2、积分式:  $kt = 1/(n-1) \{ 1/C_A^{n-1} - 1/C_{A0}^{n-1} \}$

3、半衰期:  $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_{A0}^{n-1}}$   $t_{1/2}$  与  $C_{A0}^{n-1}$  成反比

4、k单位:  $[\text{时间}]^{-1} [\text{浓度}]^{1-n}$

5、线性关系:  $1/C_A^{n-1}$  与 t 成直线

$$1/C_A^{n-1} = 1/C_{A0}^{n-1} + (n-1)kt$$

## 讨论

- 1、一级反应特例
- 2、n级反应通式
- 3、两级反应有两种反应物： $A+B \rightarrow \text{产物}$ 
  - ①反应物初始浓度与计量系数成比例
  - ②两种反应物计量系数相同，但初浓度不成比例
  - ③两种反应物，其中一种大大过量
  - ④两种反应物计量系数不相同，初浓度不成比例

## 讨论

- 4、基元反应可直接按质量作用定律写反应速率方程，且有反应级数，等于反应分子数。
- 5、对非基元反应不可直接按质量作用定律写反应速率方程，且没有反应分子数，可能有级数，也可能没有级数。
- 6、没有级数的反应，一定是非基元反应。
- 7、有级数的反应，不一定是基元反应。

## 初浓度不等于计量系数之比的反应



微分式为：  $-dC_A/dt = kC_A C_B = (C_{A,0} - y)(C_{B,0} - y)$

用数学分步积分法得：

$$kt = \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln \frac{C_{B0}(C_{A0} - y)}{C_{A0}(C_{B0} - y)}$$

$$kt = \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln \frac{C_{B0}C_A}{C_{A0}C_B}$$

例: 反应:  $2\text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_8\text{H}_{16}$  在定TV下进行, 反应为二级

已知:  $p_{A0}, \quad t_1 \quad t_2 \quad t_3 \dots\dots\dots$

$p_{\text{总}1} \quad p_{\text{总}2} \quad p_{\text{总}1} \dots\dots$

求: 速率常数k?

解



$t=0 \quad p_{A0} \quad 0$

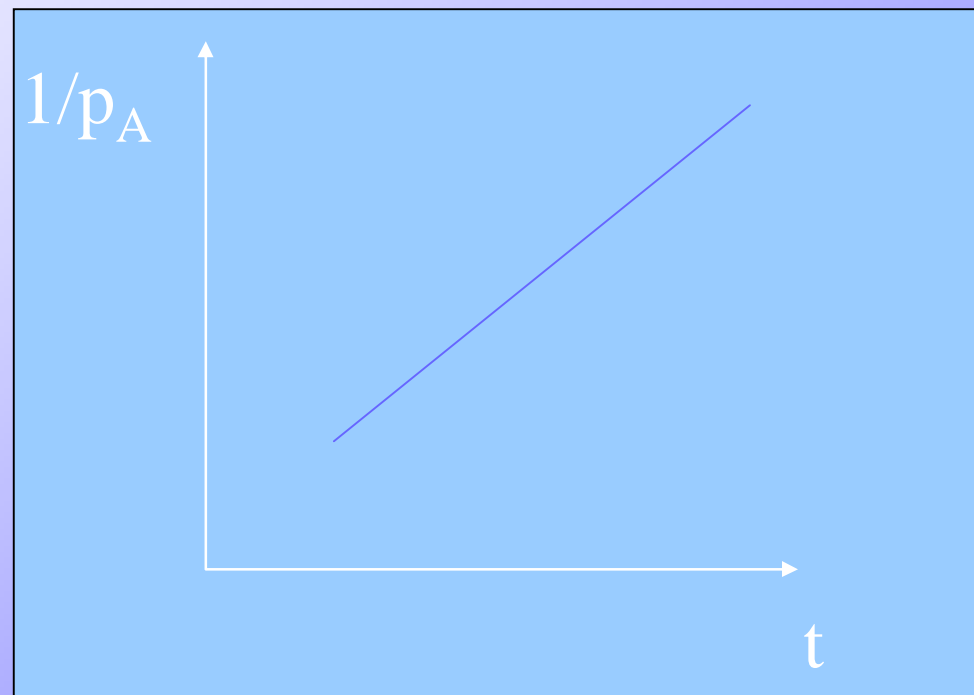
$t=t \quad p_A \quad 1/2(p_{A0}-p_A)$

$p_{\text{总}} = p_A + 1/2(p_{A0}-p_A)$

$p_A = 2 p_{\text{总}} - p_{A0}$

$$\frac{1}{p_A} = \frac{1}{P_{A0}} + kt$$

$1/p_A \sim t$  作图，斜率等于k



## § 9-4 化学反应动力学计算举例

### The Application of Chemical Reaction Dynamics

#### 计算原理 一级反应

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

$$\ln \frac{1}{1-a} = kt$$

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

#### n 级反应

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = kt$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_{A0}^{n-1}}$$

**例:**某反应 $A \rightarrow B + D$ 中, 反应物A的初浓度:  
 $C_{A0} = 1 \text{ mol/dm}^3$ , 初速度 $r_{A0} = 0.01 \text{ mol/dm}^3 \cdot \text{s}$ 。如果假定  
该反应为: 一级、二级。计算:  $k, t_{1/2}$ 及反应物A的  
浓度为 $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 时的 $t$ 。

解

一级反应:  $r_A = k C_A$

$$k = r_{A0} / C_{A0} = 0.01 (1/\text{s})$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / 0.01 = 69.3 \text{ s}$$

$$t = (1/k) \cdot \ln(C_{A0} / C_A) = (1/0.01) \ln(1/0.1) = 230.3 \text{ s}$$

二级反应:  $r_A = k C_A^2$

$$k = r_{A0} / C_{A0}^2 = 0.01 (\text{dm}^3 / \text{mol} \cdot \text{s})$$

$$t_{1/2} = 1 / (k C_{A0}) = 1 / 0.01 \times 1 = 100 \text{s}$$

$$t = (1/k)(1/C_A - 1/C_{A0}) = (1/0.01)(1/0.1 - 1/1) = 900 \text{s}$$

例:

反应:  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  是二级反应。  $t=0, C_{A0}=C_{B0}=0.02\text{mol/dm}^3$ 。在  $21^\circ\text{C}$  时, 反应25分后, 取样分析, 溶液中剩余NaOH为  $0.529 \times 10^{-2}\text{mol/dm}^3$ 。计算反应转化率达90%需时若干?

解:

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{25} \left( \frac{1}{0.529 \times 10^{-2}} - \frac{1}{0.02} \right) = 5.57 \left( \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right)$$

$$t = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{C_{A0}(1-X)} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{5.57} \left( \frac{1}{0.02(1-0.9)} - \frac{1}{0.02} \right) = 80.8\text{min}$$

例：N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在惰性溶剂四氯化碳中的分解反应是一级。



分解产物O<sub>2</sub>逸出，其余溶于溶液中，恒温恒压下，用测氧的体积确定反应进程。

40℃时进行实验，实验数据如下：(根据数据求k)

$$t=0 \quad V_0=10.75\text{dm}^3$$

$$t=2400\text{s} \quad V_t=29.65\text{dm}^3$$

$$t=\infty \quad V_\infty=45.50\text{dm}^3$$



$$t=0 \quad n_{A0}$$

$$n_{B0}$$

$$t=t \quad n_A$$

$$n_{B0} + (n_{A0} - n_A)/2$$

$$t=\infty \quad 0$$

$$n_{B0} + n_{A0}/2$$

$$V_0 = n_{B0} \cdot \frac{RT}{p}$$

$$V_t = \left( n_{B0} + \frac{n_{A0} - n_A}{2} \right) \cdot \frac{RT}{p}$$

$$V_\infty = \left( n_{B0} + \frac{n_{A0}}{2} \right) \cdot \frac{RT}{p}$$

一级反应:  $kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{n_{A0}/V}{n_A/V} = \ln \frac{n_{A0}}{n_A}$

$$\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} = \frac{n_{A0}}{n_A} \quad kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{n_{A0}}{n_A} = \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

## § 9-5 化学反应速率方程的确定

### The Definition of Chemical Reactions Rates

动力学实验数据处理方法：通过化学法和物理法测定  $t \sim C$ （或物理性质） 之间的关系采用一系列的处理方法得到 速率常数 $k$ 和反应级数 $n$ 。

确定速率常数 $k$ 和反应级数 $n$ 常用的方法为：

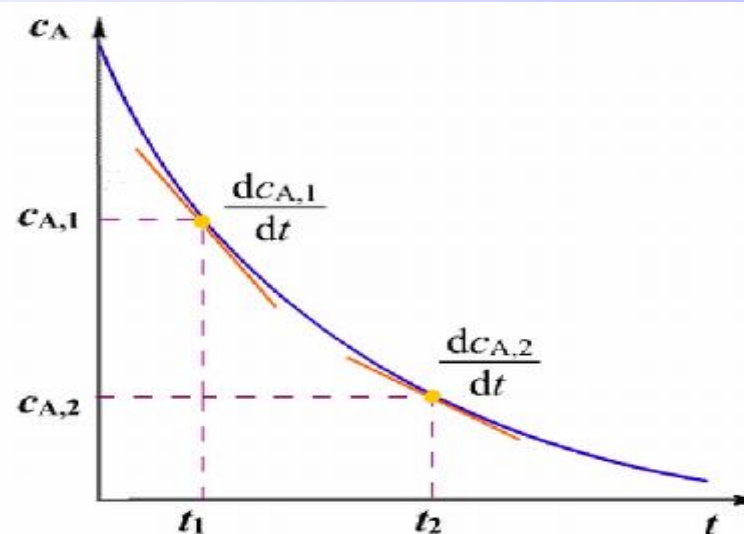
微分法、积分法、半衰期法和孤立浓度法

## 一、微分法:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

$$\ln \frac{-dC_A/dt}{[C_A/t]} = \ln \frac{k}{[k]} + n \ln \frac{C_A}{[C_A]}$$

- 1、作 $C_A \sim t$ 图，由 $t$ 时刻的切线斜率得 $dC_A/dt$
- 2、再作 $\ln\{(-dC_A/dt)/[C_A/t]\} \sim \ln C_A/[C_A]$ 图为一直线其直线的斜率为级数 $n$ ，截距为 $\ln k/[k]$



$t_1, t_2$  时刻的瞬时速率

## 二、积分法：

实验数据：  $t_1$        $t_2$        $t_3$        $t_4$        $t_5$

$C_{A1}$      $C_{A2}$      $C_{A3}$      $C_{A4}$      $C_{A5}$

### 1、试差法

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right)$$

将 $t \sim C_A$ 代入积分方程，若某级方程计算的结果：

$k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = k_5 = \dots$  则为哪一级反应

## 二、作图法

利用各级反应的线性特征作图：

$$\ln C_A - t$$

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} - t$$

根据线性关系的线性特征确定反应级数和速率常数

### 三、半衰期法（或几分之一衰期法）

- 1、用一级反应半衰期的特点判断是否为一级反应
- 2、用n级反应半衰期的特点判断是几级反应

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

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_{A0}^{n-1}}$$

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \left( \frac{C''_{A0}}{C'_{A0}} \right)^{n-1}$$

$$\ln \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = (n-1) \ln \frac{C''_{A0}}{C'_{A0}}$$

$$n = 1 + \frac{\ln(t'_x/t''_x)}{\ln(C''_{A0}/C'_{A0})}$$

**例:**反应:  $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$

实验数据:

$p_{A0}$	0.8315	0.7961	0.7457	0.7057
$t_{1/2}$	69.0	72.7	76.0	80.8

求: 反应级数?

**解**

判断不是一级反应。

$$n = 1 + \frac{\ln(t'_x/t''_x)}{\ln(C''_{A0}/C'_{A0})} = 1 + \frac{\ln(76.0/69.0)}{\ln(0.8315/0.7457)} = 2\text{级}$$

## 四、孤立浓度法



$$r = k C_A^a C_B^b$$

若初浓度:  $C_{A0}=0.01\text{mol/dm}^3$ ,  $C_{B0}=1\text{ mol/dm}^3$

$$r = k C_A^a C_B^b \approx k' C_A^a$$

**例：** A和B之间发生一气相反应，反应中A是大大过量，实验测得50℃时，该反应的半衰期和初浓度如下：

	①	②	③	④
$p_{A0}/[\text{mmHg}]$	500	250	250	1250
$p_{B0}/[\text{mmHg}]$	10	10	20	15
$t_{1/2}/[\text{min}]$	80	160	80	213

写出该反应的速率方程。

解

$$r = k p_A^\alpha p_B^\beta = k' p_B^\beta \quad (\text{A大大过量})$$

$$\beta = 2$$

	①	②	③	④
$p_{A0}/[\text{mmHg}]$	500	250	250	1250
$p_{B0}/[\text{mmHg}]$	10	10	20	15
$t_{1/2}/[\text{min}]$	80	160	80	213

求A的级数？

$$t_{1/2} = \frac{1}{k' p_B} = \frac{1}{k p_A^a p_B}$$

$$\frac{\left(t_{1/2}\right)_1}{\left(t_{1/2}\right)_2} = \frac{80}{160} = \left[\frac{(p_{A0})_2}{(p_{A0})_1}\right]^a = \left(\frac{250}{500}\right)^a$$

$$\alpha=1$$

## § 9-6 温度对反应速率的影响

### The temperature dependence of reaction rates

当温度一定时反应速率常数为定值，讨论温度对反应速率的影响主要讨论温度对速率常数的影响。

$$T \sim k$$

## 一、范特霍夫(Van't Hoff)经验公式

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \sim 4$$

温度增加10℃时,反应速度增加2~4倍.

温度增加100℃时,反应速度增加 ? 倍.

$$\frac{k_{T+100}}{k_T} = 2^{10} = 1024$$

## 二、阿累尼乌斯经验方程 (Arrhenius Equation)

指数式

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中： $k_0$ 为指前因子或频率因子

(the pre-exponential factor or the frequency factor)

$E_a/RT$ 为无因次量， $E_a$ ：能量因次。(Energy)

对数式

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

## 讨论

某反应的 $E_{a1}=100\text{kJ/mol}$

$E_{a2}=150\text{ kJ/mol}$

增加温度300-310K，问k值增加几倍

?

①

$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = \frac{k_0 e^{-\frac{E_{a1}}{R \cdot 310}}}{k_0 e^{-\frac{E_{a1}}{R \cdot 300}}} = 3.6$$

②

$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = \frac{k_0 e^{-\frac{E_{a2}}{R \cdot 310}}}{k_0 e^{-\frac{E_{a2}}{R \cdot 300}}} = 7$$

结论:  $E_a$  高的对温度敏感

微分式

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

某反应温度下，某反应的 $E_a$ 越大，速率常数随时间的变化率越大。

积分式

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

- 1、已知 $E_a$ 和 $T_1 k_1$ 可求任意温度下的 $k$ ;
- 2、已知 $T_1 k_1$ 和 $T_2 k_2$ ，可求 $E_a$ 。

**例：**已知某反应： $T_1=60^\circ\text{C}$ ， $k_1=5.484\times 10^{-2}\text{s}^{-1}$

$T_2=10^\circ\text{C}$ ， $k_2=1.080\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$

求：1、该反应的 $E_a$ ；

2、该反应在 $30^\circ\text{C}$ 时， $t=1000$ 秒时 $x$ ？

**解1**

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad E_a = 97730 \text{ J/mol}$$

**解2**

用如上积分式求 $30^\circ\text{C}$ 的速率常数 $k_3$

$$k_3 = 1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} \quad x = 81.2\%$$

结论:

两个温度 $T_1$  $T_2$ 条件下进行的同一反应, 如果初始浓度相等, 且达到同一转化率的时间 $t_1$  $t_2$ 同反应速率常数成反比。

证明

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$T_1: \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = k_1 t_1$$

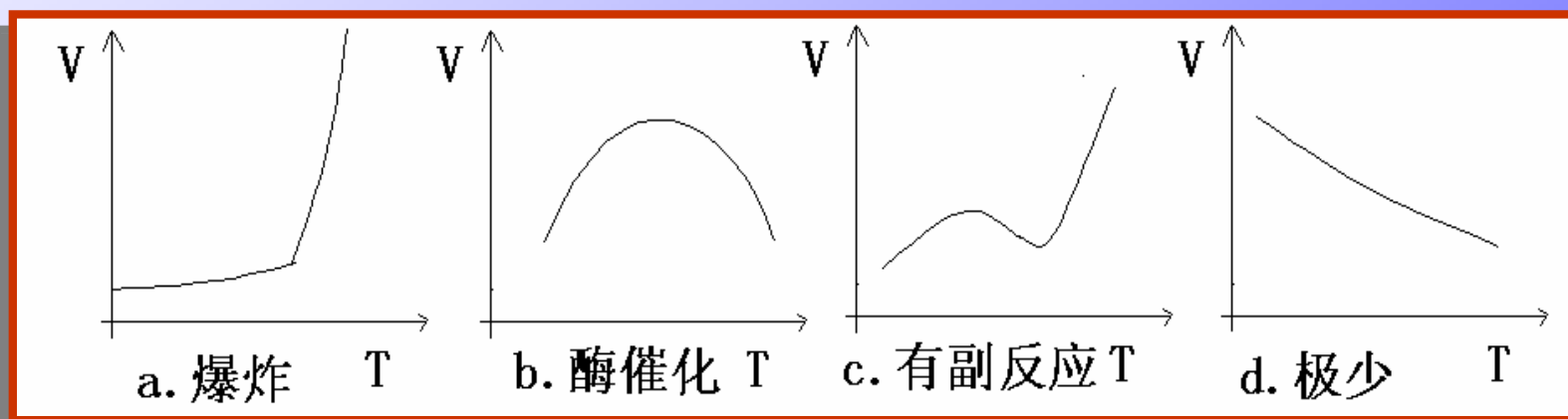
$$T_2: \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = k_2 t_2$$

$$\Rightarrow k_1 t_1 = k_2 t_2$$

阿累尼乌斯方程应用较广：基元反应，非基元反应都适用，有些复杂反应也可以用。但特殊情况温度范围较宽时误差较大，这时该方程可以表示为：

$$k = k' T^n e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

### 几种特殊复杂反应类型



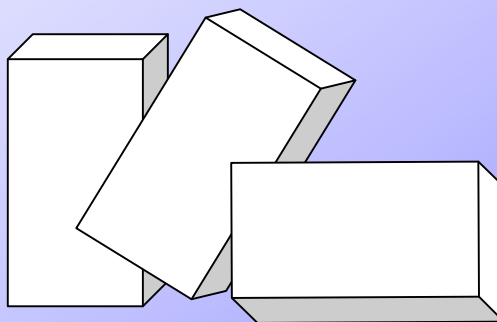
# § 9-7 活化能

## Activation energy

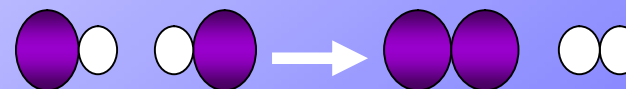
### 举例说明活化能的意义



1



2



3

例：300℃时，两个反应的 $E_a$ 之差  $E_{a2}-E_{a1}=5\text{kJ/mol}$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{a1}-E_{a2}}{RT}} = \frac{1}{7.4}$$

$$E_{a2}-E_{a1}=10\text{kJ/mol}$$

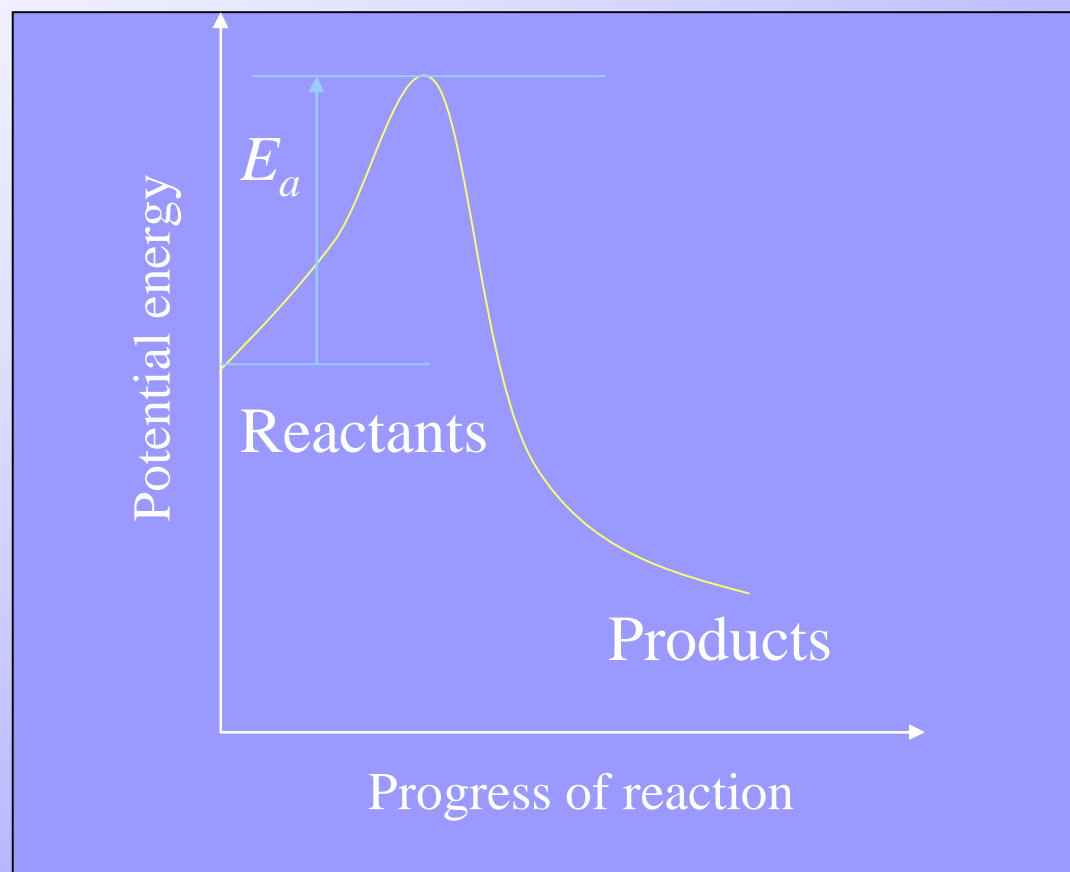
$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{a1}-E_{a2}}{RT}} = \frac{1}{50}$$

结论：  $E_a$  越小，反应速率越快，定义 $E_a$ 为活化能。

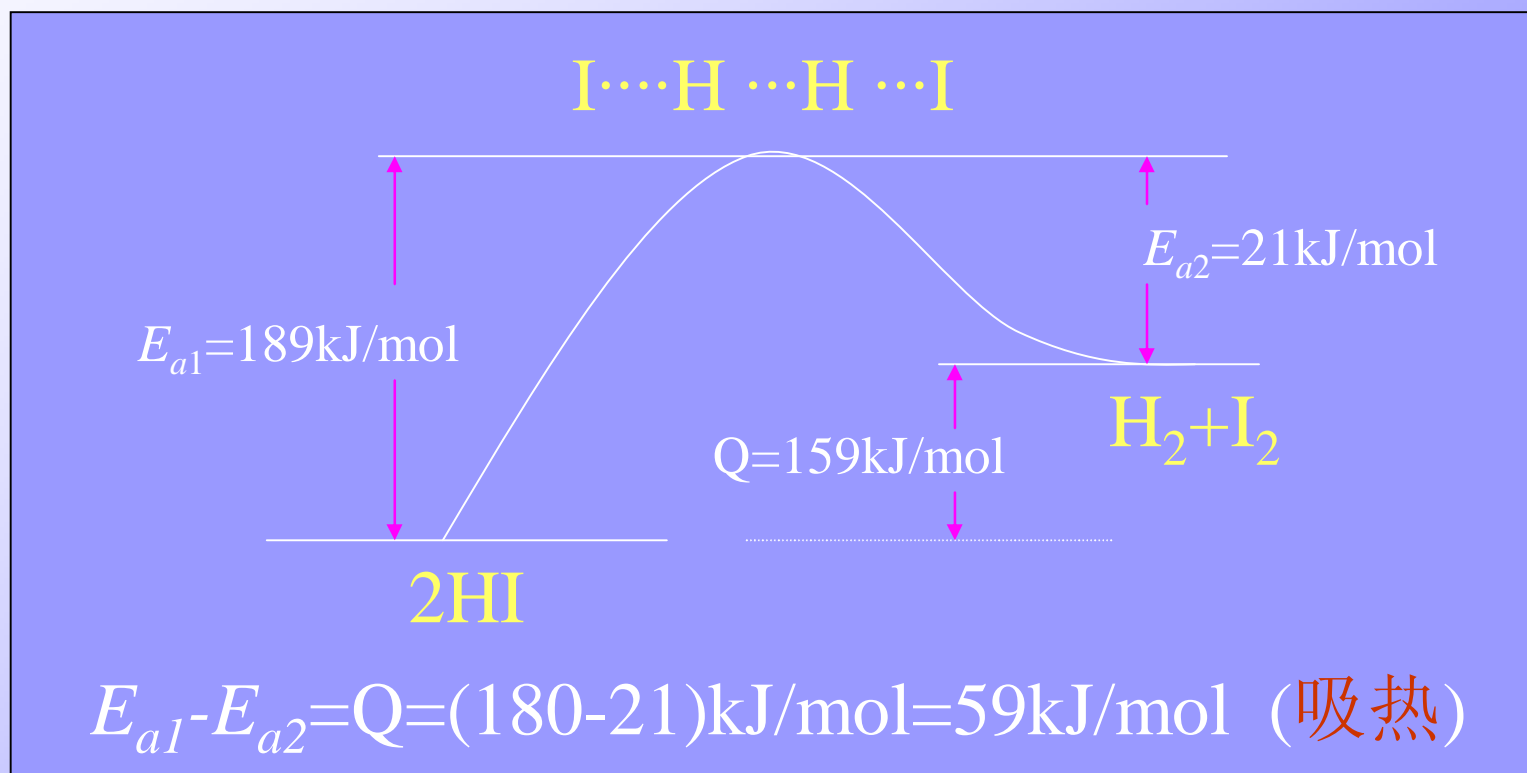
# 一、活化能的定义

## The definition of activation energy

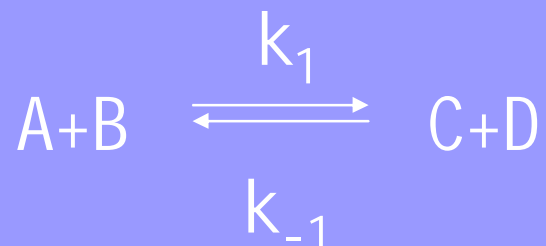
由反应物分子变成活化分子，至少需要吸收的能量



例



## 二、阿累尼乌斯活化能



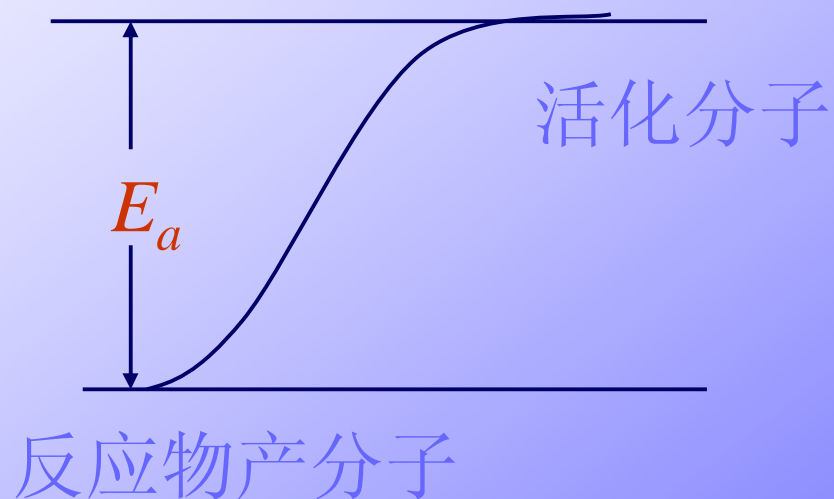
$$K_C = k_1 / k_{-1}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT^2}$$
$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a,1}}{RT^2} + C \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a,2}}{RT^2} + C$$

阿累尼乌斯由实验证实 $C=0$ ，证实了 $E_a$ 具有活化能的意义

## 讨论

- 1、按阿累尼乌斯（Arrhenius）方程计算的活化能，对基元反应来说是反应物分子变为活化分子吸收的能量，或爬的能峰。



## 讨论

2、对非基元反应来说,  $E_a$  仍然具有能峰的意义,  
但  $E_a$  等于各基元反应活化能的代数和。



$$\frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = k C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_3} C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}$$

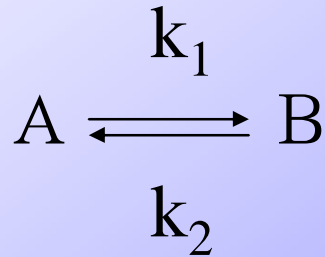
$$k = \frac{k_1 k_2}{k_3} = \frac{k_{10} k_{20}}{k_{30}} e^{-\frac{E_{10} + E_{20} - E_{30}}{RT}} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a3}$$

----表观活化能

## § 9-8 典型的复合反应 Complex Reaction

### 一、对行反应（对峙反应）



$$r_+ = k_1 C_A \quad r_- = k_2 C_B$$

1. 微分式:  $-dC_A/dt = r_+ - r_- = k_1 C_A - k_2 C_B = (k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A0}$

$$C_B = C_{A0} - C_A$$

2. 积分式: 
$$\ln \frac{C_{A0}}{\frac{k_1 + k_2}{k_1} C_A - \frac{k_2}{k_1} C_{A0}} = (k_1 + k_2)t$$

当平衡时:

$$r_+ = r_-$$

$$\frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{Ae}} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$C_{A0} = \frac{k_1 + k_2}{k_2} C_{Ae}$$

$$\ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = (k_1 + k_2)t$$

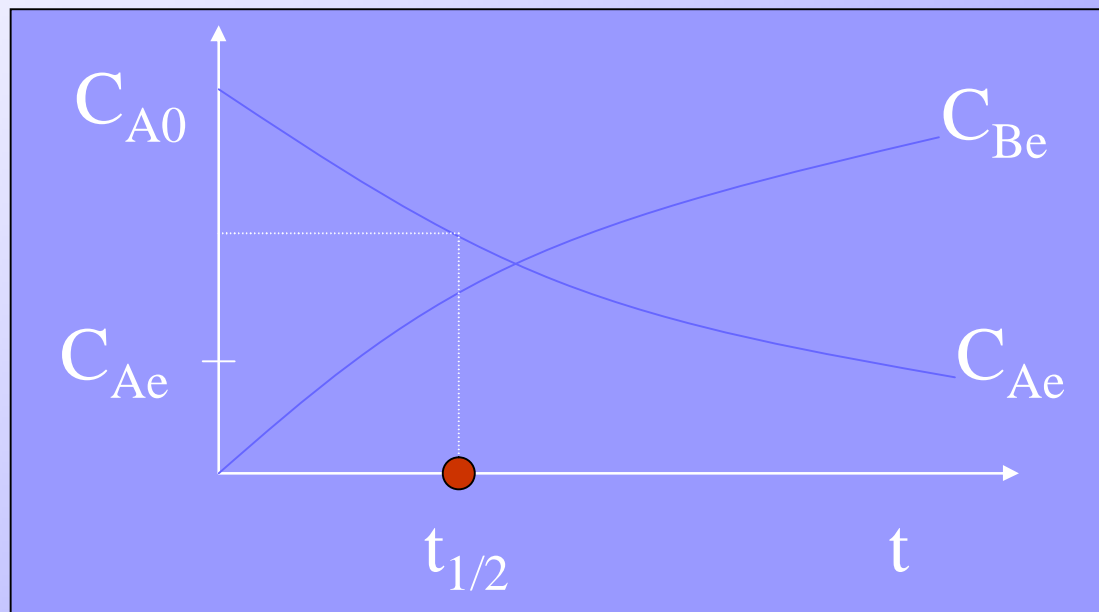
### 3. $k_1$ 、 $k_{-1}$ 的求取

$\ln(C_A - C_{Ae}) \sim t$ 作图

斜率  $k_1 + k_{-1} = S$

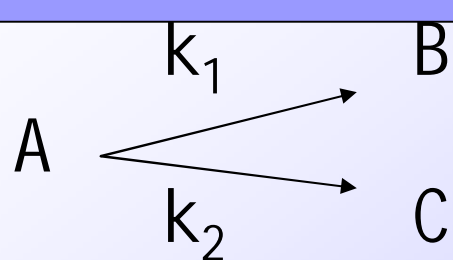
$k_1/k_{-1} = C_{Be}/C_{Ae} = K_C$  解联立可得  $k_1$ 、 $k_{-1}$

4. 半衰期: 定义  $C_A = 1/2(C_{A0} - C_{Ae}) + C_{Ae} = 1/2(C_{A0} + C_{Ae})$  的时间为半衰期。



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$$

## 二、平行反应



$$dC_B/dt = k_1 C_A$$

$$dC_C/dt = k_2 C_A$$

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

1.微分式:  $-dC_A/dt = (k_1 + k_2)C_A$

2.积分式:  $\ln(C_{A0}/C_A) = (k_1 + k_2)t$

3.  $k_1$ 、 $k_2$ 的求取

先求出 $k_1 + k_2$ ，根据 $k_1/k_2 = C_B/C_C$ 得到  $k_1$ 、 $k_2$

4.对平行反应两级数相同时:  $C_B/C_C = k_1/k_2$

## 5、各物质浓度随时间的关系

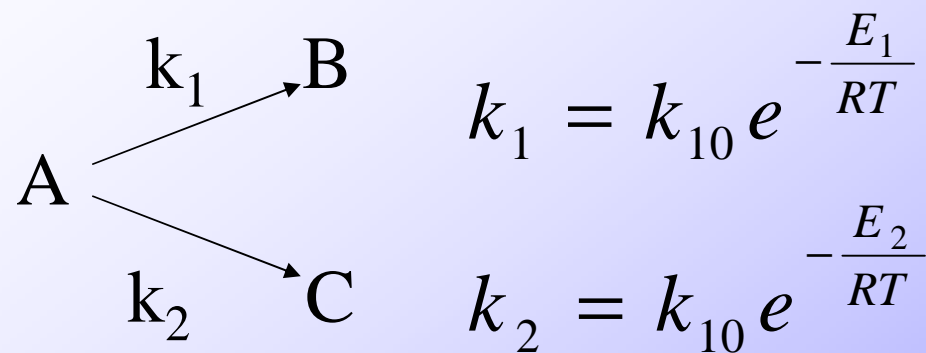
$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = (k_1 + k_2)t$$

$$C_A = C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 + k_2} \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right]$$

$$C_c = \frac{k_2 C_{A0}}{k_1 + k_2} \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right]$$

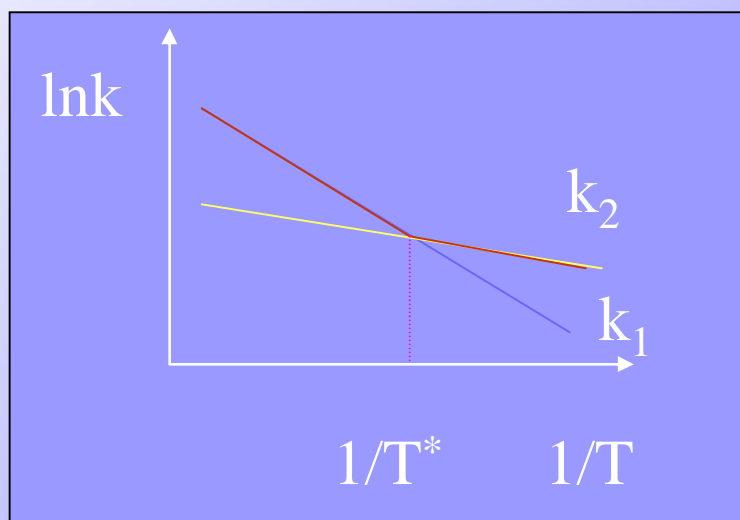
## 6、温度对平行反应的影响



$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

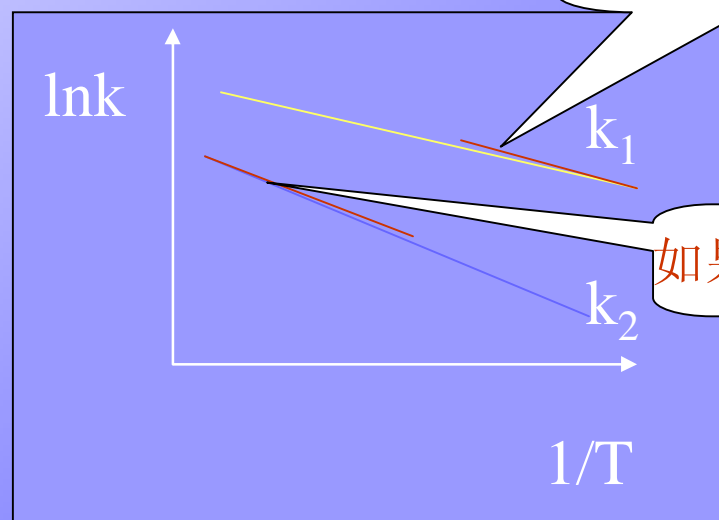
$$k_{10} > k_{20}$$

$$E_1 > E_2$$



$$k_{10} > k_{20}$$

$$E_1 < E_2$$

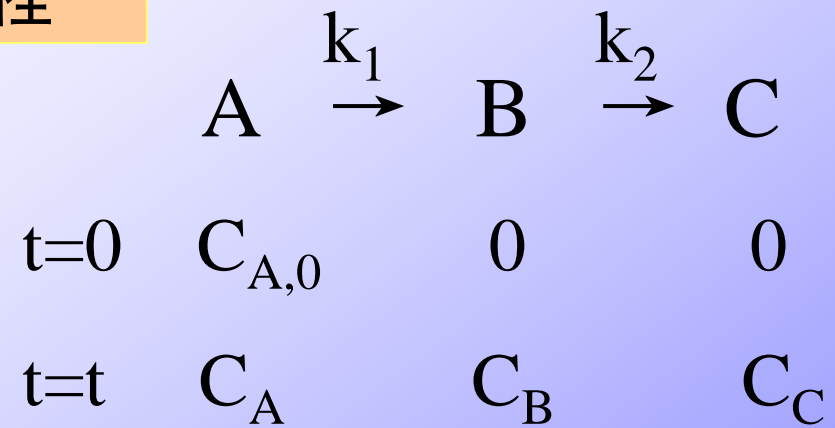


如果B是主产物

如果C是主产物

### 三、连串反应

#### 一、积分方程



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

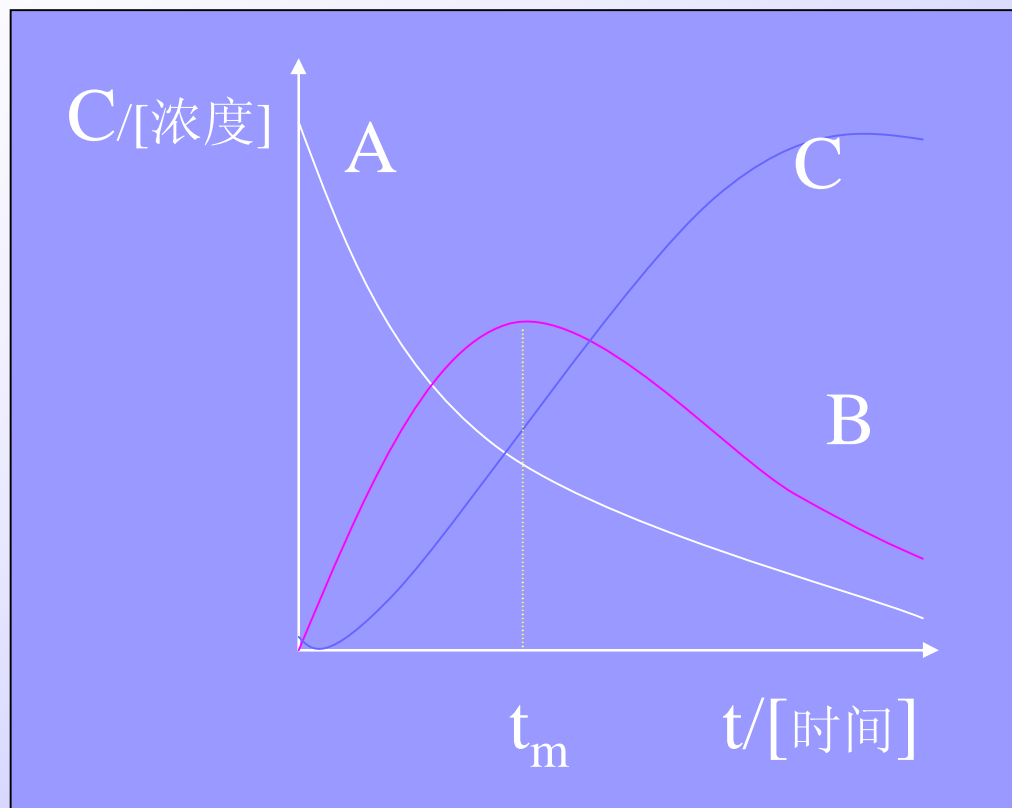
$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 C_{A,0} e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A,0}}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

$$C_C = C_{A,0} - C_A - C_B$$

$$C_C = C_{A,0} \left[ 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

## 二、B为目的产物时的最佳反应时间和浓度



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

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

### 三、C为目的产物时反应速率

$$\frac{dC_c}{dt} = k_2 C_B = k_2 \frac{k_1 C_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

#### 讨论

1、如果 $k_1 \gg k_2$ ，第二步是慢步骤

$$\frac{dC_c}{dt} = k_2 C_B$$

2、如果 $k_1 \ll k_2$ ，第一步是慢步骤

$$\frac{dC_c}{dt} = k_1 C_A$$

结论：在连串反应中，慢步骤是速控步

# § 9-9 复合反应速率的近似处理方法

## The Approximation Methods of Complex Reaction Rates

### 一、选取控制步骤

The rate-determining step

例一

剧院散场，剧院大门是速控步

例二



$$1. k_1 \gg k_2 \quad \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

$$2. k_1 \ll k_2 \quad \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A$$

♣ 连串反应总速率等于最慢的一步的反应速率

## 二、稳态近似处理

The steady-state approximation

在反应过程中，中间产物(intermediates)很活泼，一经生成便与其他分子起作用，故在反应过程中其浓度始终很低，可视为不随时间而变化。称为稳态(steady-state)。即：

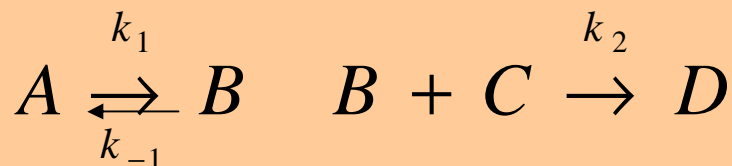
$$\frac{dC^*}{dt} = 0$$

式中：C\*为中间产物

例



机理:



$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B - k_2 C_B C_C = 0$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A}{k_{-1} + k_2 C_C}$$

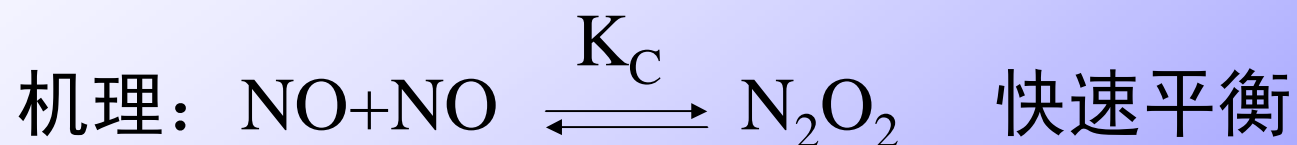
$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B C_C = \frac{k_1 k_2 C_A C_C}{k_{-1} + k_2 C_C}$$

- 讨论:
- 1、当  $k_{-1} \gg k_2 C_C$  时表现二级;
  - 2、当  $k_{-1} \ll k_2 C_C$  时表现一级。

### 三、平衡态法

Equilibrium State

例



$$K_C = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_2}}{C_{\text{NO}}^2} \quad C_{\text{N}_2\text{O}_2} = K_C C_{\text{NO}}^2$$

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k_1 C_{\text{N}_2\text{O}_2} C_{\text{O}_2} = k_1 K_C C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$$

## § 9-11 链反应机理

### The rate laws of chain reactions

大量反复循环的连串反应。反应实例：

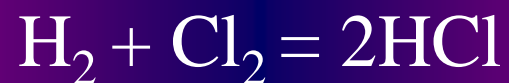
- 1、高聚物的合成，橡胶、塑料
- 2、石油的裂解
- 3、碳氢化合物的氧化和卤化

链反应由三步组成：

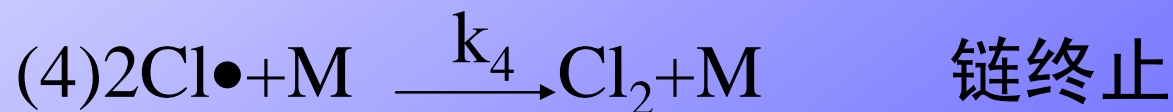
- 1、链的开始(引发);
- 2、链的传递(增长);
- 3、链的终止。

# 一、单链反应的特征

A chain reaction



.....



由(2)(3) 
$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = k_2 C_{Cl\cdot} C_{H_2} + k_3 C_{H\cdot} C_{Cl_2} \quad (1)$$

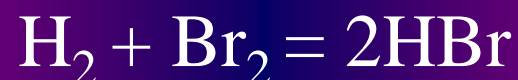
由(1)(2)(3)(4) 
$$\frac{dC_{Cl\cdot}}{dt} = k_1 C_{Cl_2} C_M - k_2 C_{Cl\cdot} C_{H_2} + k_3 C_{H\cdot} C_{Cl_2} - k_4 C_{Cl\cdot}^2 C_M = 0 \quad (2)$$

由(2)(3) 
$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = k_2 C_{Cl\cdot} C_{H_2} - k_3 C_{H\cdot} C_{Cl_2} = 0 \quad (3)$$

解出 $C_{Cl\cdot}$ 和 $C_{H\cdot}$ 代入 
$$(1) \quad \frac{dC_{HCl}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} C_{Cl_2}^{1/2} C_{H_2}$$

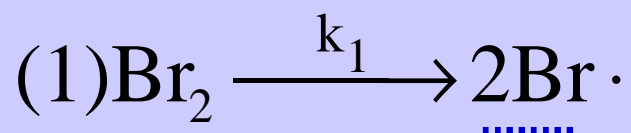
## 二、由单链反应的机理推导反应速率方程

1906年波登斯坦（Bodengstein）通过实验测定了如下反应的速率方程：

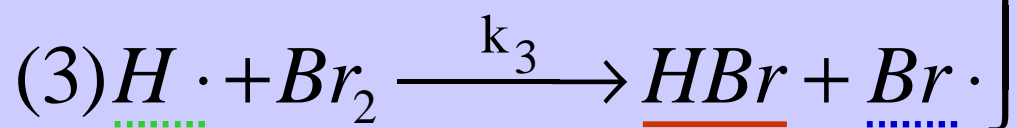
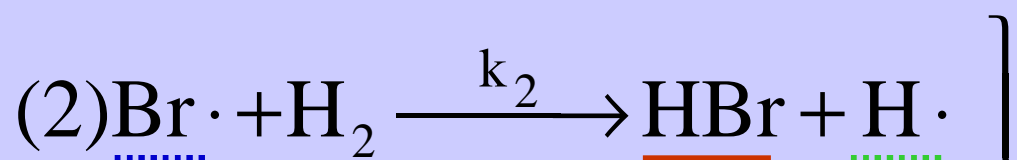


$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k \frac{C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}$$

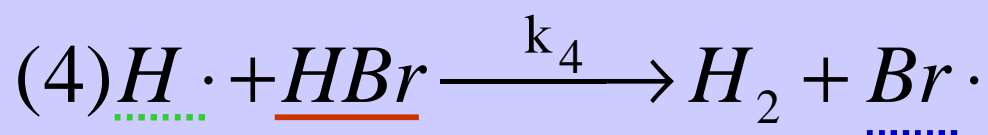
十三年以后，克里斯琴森（Christainsen）等人提出了如下连锁反应机理：



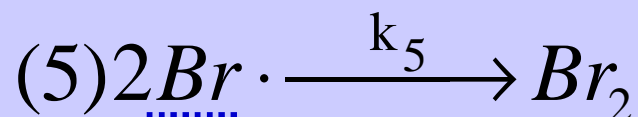
链的开始



链的传递



链的阻滞



链的终止

## 讨论问题？

- (1) 机理中 (4) 为什么起阻滞作用？
- (2) 在上述机理中下列反应是否也有可能性？

机理 (4) 对链反应起阻滞作用，不仅是因为它消耗了产物，而且因为它将活泼的传递物  $\text{H}\cdot$  转变为不活泼的  $\text{Br}\cdot$ 。

## 机理？



① ②解离能比 $\text{Br}_2$ 大得多，③活化能比 $\text{Br}\cdot + \text{H}_2$ 大

④ ⑤反应物的浓度与 $\text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot$ 相比小得多

### 三、支链反应与爆炸反应

Chains reaction and explosions

**热爆炸：**若某一放热反应在一个小空间内进行，反应热来不及散出，则温度升高。温度升高。促进反应速率加快，放热更多，温升更快，如此恶性循环，结果反应速率在瞬间大到无法控制而引起爆炸。

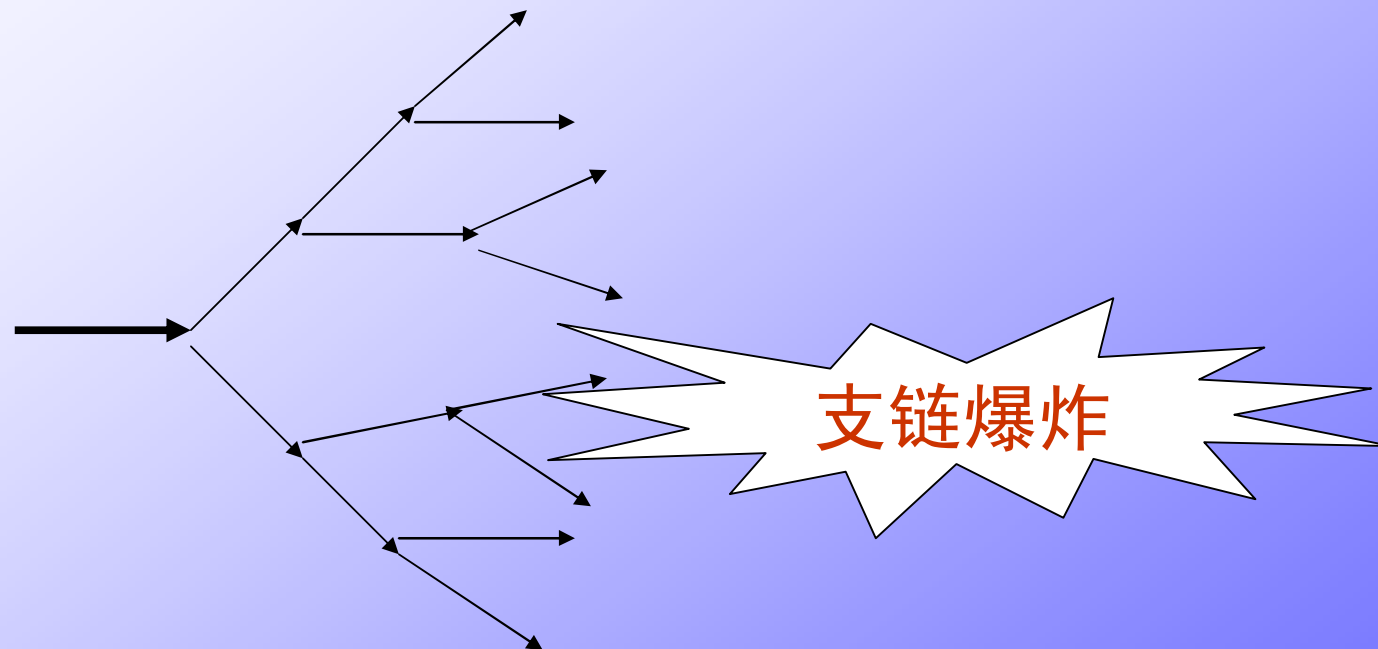
热爆炸

**支链反应：**消耗一个传递物的同时，再生两个或更多个传递物，迅猛发展，一瞬间就达到爆炸的程度。

支链爆炸

单链： → → →

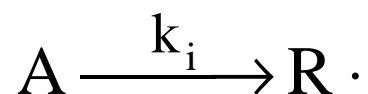
支链：



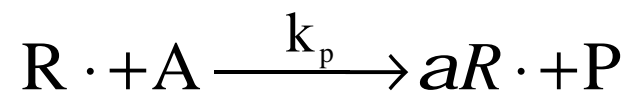
研究爆炸对于化工安全生产，对于经济建设和国防都有重要意义。

## 支链反应：链的传递过程呈枝叉发射状

链的引发

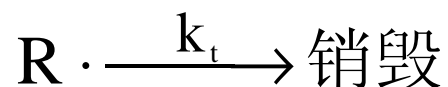


链的传递



.....

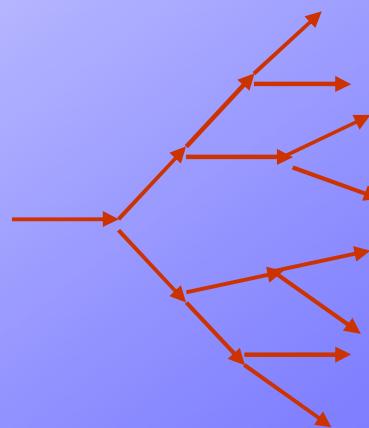
链的终止

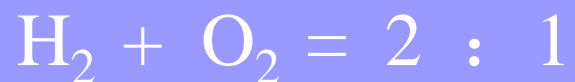


其中： $\alpha > 1$ 。

当 $\alpha=2$ 的支链反应

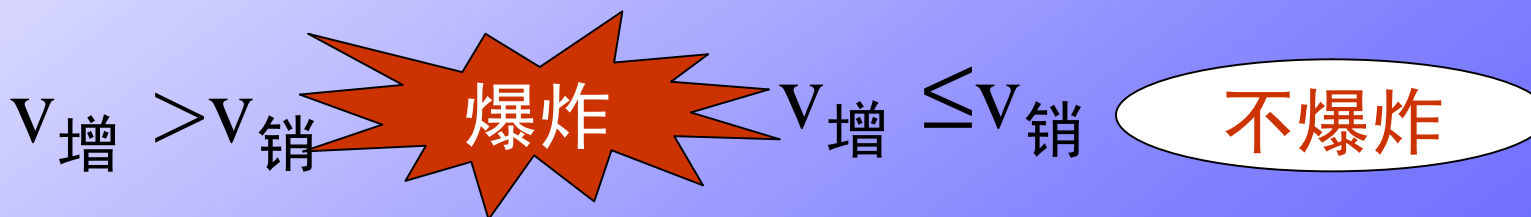
$$2^{100} = 10^{30}$$

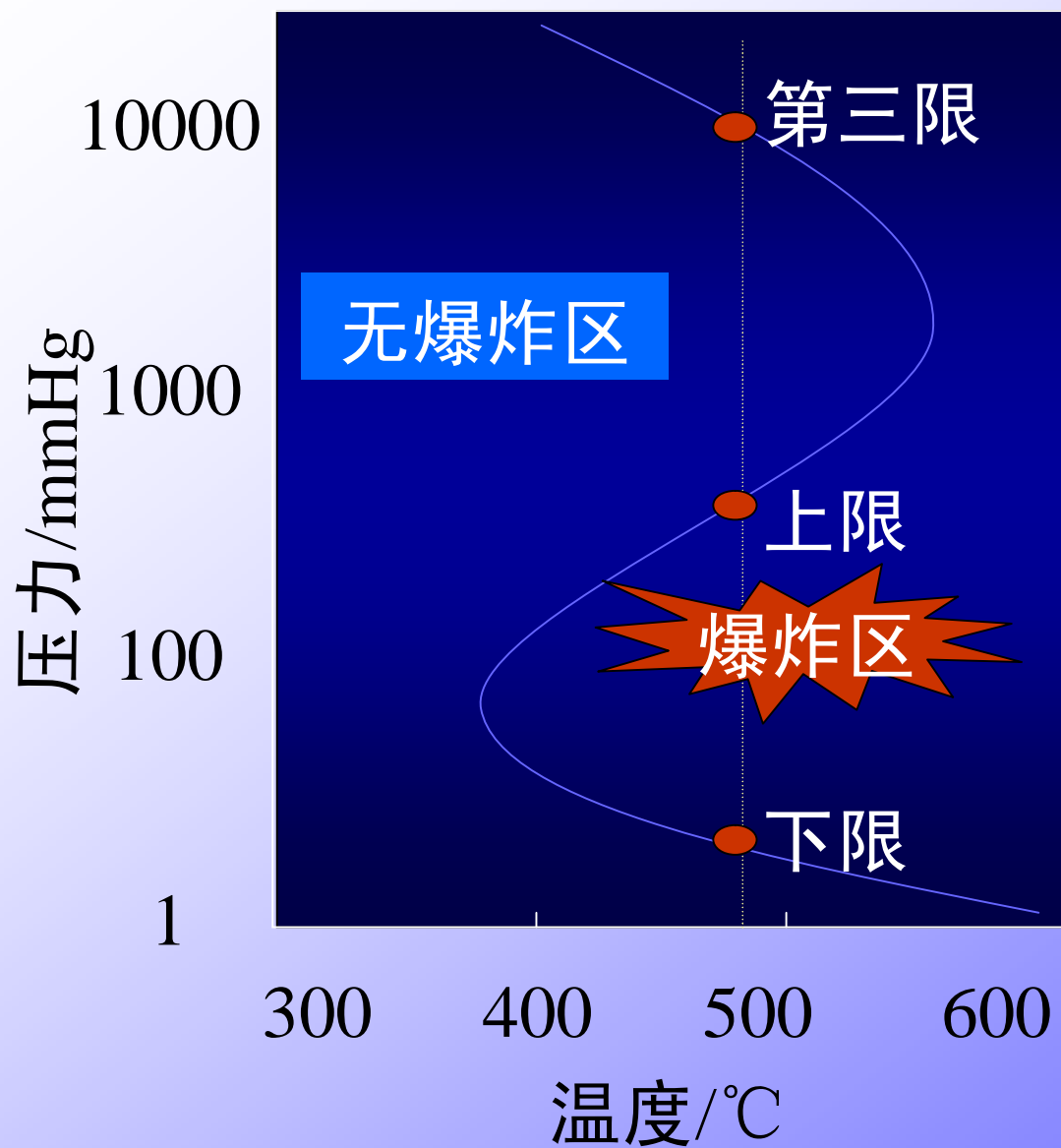




### 机理

- 1、 $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}\cdot$  链引发
- 2、 $\text{OH}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$  链传递(快)
- 3、 $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{O}\cdot$  链分支(慢)
- 4、 $\text{O}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}\cdot$  链分支(快)
- 5、 $\text{H}\cdot \rightarrow \text{器壁}$  器壁终止
- 6、 $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$  气相终止





- 1、低压时器壁**销毁**；
- 2、压力增加支链增长，进入**爆炸区**；
- 3、上限，气相**销毁**；
- 4、第三限**热爆炸**。

## 空气中的爆炸极限

物质	低限/%	高限/%
H <sub>2</sub>	4.1	27
NH <sub>3</sub>	16	74
CO	12.5	14
CH <sub>4</sub>	5.3	12.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.2	9.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.4	8.4
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.2	9.5

## 讨论题

已知反应 $A \rightarrow B$ 满足动力学方程 $-dC_A/dt = kC_A^n$ ,并在相同初浓度 $C_{A0}$ 条件下,得到下列实验数据:

- ①  $T=350^\circ\text{C}$ ,  $t'=752$ 分钟, 转化率 $x_1'=60\%$ ;
- ②  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $t=10$ 分钟, 转化率 $x_1=20\%$ ;
- ③  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $t=93.3$ 分钟, 转化率 $x_2=60\%$ 。

根据以上数据:

- 1、判断此反应为几级反应?
- 2、此反应活化能 $E=?$
- 3、如果要求在 $t=5$ 分钟, 转化率为 $95\%$ , 控温 $T=?$

## 解题思路:

1、由一级公式、n级公式试差反应级数;

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = kt$$

2、用两组不同温度下的数据求活化能;

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

3、求出转化率x=95%时的k, 然后代入阿氏求T。

解

1、将②③组代入3级方程  
k值相等

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right) = kt$$

2、将①③组数据代入右式

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

$$E_a = 1.455 \times 10^5 \text{ J}$$

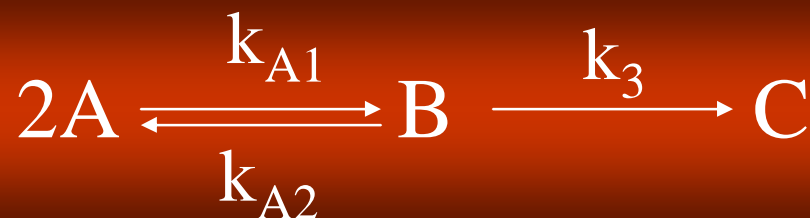
3、用3级公式用已知条件计算 $k_1$ ;

用题给条件 $t=5$ 分钟,  $x=95\%$  计算 $k_2$ ;

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

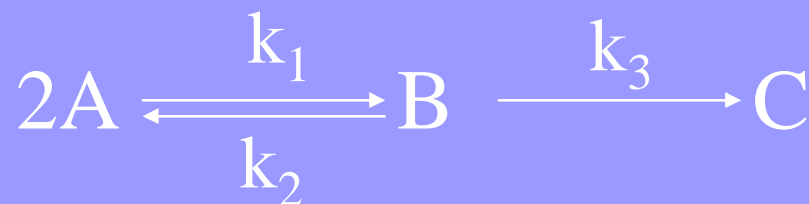
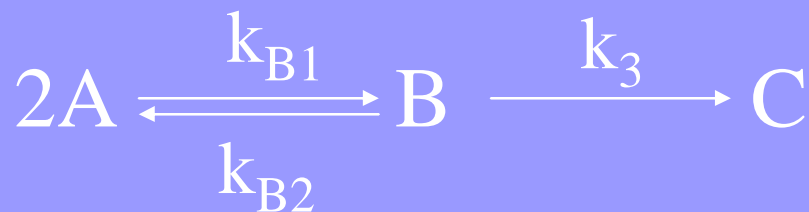
$$T_2 = 935 \text{ K}$$

例



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{A1}C_A^2 - k_{A2}C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2}k_{A1}C_A^2 - \frac{1}{2}k_{A2}C_B - k_3C_B$$



?

# 第十章 各类特殊反应的动力学

## § 10-1 溶液反应

**气相反应：**反应物分子可以在空间自由运动

**溶液反应：**反应物分子在溶液中扩散、碰撞、反应

### 溶剂影响

- 1、溶剂和反应物之间不起作用，只起障碍作用
- 2、溶剂和反应物有作用

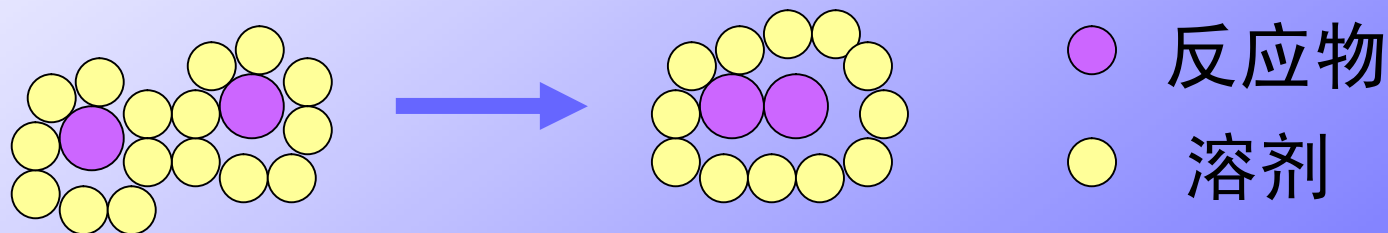
## 一、溶剂对反应物无明显相互作用

### 笼罩效应

溶液中每个反应物分子都被周围溶剂分子包围构成一个笼子。

在一个笼中的时间： $10^{-12}$ - $10^{-10}$ s

在一个笼中的碰撞： $10$ - $10^5$ 次



在同一个笼中的两个分子接触称为**遭遇**。

## 溶液反应为扩散和反应**两个过程**

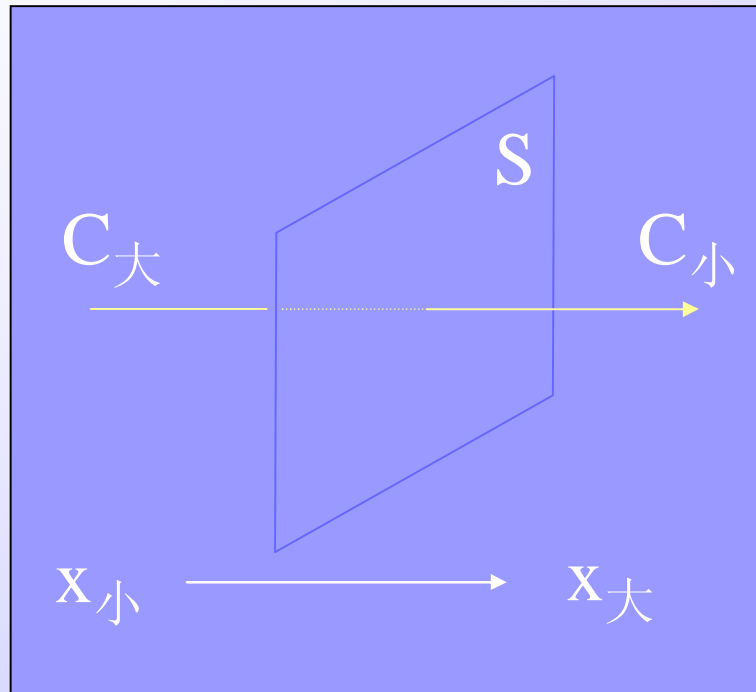
- 扩散控制：**

反应活化能小。反应速度快，对温度不敏感。

- 活化控制：**

反应活化能大，反应速度慢，对温度敏感。

## 扩散控制的反应



反应速率  $r = r_{\text{扩散}}$

$$r_{\text{扩散}} = \frac{dn_i}{dt} = -DS \frac{dC_i}{dx}$$

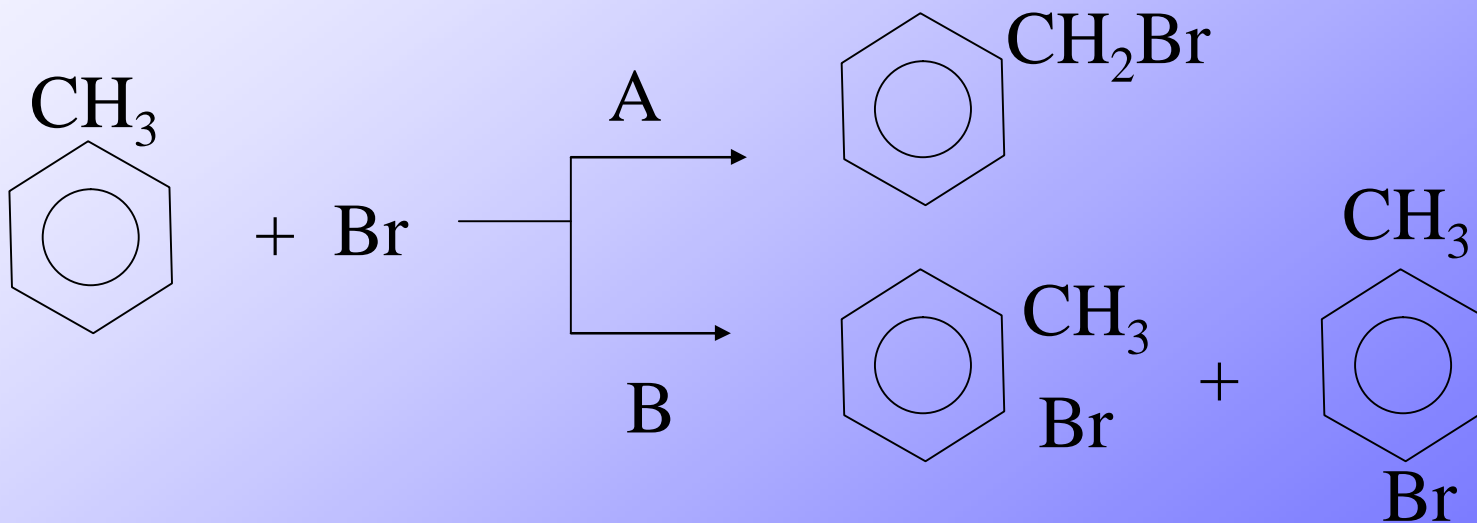
D: 为扩散系数

$$D = \frac{RT}{6 L ph r}$$

## 活化控制的反应

溶液扩散均匀，在笼中碰撞反应，同气相速率关系相似

## 二、溶剂对反应组分有相互作用

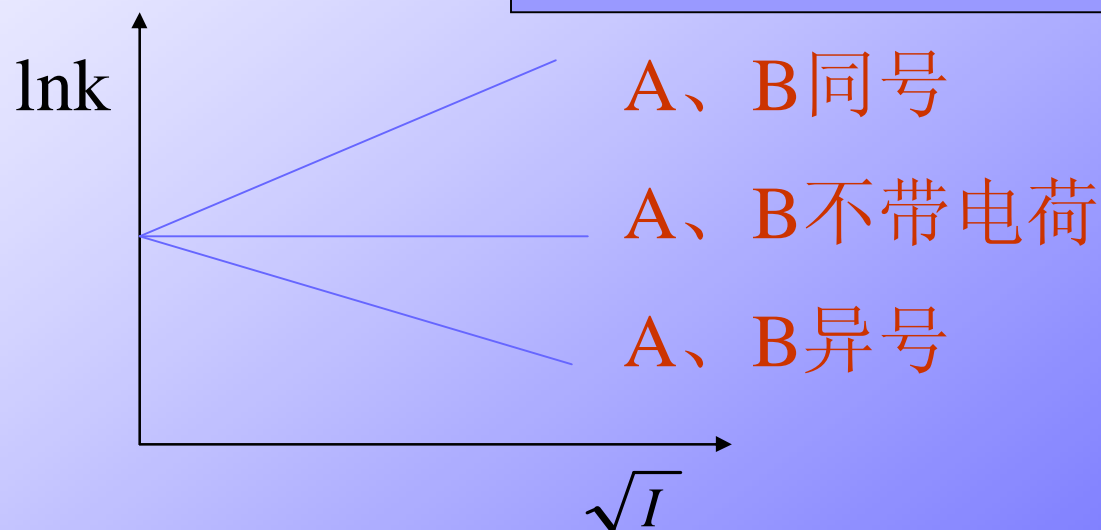


- 1、 $\text{CS}_2$ 作溶剂，A占85.2%
- 2、硝基苯作溶剂，B占98%

## 溶剂性质的影响:

- 1、介电常数的影响: 溶剂的介电常数大, 有利生成离子的反应, 不利于离子间化合反应。
- 2、溶剂极性的影响: 溶剂极性大, 有利生成物是极性物质。

3、离子强度的影响:



## § 10-2 光化学反应

热反应、电化学反应、光化学反应比较：

热反应

热运动 → 碰撞 → 动能  $> E_c$  → 反应

电化学反应

电能 → 化学能

光化学反应

光化：辐射能 → 化学反应

发光：化学反应 → 光能

## 光化学定律

**光化学第一定律:**只有被系统吸收的光,对化学反应变化才有效.

吸收光的过程称为光化学的**初级过程**。

以后的一系列过程称**次级过程**。

**光化学第二定律:**每吸收一个光子活化一个分子。

————— 光化当量定律

1mol光子的能量叫1爱因斯坦Em

$$1\text{爱因斯坦} = Lh n = Lh \frac{c}{l}$$

$$\begin{aligned} 1Em &= \left( 6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{2.9979 \times 10^8}{l} \right) J / mol \\ &= \left( \frac{0.1196 m}{l} \right) J / mol \end{aligned}$$

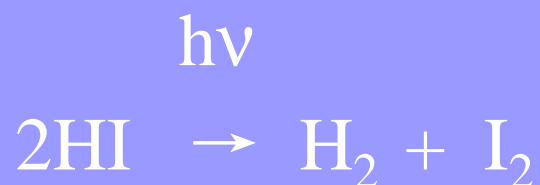
## 量子效应

吸收一个光子所能发生反应的分子数。

$$j = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{发生反应的摩尔数}}{\text{被吸收光的爱因斯坦数}}$$

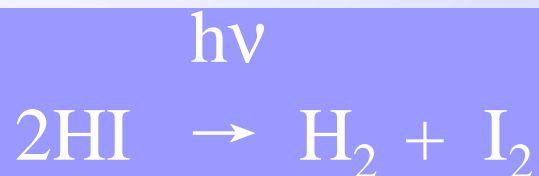
例

用波长为253.7nm的光来光解气体HI。



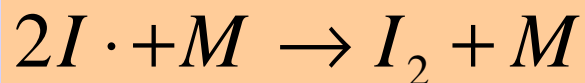
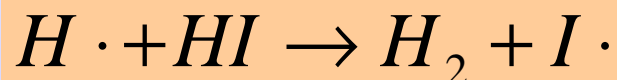
实验表明吸收307J的光能可分解HI  $1.30 \times 10^{-3} \text{mol}$ ，试求量子效率？

解



$$\begin{aligned}\text{被吸收的光子数} &= \frac{307 \text{ J}}{Lh \frac{c}{l}} = 307 \times \frac{253.7 \times 10^{-9}}{0.1196} \text{ mol} \\ &= 6.51 \times 10^{-4} \text{ 爱因斯坦 (mol)}\end{aligned}$$

$$j = \frac{1.30 \times 10^{-3}}{6.51 \times 10^{-4}} \approx 2$$



一个HI吸收光子，  
2HI分子起反应

## 光化学反应



### 机理

- 1、  $A_2 + hn \xrightarrow{k_1} A_2^*$  (活化) 初级过程
  - 2、  $A_2^* \xrightarrow{k_2} 2A$  (解离)
  - 3、  $A_2^* + A_2 \xrightarrow{k_3} 2A_2$  (失活)
- } 次级过程

$$\frac{dC_{A_2^*}}{dt} = k_1 I_a - k_2 C_{A_2^*} - k_3 C_{A_2^*} C_{A_2} = 0$$

$$C_{A_2^*} = \frac{k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}} \quad \frac{dC_A}{dt} = 2k_2 C_{A_2^*} = \frac{2k_2 k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}}$$

## 温度对光化学反应的影响

温度对光化学反应影响很小

## 光敏反应

光合作用中叶绿素是 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 进行光合作用的光敏剂

## § 10-3 催化反应

催化剂

参加化学反应，改变反应速度，反应结果，催化剂复原。

催化反应分类

单相催化(均相催化)  
多相反应(非均相催化)

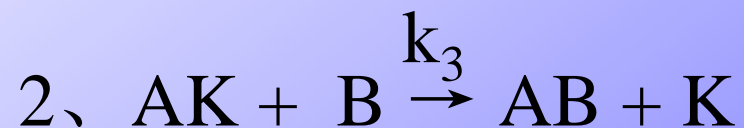
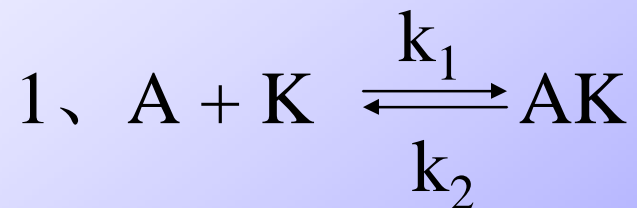
## 催化剂的基本特征：

1. 参加反应,但反应终了催化剂性质与数量不变
2. 只能缩短到达平衡的时间,不能改变平衡
3. 不能改变反应热,只能加速热力学可能的过程
4. 具有选择性

## 催化反应机理



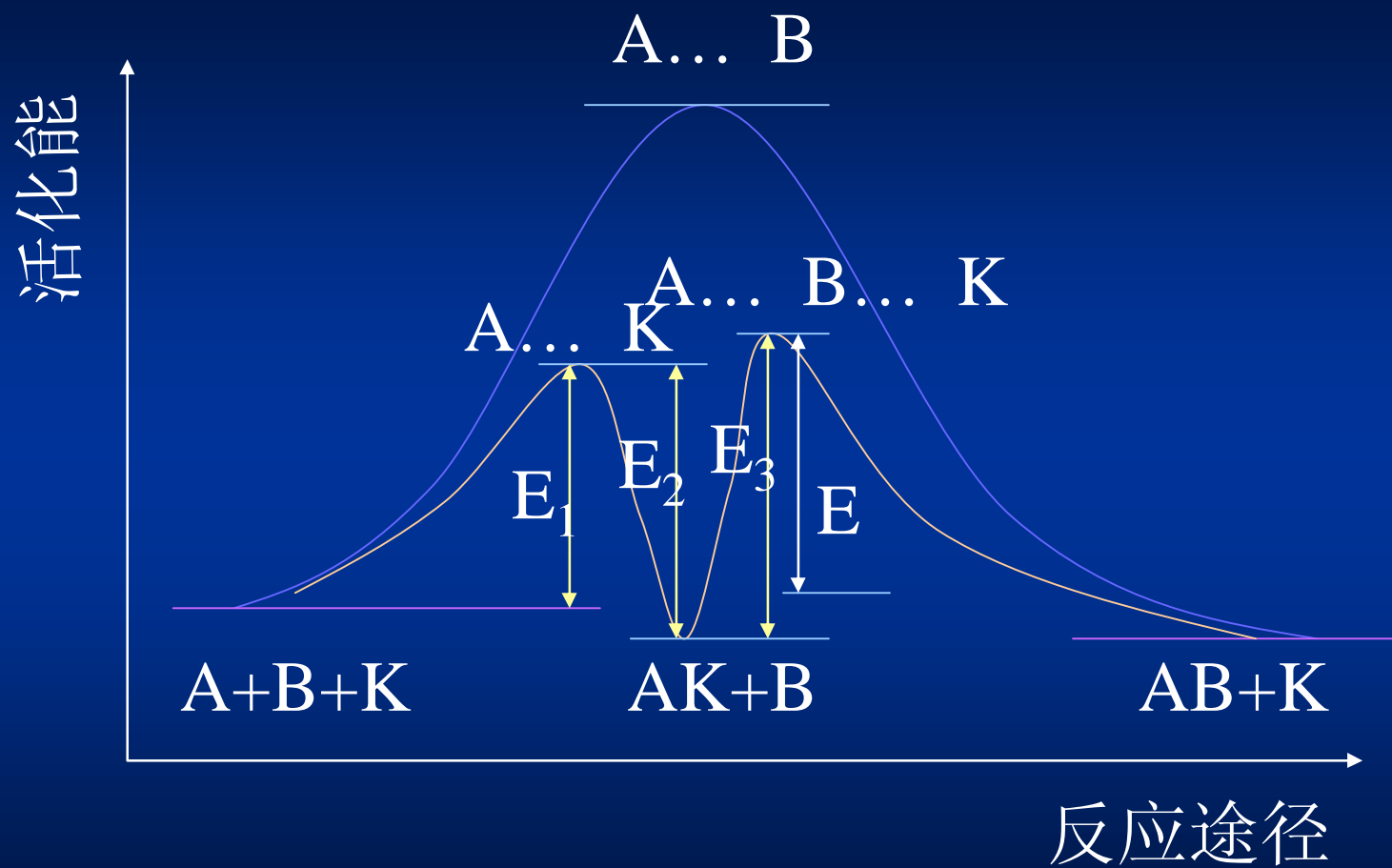
### 机理



$$\frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{k_1}{k_2} k_3 C_K C_A C_B$$

$$E = E_1 - E_2 + E_3$$

$$E = E_1 - E_2 + E_3$$



## 多相催化反应

气---固相催化反应

液---固相催化反应

### 多相催化反应步骤

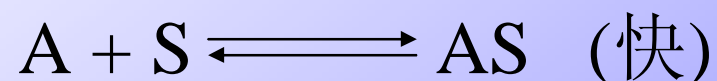
- 1、**外扩散**：由主体→催化剂外表面；
- 2、**内扩散**：催化剂外表面→内表面；
- 3、**吸附**：反应物吸附催化剂表面上；
- 4、**表面反应**：表面上进行化学反应；
- 5、**脱附产物从表面上解吸**；
- 6、**内扩散**：产物从催化剂内表面→外表面；
- 7、**外扩散**：催化剂外表面→主体。

反应类型：表面控制，扩散控制。

## 表面控制气固相催化反应动力学



机理



$$-\frac{dp_A}{dt} = kq_A = \frac{kb_A p_A}{1 + b_A p_A}$$