

## 第十章 化学动力学基础（一）

教学目的：

- 1.使学生理解一些动力学基本概念
- 2.掌握简单级数反应以及典型复杂反应的动力学特点。
- 3.理解并应用阿仑尼乌斯公式。
- 4.能用稳态近似、平衡假设等处理方法推导一些复杂反应的速率方程

基本要求：

- 1.掌握等容反应速率的表示法及基元反应、反应级数等基本概念。
- 2.对于简单级数反应，要掌握其速率公式的各种特征并能由实验数据确定简单反应的反应级数。
- 3.对三种典型的复杂反应，要掌握其各自的特点及其中比较简单的反应的速率方程。
- 4.明确温度、活化能对反应速率的影响，理解阿仑尼乌斯公式中各项的含义。
- 5.掌握链反应的特点，会用稳态近似、平衡假设等处理方法。

教学重点、难点：

简单级数反应以及典型复杂反应的动力计算；反应级数和活化能的测定；从反应机理推导速率方程。

教学内容：

### § 10.1 化学动力学的任务和目的

#### 一、化学动力学的任务和目的

化学热力学主要研究反应的方向、限度和外界因素对平衡的影响。解决反应的可能性，即在给定条件下反应能不能发生，及反应进行的程度？而化学动力学主要研究反应的速率及反应机理。主要解决反应的现实性问题。

化学动力学的基本任务是：了解反应速率；讨论各种因素（浓度、压力、温度、介质、催化剂等）对反应速率的影响；研究反应机理、讨论反应中的决速步等。

#### 二、化学动力学发展概况

1850年，人们提出浓度与反应速率的关系；十九世纪末：范特荷夫、阿仑尼乌斯讨论了反应速率与温度的关系；二十世纪化学动力学、催化等有了新的发展，特别是许多新技术如：激光、交叉分子束、计算机等用于动力学的研究，目前动力学的研究已从宏观动力学的研究进入到态-态反应动力学的研究。

### § 10.2 化学反应速率的表示

#### 一、反应速率的表示

在等容反应体系中，化学反应速率通常用反应物浓度随时间的变化率来表示，此为瞬时反应速率，但由于反应物浓度随时间的增加而减小，产物浓度随时间的增加而增加，反应速率一般规定为正值。故反应速率以反应物或产物表示时，分

别为  $\frac{dc_{\text{反应物}}}{dt}$  和  $\frac{dc_{\text{产物}}}{dt}$ ，但对于一般反应说，采用不同物质的浓度随时间的变化率表示时，反应速率的数值是各不相同的。我们可以选用反应中任何一种物质浓度

随时间的变化来表示反应速率，但是得到的速率数值可能互不相同，这样对同一反应就出现了用不同物质表示反应速率时，数值不等的现象。为了避免此现象，

现在统一将反应速率  $r$  定义为：反应进度随时间变化率来表示，即  $\frac{d\xi}{dt}$

## 二、反应速率的测定

要确立一个反应的速率，就必须测定不同时刻的反应物或产物的浓度，测定物质浓度的方法有化学法和物理法两种。

**化学法：**利用化学分析法测定反应中某时刻各物质的浓度，必须使取出的样品立即停止反应的进行。否则，测定的浓度并非是指定时刻的浓度。使反应停止的办法有骤冷、冲稀、加入阻化剂或除去催化剂等。究竟选用哪一种方法，视情况而定，化学法的优点是能直接得出不同时刻浓度的绝对值。

**物理法：**通过物理性质的测定来确定反应物或产物浓度，例如测定体系的旋光度、折光率、电导、电动势、粘度、介电常数、吸收光谱、压力、体积等的改变。此法较化学法迅速、方便，并可制成自动的连续记录的装置，以记录某物理性质在反应中的变化。但此法不能直接测量浓度，所以要找出浓度与被测物理量之间的关系曲线（工作曲线）。

同一反应在不同条件下，反应速率会有明显的差异，浓度、温度、催化剂等都是影响反应速率的主要因素，下面我们将分别加以讨论。

## § 10.3 化学反应的速率方程

### 一、化学反应的速率方程

表示反应速率和反应物浓度关系的方程称为速率方程，又称为动力学方程。在恒定温度下，化学反应速率与系统中几个或所有各个组分的浓度密切相关，这种依赖关系必须由实验所确定，反应速率往往是参加反应的物质浓度  $c$  的某种函数： $r = f(c)$ ，这种函数关系式称为速率方程。

### 二、基元反应和非基元反应

#### 1、基元反应

一个化学反应，可能是一步完成；但大多数化学反应是经过一系列的步骤而完成的。在反应过程中每一步骤都体现了反应分子间的一次直接作用的结果。凡分子、原子、离子、自由基等直接碰撞，一步实现的反应叫基元反应。

#### 2、反应分子数

是指在基元反应过程中参加反应的粒子（分子、原子、离子、自由基等）的数目。根据反应分子数可以将化学反应分子单分子反应，双分子反应，三分子反应，三分子以上的反应目前还未发现。

#### 3、反应机理的分类

(1) 简单反应：一步能够完成的反应叫简单反应。那么简单反应由一个基元反应组成。

**特点：**质量作用定律可直接用于每一基元反应，而简单反应本身是由一个基元反应组成，故质量作用定律可直接用于简单反应。

**质量作用定律：**当反应速率和反应物浓度成正比，质量作用定律只是描述基元反应动力学行为的定律。

(2) 复杂反应：由两个或两个以上的基元反应组成的反应叫复杂反应。

**特点：**质量作用定律不能直接应用，但质量作用定律可直接应用于每一基元

反应质量作用定律可应用于该反应中的每一基元反应。

注意：基元反应的速率方程可直接应用质量作用定律写出，而速率方程符合质量作用定律的反应不一定是基元反应。要跟踪一个反应，了解反应的真实历程目前是相当困难的。

近年来激光及分子束的应用，使人们可以掌握更多的基元反应的资料，以弄清反应机理，达到控制反应速率的目的。所以对于简单反应可直接写出速率方程，对于复杂反应或者从真实历程推出速率方程或者依靠实验数据推导速率方程。

### 三、反应级数和反应的速率常数

#### 1、反应级数

反应级数可以为 1、2、3、0，分数、整数、负数等，这都是由实验测定的。所以，反应级数由速率方程决定，而速率方程又是由实验确定，决不能由计量方程直接写出速率方程。

#### 2、反应的速率常数

速率方程中  $k$  称为速率常数或比速率，其物理意义为：参加反应的物质浓度均为单位浓度时 ( $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) 的反应速率的数值。 $k$  的大小与反应物的浓度无关，但与反应的本性、温度、溶剂、催化剂等有关； $k$  的大小可以代表反应的速率，表示反应的快慢、难易； $k$  的单位为： $[\text{浓度}]^{1-n} \text{ 时间}^{-1}$ ，即  $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{1-n}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

#### 3、反应分子数与反应级数的区别

(1) 意义不同：反应级数是速率方程中浓度方次的加和，反应分子数是参加基元反应的反应物的粒子数目。

(2) 适用的范围不同：反应级数用于简单反应、复杂反应在内的宏观化学反应，反应分子数适用于基元反应所对应的分散观化学变化。

(3) 取值不同：反应级数可以为 0、1、2、3、分数、负数，而且对指定反应，反应级数可依反应条件变化而改变。反应分子数只能为 1、2、3，对指定的基元反应为固定值。

(4) 对于简单反应来说，反应分子数和反应级数不一定一样，如蔗糖水解是双分子反应，但为一级反应。

(5) 简单级数反应不一定有简单的机理，一种级数关系不一定只有一种可供解释的机理。

(6) 速率方程不能写为  $r = kc_A^\alpha c_B^\beta \cdots$  形式的复杂反应，无级数可言。

(7) 基元反应有一定的分子数，对复杂的无一定分子数可言。

(8) 通过上述讨论可以看出：反应级数不一定等于反应分子数；反应级数不一定是简单正整数；反应级数不一定等于最慢步的分子数；反应级数不一定明确体现在速率方程中；反应级数不一定显示于浓度项中；反应级数不一定与计量系数一致。

## § 10.4 具有简单级数的反应

反应级数为一、二、三、零级的反应称为简单级数反应，但简单级数反应不一定是简单反应。

### 一、一级反应

凡反应速率只与反应物浓度一次方成正比的反应称为一级反应。

#### 1、一级反应速度方程：

设某一级反应  $A \rightarrow P$

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

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

积分式  $-\ln c_A = k_1 t + \text{常数}$

$$-\ln(a - x) = k_1 t + \text{常数}$$

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$$

2、一级反应的特点：

- (1)  $\ln c_A (\ln(a - x))$  与时间成正比，斜率为  $-k$
- (2) 一级反应的速率常数量纲为 (时间)<sup>-1</sup>
- (3) 动力学中将反应物消耗了一半所需的时间称为反应的半衰期，用  $t_{1/2}$  表示，

$t_{1/2} = \frac{0.6932}{k}$  可以看出，一级反应的半衰期与反应物的初始浓度无关。因此，对于一个给定的一级反应，当选用不同的起始浓度时，其半衰期并不改变。

(4) 一级反应的速率公式中有  $\frac{a}{a-x}$ ，所以任何与浓度成比例的物理量都可代替浓度代入速率公式。

3、一级反应实例

- (1) 放射性元素的蜕变反应均为一级反应，
- (2)  $N_2O_5$  的热分解反应：
- (3) 分子重排反应，如顺丁烯二酸转化为反丁烯二酸的反应
- (4) 蔗糖的水解反应

葡萄糖果糖这个反应实际上为二级反应，由于在溶液中水量很多，在反应过程中，其浓度可看作为一常数，反应表现为一级反应，故称该反应为“准一级反应”。

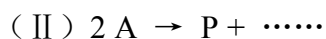
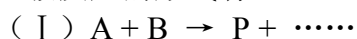
4、例解

二、二级反应：

凡反应速度与反应物浓度的二次方（或两种物持浓度的乘积）成正比的反应，称为二级反应。

1、二级反应速度方程

二级反应的形式有：



对反应 (I) 式讨论之： $A + B \rightarrow P + \dots\dots$

速率方程为  $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$

(1)、若 A、B 起始浓度相同,  $a = b$ , 则:  $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$

移项积分:

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \text{常数}$$

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

(2)、若 A、B 起始浓度不同, 即  $a \neq b$  则速率方程为:

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

积分式  $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + \text{常数}$

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

对反应 (II) 式讨论之

速率方程为  $\frac{dx}{dt} = k_2(a-2x)^2$

积分式  $\frac{x}{a(a-2x)} = k_2 t$

2、二级反应的特点

$$\frac{1}{a-x}$$

(1)  $\frac{1}{a-x}$  与  $t$  成线性关系, 斜率为  $k$ 。

(2) 二级反应的半衰期与起始物浓度成反比

(3)  $k_2$  的单位:  $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

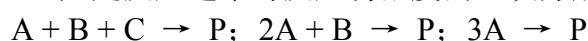
(4) 对二级反应, 若某一反应物大大过量, 则二级反应可转化为一级反应。

3、二级反应实例

(1) 乙烯、丙烯、异丁烯的二聚作用; (2) 乙酸乙酯的皂化反应; (3) 碘化氢、甲醛的热分解反应等。

三、三级反应

凡是反应速率与反应物浓度的三次方成正比的反应, 有下列三种形式:



1、三级反应速率方程

(1) 若反应物的起始浓度相同  $a = b = c$ , 则速率方程为:  $\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$

(2) 若  $a \neq b \neq c$ , 则速率方程为:  $\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x)$

积分:  $\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \text{常数}$

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

另外对于第二种形式:  $2A+B \rightarrow P$ , 速率方程为:  $\frac{dx}{dt} = k_3(a-2x)^2(b-x)$

积分结果为:  $\frac{1}{(2b-a)^2} \left[ \frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] = k_3t$

对于第二种形式:  $3A \rightarrow P$ , 速率方程为:  $\frac{dx}{dt} = k_3(a-3x)^3$

$$k_3 = \frac{1}{6t} \left[ \frac{1}{(a-3x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

2、三级反应的特点: ( $a = b = c$ )

(1)  $\frac{1}{(a-x)^2}$  与  $t$  呈线性关系, 斜率 =  $2k_3$ 。

(2) 半衰期  $t_{1/2} = \frac{3}{2k_3a^2}$

(3)  $k_3$  的单位为  $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3、三级反应实例

三级反应为数不多, 三级反应很少见的原因是因为三个分子同时碰撞的机会不多, 目前:

(1) 气相反应中仅知有五个反应属于三级反应, 而且都和 NO 有关, 这五个反应分别是两个分子的 NO 与一个分子的  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$  的反应, 除了认为上述反应为三分子反应外, 还有人认为上述反应是由两个连续的双分子反应构成。

(2) 溶液中:  $\text{FeSO}_4$  的氧化 (水中);  $\text{Fe}^{3+}$  与 I 的作用等。

四、零级反应

凡反应速率与反应物浓度的零次方成正比关系的反应。这类反应大多为气-固复相反应。

1、零级反应速率方程

对于反应:  $A \rightarrow P$ , 速率方程为:  $\frac{dx}{dt} = k_0c_A^0 = k_0$

积分  $x = k_0t$

## 2、零级反应特征

- (1)  $c_A$  成  $t$  线性关系，斜率 =  $-k_0$ 。
- (2)  $k_0$  的单位为 “ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ”。

$$(3) \text{ 零级反应半衰期 } t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

零级反应半衰期与反应物的起始浓度成正比关系。

## 3、零级反应实例

许多表面催化反应属零级反应，如氨气在钨丝上的分解反应；氧化亚氮在铝丝上的分解反应等等。这类零级反应大都是在催化剂表面上发生的，在给定的气体浓度（分压）下，催化剂表面已被反应物气体分子所饱和，再增加气相浓度（分压），并不能改变催化剂表面上反应物的浓度，当表面反应是速率控制步骤时，总的反应速率并不再依赖于反应物在气相的浓度，这样，反应在宏观上必然遵循零级反应的规律。

## 五、反应级数的确定

反应级数是动力学一个重要参数。反应级数的确定，可帮助我们确立反应速率方程，了解浓度对反应速率的影响程度。一方面通过调整浓度来控制反应速率；另一方面可帮助我们了解反应机理，了解反应的真实过程。

反应级数的确定主要有以下几种方法：

### 1、积分法（整数级数）

- (1) 尝试法：
- (2) 作图法：

### 2、微分法（整数或分数级数）

(1) 以某一起始浓度的反应物进行实验，根据实验数据，作反应物浓度对时间的曲线（ $c \sim t$ ），当反应物浓度为  $c_1$  时，反应速率为  $r_1$ ，当反应物浓度为  $c_2$  时，

$$n = \frac{\lg r_1 - \lg r_2}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

反应速率为  $r_2$  所以有

(2) 由于  $\lg r = \lg k + n \lg c$ ，以  $\lg r \sim \lg c$  作图，斜率即为  $n$ ，可求得  $n$ 。

(3) 由反应物在不同起始浓度  $c_0$  下的起始速率求  $n$ 。由于  $\lg r_0 = \lg k + n \lg c_0$  则由不同起始浓度下的反应速率可求出  $n$ 。以  $\lg r_0$  对  $\lg c_0$  作图，直线斜率为  $n$ ；或由两组数据计算  $n$ 。

### 3、半衰期法

### 4、改变物质数量比例的方法

## § 10.5 几种典型的复杂反应

复杂反应：包含了两个或两个以上的基元反应，这里讨论的典型复杂反应是指：对峙反应、平行反应、连续反应。

### 一、对峙反应

一个反应在正、逆两个方向都能进行，且正逆反应速率大小相当，这类反应称为对峙反应，其类型有：

- 1-1 型对峙反应；
- 1-2 型对峙反应；

2-2 型对峙反应等，这里主要讨论 1-1 型对峙反应。

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

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

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

$k_1$ 、 $k_{-1}$  分别为正、逆反应速率常数。

## 二、平行反应

反应物同时平行地进行着两个或两个以上不同反应时称其为平行反应，在有机化学中经常碰到平行反应，

对平行一级反应： $k_1$ 、 $k_2$  分别为两反应的平衡常数

$$\text{总反应速率 } r = (k_1 + k_2)(a - x)$$

$$\text{积分得 } \ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)t$$

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

即两个平行反应的产物数量之比等于速率常数之比，这是平行反应的重要特征，

联立两式可求  $k_1$ 、 $k_2$  值。 $\frac{k_1}{k_2}$  值代表了反应的选择性，如设法改变其比值，使某一反应的速率常数远远超过另一反应的速率常数，则得到更多的所需产物。方法常有两种：1. 选择合适的催化剂；2. 调节温度

## 三、连续反应（连串反应）

如果一个复杂反应，要经过几个基元反应才能达到最终产物，其中前一个基元反应的产物为后一个基元反应的反应物，如此连续进行，称这种反应为连续反应。

设某连续反应为： $A \rightarrow B \rightarrow C$  设反应物起始浓度为  $a$ ，反应  $t$  时刻时各物

质浓度为  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ，则  $x+y+z=a$ 。则各物质变化的速率方程为： $-\frac{dx}{dt} = k_1x$ ；

$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y$ ； $\frac{dz}{dt} = k_2y$  移项积分可得  $xyz$  的表示式。A 的浓度逐渐降低，B 的浓度先增加后减小，中间了现极大值，C 的浓度不断增加。

$$\text{当 } y \text{ 有极大值时，} \frac{dy}{dt} = 0 \text{ 其相应的时间证为 } t_m \text{， 则 } t_m = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} \text{，}$$



$y_m$  的大小与  $a$ , 及  $\frac{k_2}{k_1}$  的比值有关: 如果  $k_1$ 、 $k_2$  相差较大时: 当  $k_1 \gg k_2$  时, 则 A 很快转化为 B, 而生成 C 的速率主要取决于第二步反应; 当  $k_1 \ll k_2$  时, 则中间产物一旦生成, 立即转化为 C, 因此总反应速率只取决于第一步。所以连串反应不论分几步完成, 都是最慢的一步控制着全局。前面重点讨论了浓度对反应速率的影响 (浓度与反应速率的关系), 下面我们讨论温度对反应速率的影响。

### § 10.6 温度对反应速度的影响-阿仑尼乌斯经验式

温度升高时, 反应速度一般增加, 但不同类型的反应, 温度对反应速度的影响不同, 大致可分为下列几种情形:

#### 一、范特霍夫 (Van't Hoff) 规则

1884 年, 根据实验事实总结出—条规律, 当温度升高 10 K, 一般反应速率大约增加 2~4 倍, 据此规律可大概估计温度对反应速度的影响。

#### 二、阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 方程

1889 年, Arrhenius 研究了不同温度下酸度对蔗糖转化为葡糖和果糖转化速率的影响, 发现  $\ln k \sim T$  作图可得一直线, 而且许多反应的  $k$  与  $T$  之间都有这样关系。据此就提出了著名的阿仑尼乌斯方程, 它有三种形式:

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

对数式 
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{常数}$$

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

式中  $k$  为速率常数,  $A$  为指前因子或频率因子,  $E_a$  为反应的实验活化能或阿仑尼乌斯活化能。 $A$ 、 $E_a$  是反应本性决定的常数, 与反应温度、浓度无关。很显然:  $T$  升高时,  $k$  增大;  $E_a$  越大,  $k$  越小。

### § 10.7 活化能 $E_a$ 对反应速率的影响

#### 一、活化能

1889 年, 阿仑尼乌斯对自己经验公式进行了理论解释提出了活化能的概念。在阿氏公式中, 他把  $E_a$  看作常数, 这在一定的温度范围内与实验结果是相符的, 但温度过高时,  $\ln k$  与  $T$  的线性关系就不是很好, 说明  $E_a$  与温度有关, 另对一些复杂反应情况就比较复杂了。对于基元反应, 有明确的含义与意义; 对于复杂反应,  $k$  和  $E_a$  就没有明确的含义, 一般称其为表现速率常数和表现活化能 (或实验活化能)。

#### 二、活化能与温度的关系

三参量公式 
$$k = AT^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$A$ 、 $m$ 、 $E_a$  可由实验确定, 与温度无关

### 三、活化能的计算

1、计算法：

2、作图法：

3、由键焓估算活化能

(1) 分子分解为自由基的基元反应：

(2) 自由基和分子之间的基元反应

(3) 自由基复合反应

(4) 分子间的基元反应

### 四、活化能大小对反应速率的影响

1、活化能不同的反应对温度的敏感性

反应 1,  $E_{a,1}$  ; 反应 2,  $E_{a,2}$  , 如果  $E_{a,1} < E_{a,2}$  , 那么:

(1) 对于一个给定的反应, 高温区  $k$  随温度的变化没有低温区  $k$  随温度变化明显。如反应 1, 在高温区温度从 1000 K  $\rightarrow$  2000 K,  $\ln k$  从 2.2  $\rightarrow$  2.5, 而在低温区, 温度从 326K  $\rightarrow$  463 K, 但  $\ln k$  却从 1.0  $\rightarrow$  1.5。

(2) 对于两个不同的反应, 升高温度更有利于活化能高的反应加快速率。如反应 2 温度从 1000 K  $\rightarrow$  2000 K, 其  $\ln k$  从 1.0  $\rightarrow$  1.5, 而反应 1 温度从 1000 K  $\rightarrow$  2000 K, 其  $\ln k$  从 2.2  $\rightarrow$  2.5。因此升高温度, 活化能高的反应速率升高更快。今有两个反应, 其速率常数和活化能分别为  $k_1, E_1$ ;  $k_2, E_2$ 。根据上述关系作如下讨论:

①当  $E_1 > E_2$ ,  $T$  升高时, 说明温度升高时  $k_1$  的增加值大于  $k_2$  的增加值; ②当  $E_1 < E_2$ ,  $T$  升高时, 说明温度升高时  $k_1$  的增加值小于  $k_2$  的增加值。因此, 在两个反应中, 高温有利于活化能较大的反应, 低温有利于活化能较小的反应。

对于平行反应如果 B 为主产物, C 为副产物, 如果  $E_1 > E_2$ , 则宜于用较高温度; 如果  $E_1 < E_2$ , 则宜于用较低温度。又例如连串反应  $A \rightarrow B \rightarrow C$  如果 B 为主产物, 如果  $E_1 > E_2$ , 则宜于用较高温度; 如果  $E_1 < E_2$ , 则宜于用较低温度。

2、活化能及指前因子对平行反应和连续反应的影响

例如平行反应:

当  $E_1 > E_2$  时,  $A_1 > A_2$  两条直线相交,  $A_1 < A_2$  两条直线不可能相交。

当  $E_1 > E_2$ ,  $A_1 > A_2$  两直线相交, 低温时,  $k_2 \gg k_1$  整个反应以  $A \rightarrow C$  为主, 当温度较高时,  $k_1 \gg k_2$ , 整个反应以  $A \rightarrow B$  为主, 因此, 对平行反应  $E_1 > E_2$ ,  $A_1 > A_2$  时, 整个反应的  $\ln k \sim T$  关系在一定温度区间将出现斜率突变的情况。若  $E_1 > E_2$ ,  $A_1 < A_2$  则  $L_1$  与  $L_2$  不可能相交, 这时  $k_2$  恒大于  $k_1$  (因为  $A_2$  大,  $E_2$  小)。因此对平行反应, 当  $E_1 > E_2$ ,  $A_1 > A_2$  时, 高温有利于 B 的生成, 低温有利于 C 的生成, 而对  $E_1 > E_2$ ,  $A_1 < A_2$ , 整个温度范围均有利 C 的生成。总之平行反应中, 哪个反应快, 哪个反应的产物量就多。当  $E_1 < E_2$  时,  $A_1 > A_2$  和  $A_1 < A_2$  的分析方法与上述情况类似, 这里从略。

对于连串反应: 当  $E_1 > E_2$  时,  $A_1 > A_2$  两直线相交,  $A_1 < A_2$  两直线不相交。温度较低时,  $A \rightarrow B$  速率很慢, 成为速率控制步骤, 总反应速率由它决定; 当温度升高到一定数值后,  $A \rightarrow B$  的反应速率比  $B \rightarrow C$  的反应速率增加得快, 此时  $B \rightarrow C$  成为速率控制步骤。当  $E_1 > E_2$  时,  $A_1 < A_2$ , 在任何温度下  $k_2 > k_1$ , 连串反应的总速率为  $A \rightarrow B$  所控制。因此, 对连串反应, 当  $E_1 > E_2$ ,  $A_1 > A_2$  时, 高温时  $B \rightarrow C$  为控制步骤, 低温时  $A \rightarrow B$  为控制步骤; 当  $E_1 > E_2$ ,  $A_1 < A_2$  时,  $A \rightarrow B$  始终为控制步骤。总之连串反应中, 整个反应速率由慢步骤决定。当  $E_1 < E_2$  时,  $A_1 > A_2$  和  $A_1 < A_2$  的分析方法与上述情况类似, 这里从略。

## § 10.8 链反应

在动力学中有一类特殊的反应，只要用热、光、辐射或引发剂等使反应引发，如果不加控制，反应便会自动发展下去，象链条似的一环扣一环，称这类反应为链反应。如：高分子化合物的自由基聚合反应，石油热裂解，燃烧和爆炸反应等。

一、链反应的三个阶段（链引发、链传递、链中止）

### 1、链引发

通过加热、光照或加入引发剂生成活性质点（自由基）的反应。在这个反应过程中需要起始分子的化学键断裂而生成自由基，因此反应所需的活化能与所断裂化学键所需的能量是同一数量级。

(1) 热引发：通过加热使分子活化分解，形成自由基，一般热引发比较困难。

(2) 光引发：以适当波长的光使分子活化而产生自由基

(3) 引发剂引发：通过加入引发剂产生自由基

### 2、链的传递

自由基或自由原子等活性质点参与反应，产生一个或几个新的活性质点，新的活性质点又参与反应，如此不断进行下去，称这种过程为链的传递。

在链传递过程中，根据自由基数目变化不同，分为直链传递和链支化。

### 3、链中止

自由基的销毁使链反应中断的过程称为链中止。常见的链中止有两种：两个自由复合的气相链中止和器壁链中止。

根据链传递方式的不同，可将链反应分为直链反应和支链反应。

## 二、直链反应— $H_2$ 与 $Cl_2$ 的反应历程和速率方程

直链反应就是在链的传递中，一个活性质点参加反应后只产生一个新的活性质点。 $H_2$  与  $Cl_2$  的反应就是一个典型的直链反应。速率方程不仅涉及  $H_2$ 、 $Cl_2$  的浓度而且还涉及活性很大的自由基  $H\cdot$ 、 $Cl\cdot$  的浓度，如何计算这些活性质点的浓度呢？这里介绍一种近似处理方法-稳态近似处理法。

稳态近似处理法：在反应过程中，活性质点是十分活泼的，它们只要碰上任何分子或自由基将立即发生反应，这些反应性很强的粒子在反应过程中浓度是很低的。因此，反应达到稳定状态后，这些活性质点的生成速率与消耗速率近似相

等，它们的浓度基本上不随时间变化。对于  $H\cdot$ 、 $Cl\cdot$  来说：
$$\frac{dc_H}{dt} = 0 \quad ; \quad \frac{dc_{Cl}}{dt} = 0$$

这样处理方法叫做稳态近似处理法。

## 三、支链反应—— $H_2$ 与 $O_2$ 的燃烧反应

支链反应：一个活性质点参加反应，产生二个或二个以上的活性质点的反应称为支链反应。 $H_2$  和  $O_2$  的燃烧反应就是支链反应。支链反应中有较多的活性质点产生，致使反应速度急剧增加，所以支链反应常常导致爆炸。例如原子弹爆炸，爆鸣气爆炸等。但不是所有的支链反应在任何情况下都会发生爆炸的，只要我们控制得好，反应也可平稳地进行，而不发生爆炸。如图  $H_2$  和  $O_2$  的混合气体（比例为 2:1）燃烧反应的爆炸界限。由图可见，在 730 K 以下，反应速度缓慢，在 870 K 以上任何压力下都发生爆炸，而在 730 K~870 K 范围内则有一个爆炸区，在这个区间内每个温度下均有二个压力界限作，称第一爆炸界限和第二爆炸界限。对于  $H_2$  和  $O_2$  体系还存在第三爆炸界限（热爆炸限）。当体系压力在第一爆炸限以下时，反应速度缓慢而不爆炸，这是因为气体比较稀少，活性质点在器壁上销毁速率占优势，链的销毁速率大于链的发展速率，故不爆炸。压力增加时，

活性质点与分子碰撞机会增大，链的发展速率急增，结果导致爆炸。但压力增大到第二爆炸限时，气体浓度已相当大，气体分子碰撞相当频繁，而这时活性质点浓度已很大，结果这些活性质点的相互碰撞，活性质点与惰性分子的碰撞机会急增，气相链中止占优势，在这些碰撞中相当一部分将使链中止，结果链的销毁速率又大于链的发展速率，又不发生爆炸。一般说来爆炸反应有两种机理（1）支链爆炸，如上所述  $H_2$  与  $O_2$  的支链反应，由于在链传递中发生了链的支化，销毁一个自由基的同时产生更多的自由基，而且链的终止速度又较小，这样随反应的进行，自由基的浓度迅速上升，反应链的数目也迅速增加，总反应速率迅速加快，这样又产生更多的自由基，反复进行最终导致爆炸。（2）热爆炸，当一个放热反应在散热不良，甚至无法散热的条件下进行时，反应使系统的温度急剧上升，而温度的上升又促进该放热反应速率的迅速增加，使反应在短时间内放出大量的热，这更促使温度上升，如此循环下去，速率越来越快地增长最终导致了爆炸，称为热爆炸。第三界限又称为热爆炸限，其以上的爆炸为热爆炸，为防止热爆炸，必须使反应热能及时散发出去，或者控制进入反应口的原料气量，使反应按控制的速度进行。对于支链反应，我们可以利用爆炸限的原理达到防爆的目的。例如当温度为 730 K 时，压力低于 200 Pa、高于 6666 Pa 爆炸气 ( $H_2+O_2$ ) 不会爆炸，实验证明：氢氧混合气体，当氢的体积分数在 4~94% 之间就可能发生爆炸，而当氢的百分含量小于 4%，或大于 94% 时，便不会发生爆炸，一些可燃气体在空气中的爆炸界限（室温，1 p<sup>0</sup>，% 体积）在空气中的爆炸限。检查含有可爆气体的设备等应使反应在爆炸低限以下进行，或用惰气吹风使反应气体组成低于爆炸界限。

### § 10.9 拟定反应历程的一般方法

反应机理是指反应物转变为产物的真实过程，反反应机理的确定是一个既重要而又复杂的问题。确定一个反应机理必须根据实验所得到的速度方程和有关数据（如活化能等）并参照实际情况和理论分析提出可能的机理，然后对机理进行验证，如果检验的结果与实验一致，这个机理才算是可接受的。

#### 一、从反应级数确定反应机理

- 1、如果从实验上得知反应对某反应物的反应级数为分数级数则反应机理的控制步骤前有该反应物的解离平衡存在。
- 2、当反应方程式中某反应物的计量系数大于反应级数，则在控制步骤之后有该反应物参加的反应存在，而且此反应速率一般与总反应速率无关。
- 3、当产物出现在速率方程的分母中，可认为该产物是在控制步骤前的平衡反应中产生。
- 4、凡是有自由基参加的反应并不一定都具有分数级数，而有分数级数的速率方程列可能有自由基参加反应。
- 5、反应级数在探讨反应机理中起着特别重要的作用，具有简单级数的反应并不一定是简单反应。

#### 二、用示踪原子确定反应机理

将特定的同位素引入反应系统，考察同位素在反应过程中如何分布，可以判断反应时断键的位置；可以判断反应过程中产生那些物质，它们的先后次序等等。用辐射检测器能准确地定量 10<sup>-3</sup> 微居里或更少的放射性。

#### 三、游离基或原子的检出确定反应机理

- 1、金屋镜法：将四甲基铅的蒸气混入惰性气体后通过玻璃管，当 A 部分加热时，

四甲基铅  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  分解，铅就附着在玻璃管的内侧而形成金属镜，然后将反应气体通过玻璃管，如果反应气体中有自由基或原子则与金属镜反应生成挥发性的气体，根据镜子消失与否判断自由基的存在与否，根据镜子的消失速度判断基的浓度。

## 2、电子顺磁共振检出

由于  $\text{OH}$ 、 $\text{CH}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NH}$ 、 $\text{HO}_2$  等游离基具有未成对电子，可通过电子顺磁共振来检出。

3、加入能与游离基发生特殊作用的分子：加入苯甲基或  $\text{NO}$  时，由于游离基即被固定。

## 四、由反应速率确定反应机理

对一复杂反应  $\text{A}+\text{B}\rightarrow\text{P}$ ，若测得总反应速率与  $\text{B}$  的浓度无关，则基本上可以确定它是个连续反应。

反应机理的推测如上所述的几种方法，而由反应机理推出速率方程则一般根据所给的机理可通过下面几种步骤：（1）由质量作用之律写出速率方程：①由产物或生成物写出速率方程表达式，②由决速步写；（2）对反应机理作稳态近似处理法、平衡态假设或决速步法（或控制步骤法）处理；（3）最后推出速率方程。