

积分法



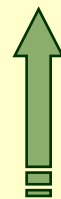
微分法



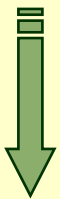
半衰期法



孤立法



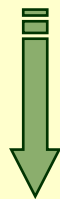
化学动力学基础(一)



一级反应



对峙反应



平行反应



连续反应



链反应

第十一章 化学动力学基础(一)

- ◆ 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

11.1 化学动力学的任务和目的

→ 化学动力学的基本任务

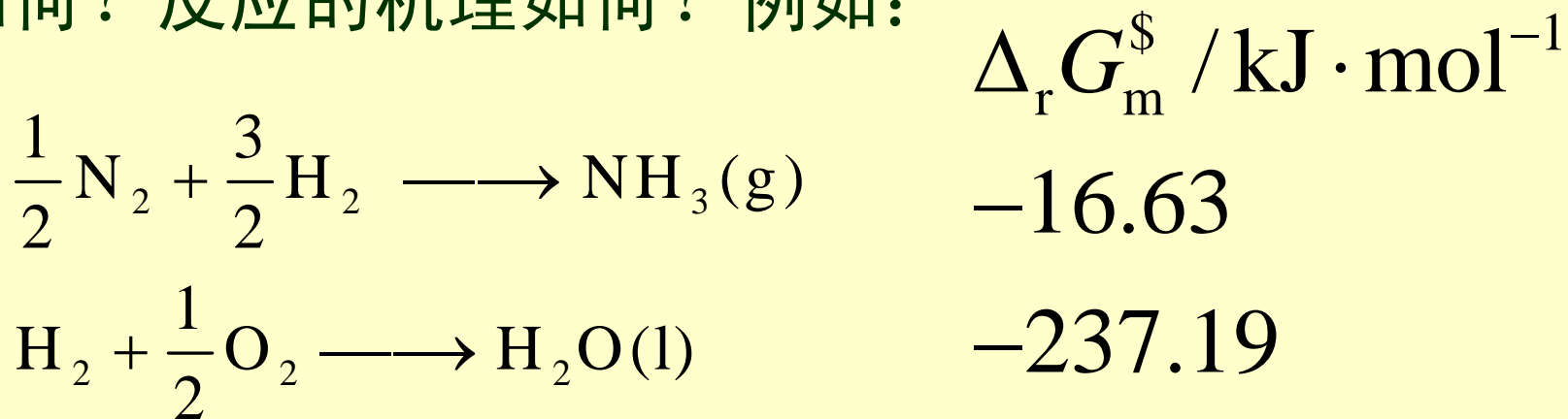
→ 化学动力学与热力学的关系

→ 化学动力学发展史

11.1 化学动力学的任务和目的

化学动力学的任务

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：



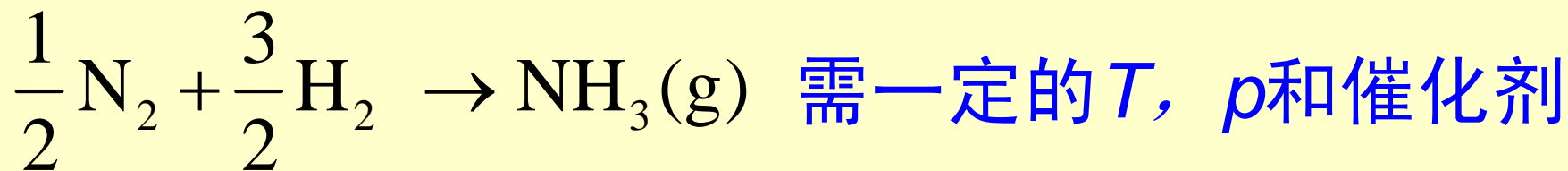
热力学只能判断这两个反应都能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。

11.1 化学动力学的任务和目的

(1) 化学动力学研究化学反应的速率以及温度、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：



11.1 化学动力学的任务和目的

(2)研究反应的历程

反应历程就是反应物究竟按什么途径、经过哪些步骤，才能转化为最终产物，

- ① 选择反应途径
- ② 反应速率的关键
- ③ 物质结构知识

11.1 化学动力学的任务和目的

2. 化学动力学与热力学的关系

热力学：反应的可能性—平衡问题


动力学：反应的现实性—速率问题

3. 动力学发展史

(1) 宏观动力学阶段

(2) 微观动力学阶段

11.2 化学反应速率表示法

 反应速度与速率

 反应进度

 反应速率

 反应速率 r 的测定

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： $R \longrightarrow P$

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

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

反应进度 (extent of reaction)

设反应为: $\alpha R \longrightarrow \beta P$

$$t = 0 \quad n_R(0) \quad n_P(0)$$

$$t = t \quad n_R(t) \quad n_P(t)$$

$$\xi = \frac{n_R(t) - n_R(0)}{-\alpha} = \frac{n_P(t) - n_P(0)}{\beta}$$

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

转化速率 (rate of conversion)

对某化学反应的计量方程为：

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B} \quad \text{已知} \quad d\xi = \frac{dn_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}}$$

转化速率的定义为：

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \frac{dn_{\text{B}}}{dt}$$

反应速率 (rate of reaction)

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义

为：

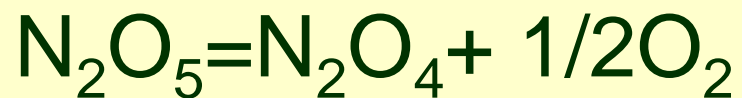
$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \left(\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \right)$$
$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B / V}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

对任何反应： $eE + fF = gG + hH$

$$r = -\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

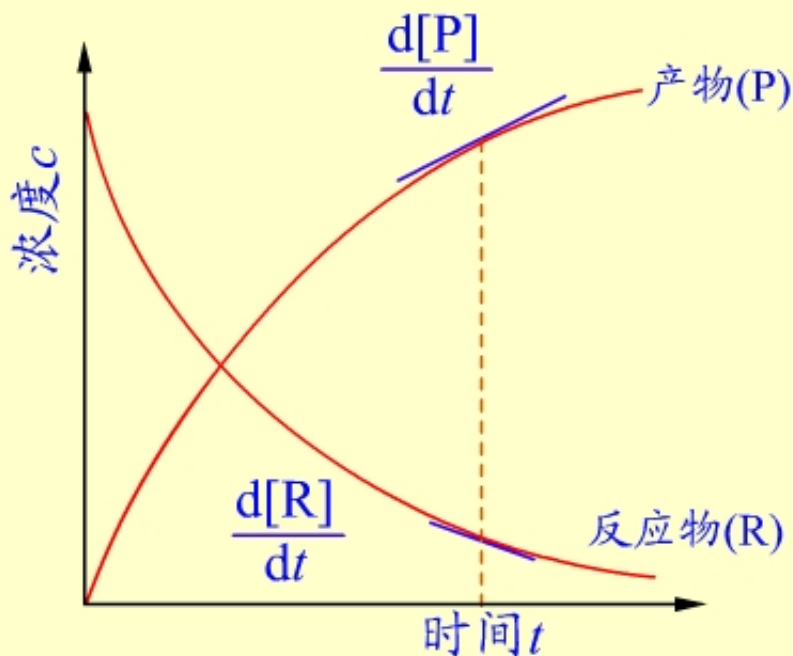
反应速率 (rate of reaction)

对于气相反应



反应速率 r 的测定

动力学曲线就是反应中各物质浓度随时间的变化曲线。有了动力学曲线才能在 t 时刻作切线，求出瞬时速率。



反应物和产物的浓度随时间的变化

反应速率 r 的测定

测定不同时刻各物质浓度的方法有：

(1) 化学方法

不同时刻取出一定量反应物，设法用骤冷、冲稀、加阻化剂、除去催化剂等方法使反应立即停止，然后进行化学分析。

反应速率 r 的测定

(2)物理方法

用各种物理性质测定方法(旋光、折射率、电导率、电动势、粘度等)或现代谱仪(IR、UV-VIS、ESR、NMR、ESCA等)监测与浓度有定量关系的物理量的变化，从而求得浓度变化。
物理方法有可能做**原位反应**。

11.3 化学反应的速率方程


 速率方程

 基元反应


 质量作用定律

 总包反应

 反应机理

 反应分子数

 反应级数

 反应的速率系数

 准级数反应

1.速率方程(rate equation of chemical reaction)

速率方程又称**动力学方程**。它表明了反应速率与浓度等参数之间的关系或浓度等参数与时间的关系。速率方程可表示为**微分式或积分式**。

$$r = dx / dt$$

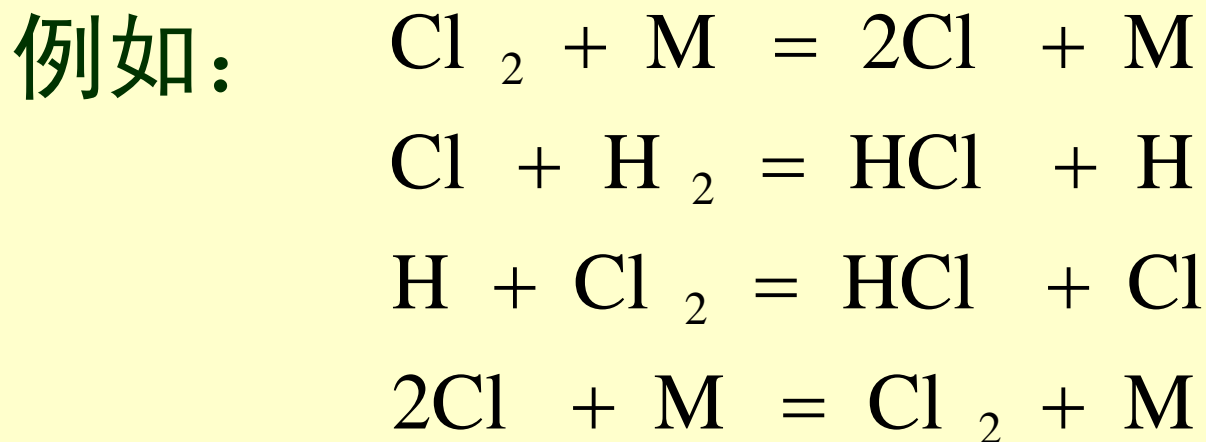
例如：
$$r = k[A]$$

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

2.基元反应 (elementary reaction)

基元反应简称元反应，如果一个化学反应，反应物分子在碰撞中相互作用直接转化为生成物分子，这种反应称为元反应。

简述：反应物直接、一步转化为生成物



3. 质量作用定律 (law of mass action)

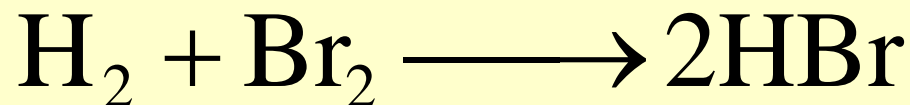
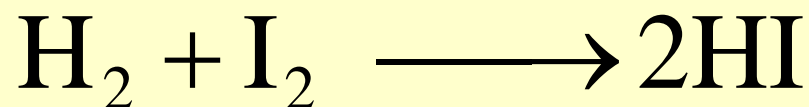
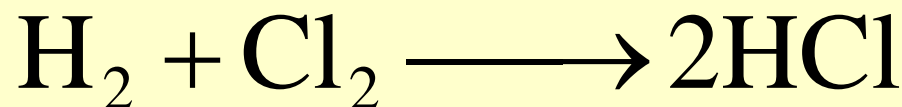
对于基元反应，反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。幂指数就是基元反应方程中各反应物的系数。这就是质量作用定律，它只适用于基元反应。

例如：	基元反应	反应速率 r
(1)	$\text{Cl}_2 + \text{M} = 2\text{Cl} + \text{M}$	$k_1[\text{Cl}_2][\text{M}]$
(2)	$\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$	$k_2[\text{Cl}][\text{H}_2]$
(3)	$\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$	$k_3[\text{H}][\text{Cl}_2]$
(4)	$2\text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	$k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}]$

4.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正历程。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或非基元反应。

例如，下列反应为总包反应：



5. 反应级数和反应分子数

(1) 反应级数

速率方程中各反应物浓度项上的指数称为该反应物的级数；

所有浓度项指数的代数和称为该反应的总级数，通常用 n 表示。 n 的大小表明浓度对反应速率影响的大小。

反应级数可以是正数、负数、整数、分数或零，有的反应无法用简单的数字来表示级数。

反应级数是由实验测定的。

反应级数和反应分子数

例如:

$$r = k_0$$

零级反应

$$r = k[A]$$

一级反应

$$r = k[A][B]$$

二级,对A和B各为一级

$$r = k[A]^2[B]$$

三级,对A为二级,对B为一级

$$r = k[A][B]^{-2}$$

负一级反应

$$r = k[A][B]^{1/2}$$

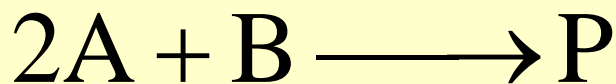
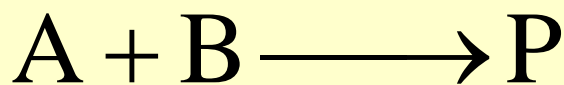
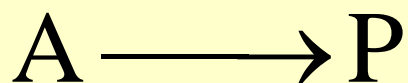
1.5级反应

反应分子数(molecularity of reaction)

(2)反应分子数

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

单分子反应

双分子反应

三分子反应

6.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，又称为速率常数，反应的比速率。

Notes: ①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。

②单位随着反应级数的不同而不同。

③ k 与反应温度、反应介质（溶剂）、催化剂等有关。 k 的大小直接反映速率的快慢，是体现反应系统的速率的特征量。

7. 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：

$$(1) \quad r = k[A][B] \quad [A] \gg [B]$$

$$r = k' [B] \quad (k' = k[A]) \quad \text{准一级反应}$$

$$(2) \quad r = k[H^+][A] \quad H^+ \text{为催化剂}$$

$$r = k' [A] \quad (k' = k[H^+]) \quad \text{准一级反应}$$

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

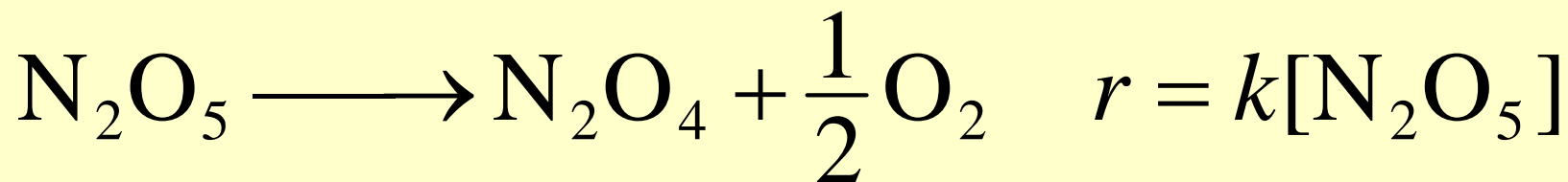
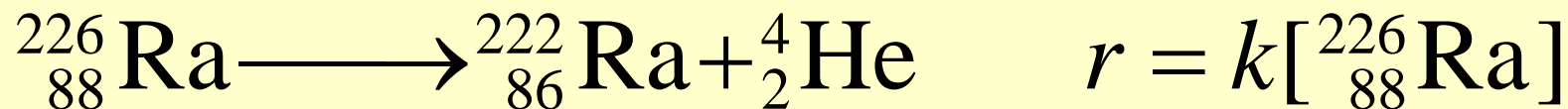
➡ 微分法确定反应级数

➡ 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。



一级反应的速率方程

--- rate equation of first order reaction)



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

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

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A = k_1 (a - x)$$

一级反应的速率方程

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

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

不定积分式 $-\ln(a-x) = k_1t + \text{常数}$

以 $-\ln(a-x) \sim t$ 作图, 得一条直线, 斜率为 k_1 —特征1

一级反应的速率方程

定积分式

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^x k_1 dt \quad \text{则} \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

$$\Rightarrow k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad k_1 \text{的量纲为} [\text{时间}]^{-1} \quad \text{—特征2}$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t \quad \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

半衰期

定义：反应物消耗一半所需的时间，称为半衰期。

用 $t_{1/2}$ 表示

$$y = \frac{x}{c_0} \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y}$$

当 $y = \frac{1}{2}$ 时，

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.6932}{k_1}$$

—特征3

一级反应的特点

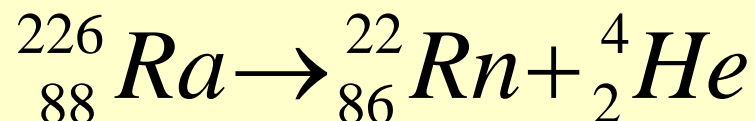
1. $\ln c_A$ 与 t 呈线性关系。

2. k_1 的量纲为[时间]⁻¹

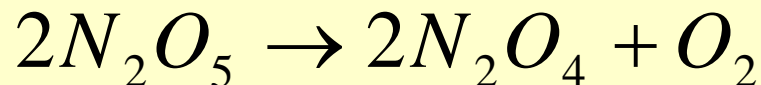
3. 半衰期 (half-life time) $t_{1/2}$ 是一个与反应物起始浓度无关的常数, $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$ 。

常见的一级反应

① 放射性元素的蜕变反应



② 大多数的热分解反应



③ 分子重排反应，异构化反应等

④ 某些水解反应

一级反应的例子

30°C时在 CCl_4 中， $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 为一级反应，而 N_2O_4 ， NO_2 均溶于 CCl_4 中，只有 O_2 能逸出，测定不同时刻 V_{O_2} 的数据：

t(sec)	0	2400	4800	7200	9600	∞
V_{O_2} (ml)	0	15.65	27.65	37.70	45.85	84.85

一级反应的特点

引申特点

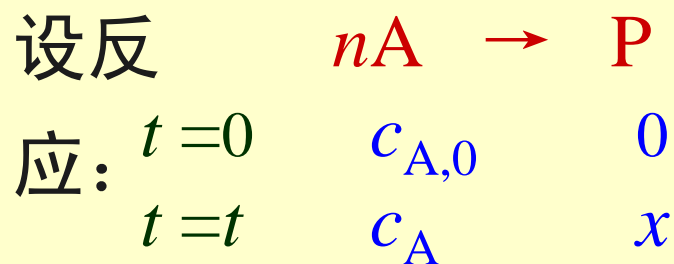
(1) 所有分数衰期都是与起始物浓度无关的常数。

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

$$(3) \quad c / c_0 = \exp(-k_1 t)$$

反应间隔 t 相同, c / c_0 有定值。

衰期与寿期的区别



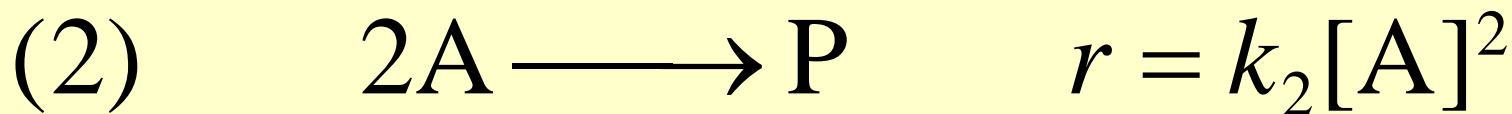
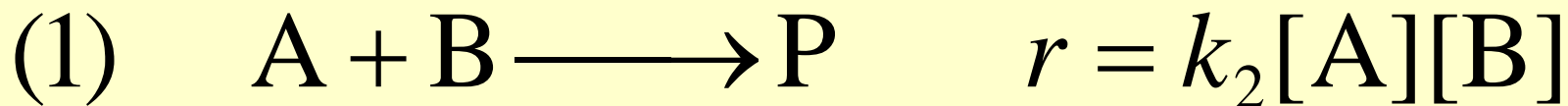
衰期是指转化掉的反应物占起始浓度达某一分数时所需的时间。当转化掉一半所需的时间称为半衰期。

寿期是指反应发生后，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寿期。

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。

例如，有基元反应：



二级反应的微分速率方程



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

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

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt}$$

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

二级反应的积分速率方程

(1) $a = b$ 即A,B的初始浓度相同

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

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

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

$\frac{1}{a - x}$ t 成线性关系。 —特征1

二级反应的积分速率方程

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}, \quad \text{量纲: } [\text{浓度}]^{-1} [\text{时间}]^{-1} \quad \text{—特征2} \\ t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} \quad \text{—特征3} \end{array} \right.$$

二级反应 ($a=b$) 的特点

1. $\frac{1}{a-x}$ 与 t 成线性关系。

2. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{-1} [\text{时间}]^{-1}$

3. 半衰期与起始物浓度成反比 $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$

引伸的特点:

对 $a=b$ 的二级反应, $t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 3 : 7$ 。

二级反应的积分速率方程

(2)当 $a \neq b$ 时，即A和B的初始浓度不同。

不定积分 $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$

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

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

二级反应的积分速率方程

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

$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \sim t$ 作图, 得直线关系

二级反应 ($a \neq b$) 的特点

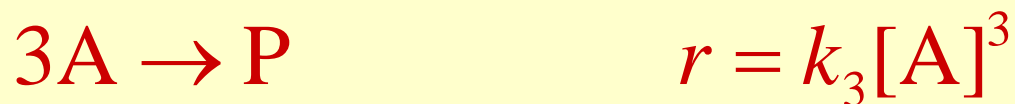
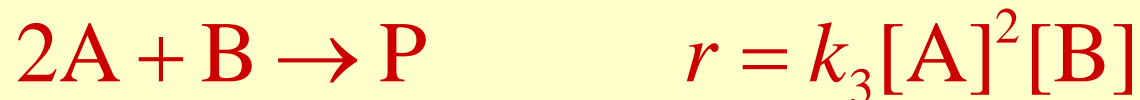
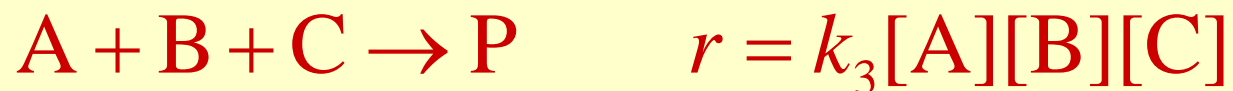
特征: (1) $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \sim t$ 作图, 得直线关系

(2)

(3) $t_{1/2}(A) \neq t_{1/2}(B)$

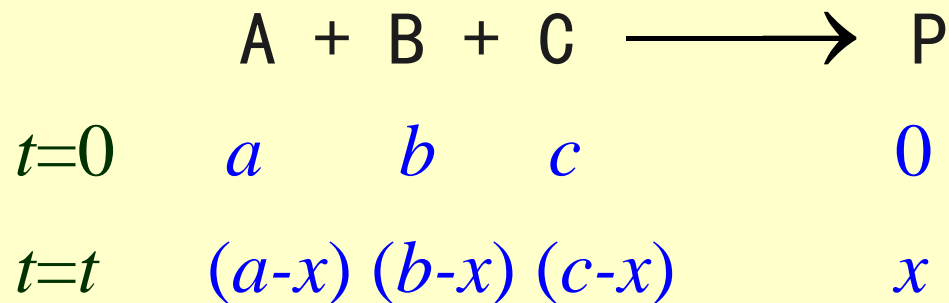
三级反应(third order reaction)

反应速率方程中，浓度项的指数和等于3 的反应称为三级反应。三级反应数量较少，可能的基元反应的类型有：



三级反应的微分速率方程

differential rate equation of third order reaction



$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \\ &= k_3 (a-x)^3 \quad (a=b=c) \end{aligned}$$

三级反应的积分速率方程

(Integral rate equation of third order reaction)

不定积分式:

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \int k_3 dt$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \text{常数}$$

定积分式:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 dt$$

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

三级反应的积分速率方程

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-x)^2} \sim t \text{作图, 得直线} \quad \text{—特征1}$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad \text{量纲: } [\text{浓度}]^{-2}[\text{时间}]^{-1} \quad \text{—特征2}$$

$$t = \frac{1}{2k_3} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2} \quad \text{—特征3}$$

三级反应($a=b=c$)的特点

1. $\frac{1}{(a-x)^2}$ 与 t 呈线性关系

2. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{-2}[\text{时间}]^{-1}$

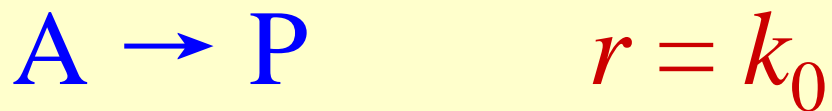
3. 半衰期 $t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2}$

引伸的特点有:

$t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 5 : 21$

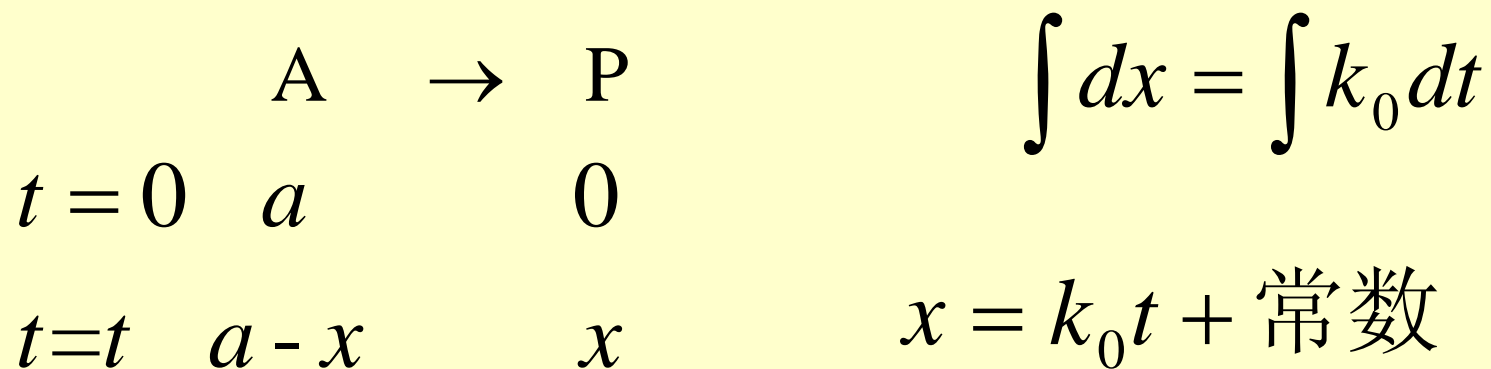
零级反应(Zeroth order reaction)

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)



$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

以 $x \sim t$ 作图，得直线的斜率为 k_0

—特征1

零级反应的微分和积分式

定积分 $\int_0^x dx = \int_0^t k_0 dt$

$$x = k_0 t$$

$$\Rightarrow k_0 = \frac{x}{t} \quad \text{量纲: [浓度][时间]}^{-1} \quad \text{—特征2}$$

$$t = \frac{x}{k_0} \quad t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad \text{—特征3}$$

零级反应的特点

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

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

n 级反应

特征 1. $\frac{1}{(a-x)^{n-1}}$ 与 t 呈线性关系

2. 速率系数 k 的单位为 $[\text{浓度}]^{1-n} [\text{时间}]^{-1}$

3. 半衰期的表示式
为:

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

当 $n=0, 2, 3$ 时, 可以获得对应的反应级数的积分式。但 $n \neq 1$, 因一级反应有其自身的特点, 当 $n=1$ 时, 有的积分式在数学上不成立。

反应级数的测定

1. 积分法

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

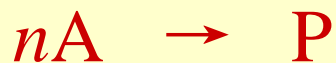
2. 分别用下列方式作图：

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

如果所得图为一一直线，则反应为相应的级数。

积分法适用于具有简单级数的反应。

2.微分法确定反应级数



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

$$t=t \quad c_A \quad x$$

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

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

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

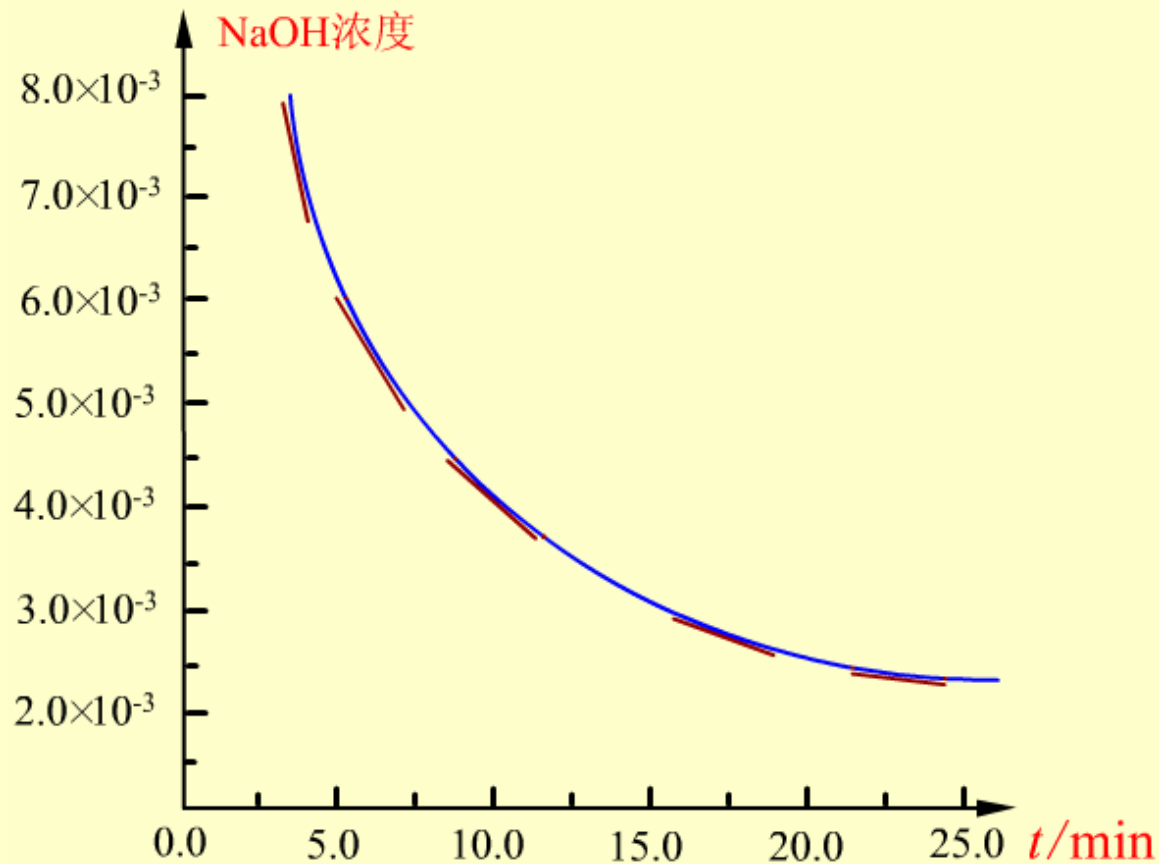
从直线斜率求出 n 值。

具体作法:

- 根据实验数据作 $c_A \sim t$ 曲线。
- 在不同时刻 t 求 $-dc_A/dt$
- 以 $\ln(-dc_A/dt)$ 对 $\ln c_A$ 作图

微分法要作三次图，引入的误差较大，但可适用于非整数级数反应。

2.微分法确定反应级数



这步作图引入的
误差最大。

微分法确定反应级数

3.半衰期法确定反应级数

用半衰期法求除一级反应以外的其它反应的级

根据 n 级反应的半衰期通式: $t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$ 取两个不同起始浓度 a , a' 作实验, 分别测定半衰期为 $t_{1/2}$ 和 $t'_{1/2}$, 因同一反应, 常数 A 相同, 所以:

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

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

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。

4. 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 $[A] \gg [B]$ $r = k'[B]^{\beta}$ 先确定 β 值

2. 使 $[B] \gg [A]$ $r = k''[A]^{\alpha}$ 再确定 α 值

习题

某反应进行时，反应物浓度与时间成线性关系，则此反应之半衰期与反应物最初浓度有何关系？

- (A) 无关； (B) 成正比；
(C) 成反比； (D) 平方成反比。

习题

反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$ ，
则反应：

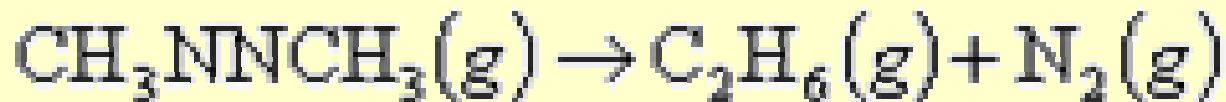
- (A) 是二分子反应；
- (B) 是二级反应但不一定是二分子反应；
- (C) 不是二分子反应；
- (D) 是对A、B各为一级的二分子反应。

习题

某反应，其半衰期与起始浓度成反比，则反应完成87.5%的时间 t_1 与反应完成50%的时间 t_2 之间的关系是：

- (A) $t_1 = 2t_2$; (B) $t_1 = 4t_2$;
(C) $t_1 = 7t_2$; (D) $t_1 = 5t_2$ 。

偶氮甲烷分解反应



为一级反应。287 °C时，一密闭容器中 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$ 初始压力为21.332 kPa，1000 s后总压为22.732 kPa，求 k 及 $t_{1/2}$

11.5 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

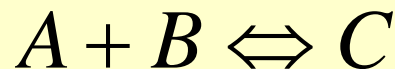
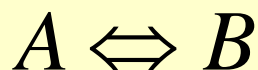
- 两个一级平行反应的微分、积分式
- 两个二级平行反应的微分、积分式
- 平行反应的特点

• 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

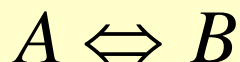
1. 对峙反应 (Opposing Reaction)

在正、逆两个方向同时进行的反应称为对峙反应，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。例如：



对峙反应的微分式

为简单起见，考虑1-1级对峙反应



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

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

$$t=t_e \quad a-x_e \quad x_e$$

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

对峙反应的净速率等于正向速率减去逆向速率，当达到平衡时，净速率为零。

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

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

$$(2) \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}x$$
$$= \frac{k_1a(x_e-x)}{x_e}$$

对峙反应的积分式

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

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

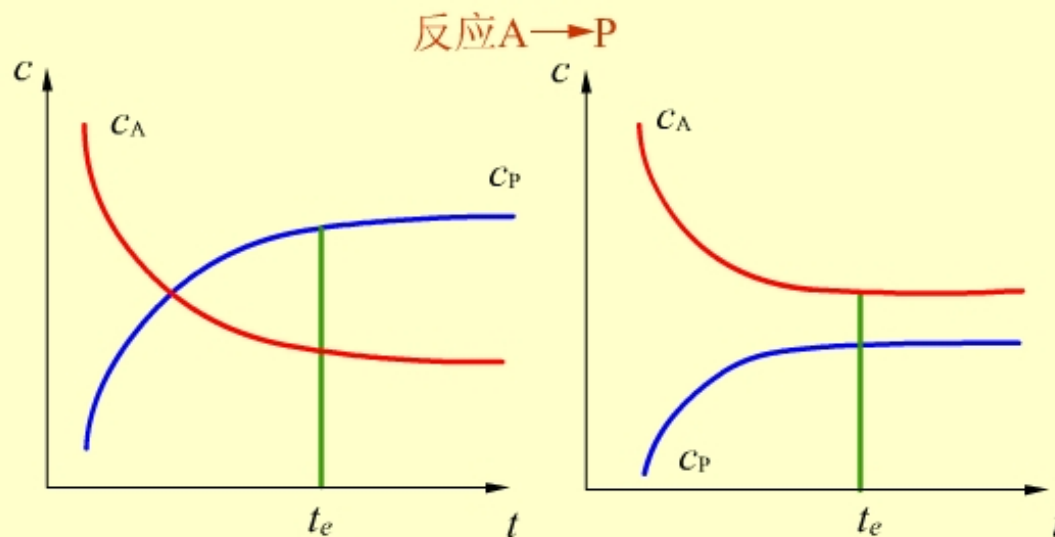
$$K = k_1 / k_{-1}$$

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

测定了 t 时刻的产物浓度 x ，已知 a 和 x_e ，就可分别求出 k_1 和 k_{-1} 。

对峙反应的特点

1. 净速率等于正、逆反应速率之差值
2. 达到平衡时，反应净速率等于零
3. 正、逆速率系数之比等于平衡常数 $K=k_f/k_b$
4. 在 $c\sim t$ 图上，达到平衡后，反应物和产物的浓度不再随时间而改变



2. 平行反应 (Parallel or Side Reaction)

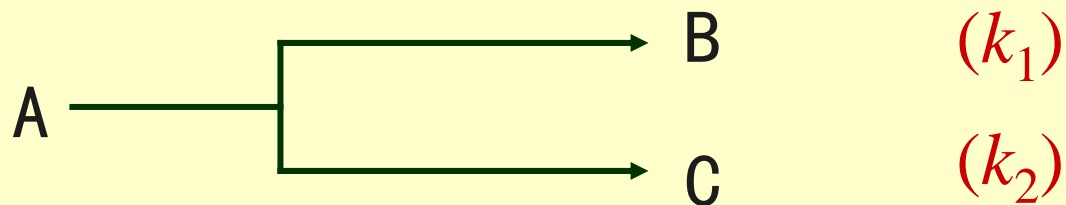
相同反应物**同时进行**若干个不同的反应称为平行反应。

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。

(1)两个一级平行反应的微、积分公式

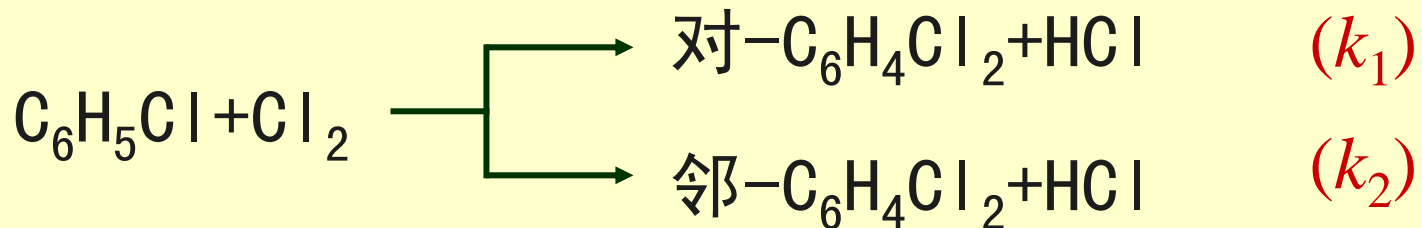


	[A]	[B]	[C]	
$t=0$	a	0	0	
$t=t$	$a-x_1-x_2$	x_1	x_2	$\text{令 } x=x_1+x_2$

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x)$$

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

(2)两个二级平行反应的微、积分公式



	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{对-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]$	$[\text{邻-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]$
$t=0$	a	b	0	0
$t=t$	$a-x_1-x_2$	$b-x_1-x_2$	x_1	x_2

$$\text{令 } x = x_1 + x_2$$

两个二级平行反应的微、积分公式

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x)$$

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

$$a = b \text{ 时: } \frac{x}{a(a - x)} = (k_1 + k_2)t$$

$$a \neq b \text{ 时: } \frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = (k_1 + k_2)t$$

平行反应的特点

1. 平行反应的总速率等于各平行反应速率之和
2. 速率方程的微分式和积分式与同级的简单反应的速率方程相似，只是速率系数为各个反应速率系数的和。
3. 平行反应的总速率决定于最慢一步
4. 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，

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

若各平行反应的级数不同，则无此特点。

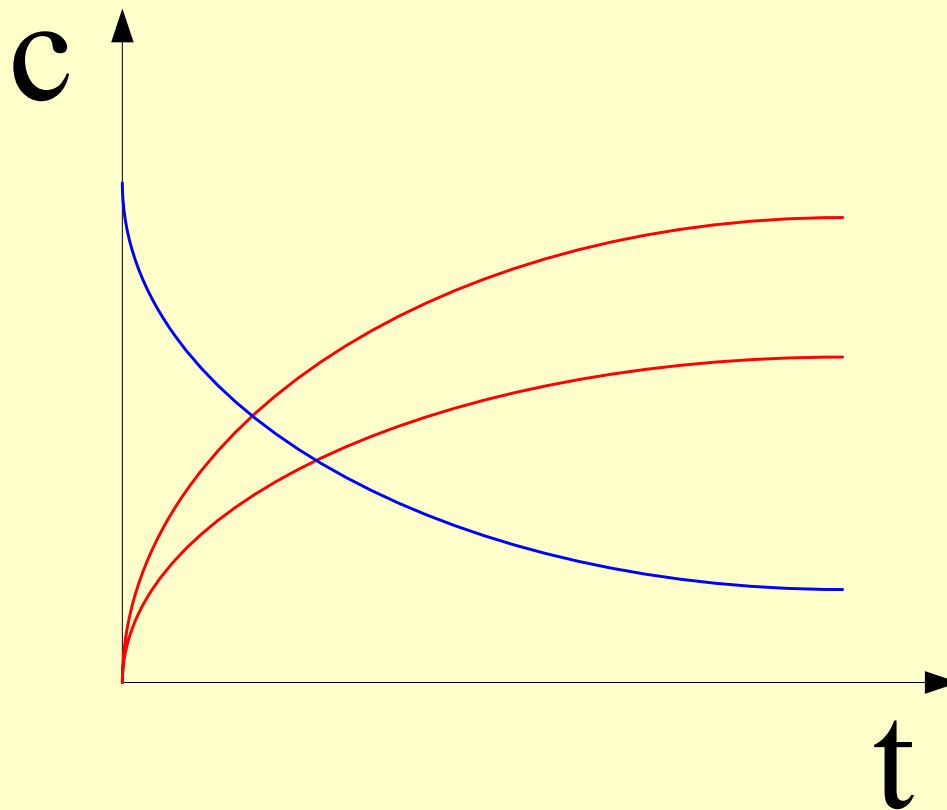
平行反应的特点

5. 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。
6. 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。

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

平行反应的特点

7. 产物浓度 $c \sim t$ 图

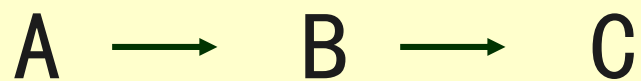


3. 连续反应 (Consecutive Reaction)

有很多化学反应是经过连续几步才完成的，前一步生成物作为下一步反应的反应物，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



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

$$t=t \quad x \quad y \quad z$$

$$x+y+z=a$$

$$(1) \quad -\frac{dx}{dt} = k_1 x$$

$$\int_a^x -\frac{dx}{x} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{a}{x} = k_1 t$$

$$x = a e^{-k_1 t}$$

连续反应的微、积分式

$$(2) \quad \frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 y$$

解线性微分方程得：
$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$(3) \quad \frac{dz}{dt} = k_2 y \quad z = a - x - y$$

$$z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

连续反应的近似处理

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

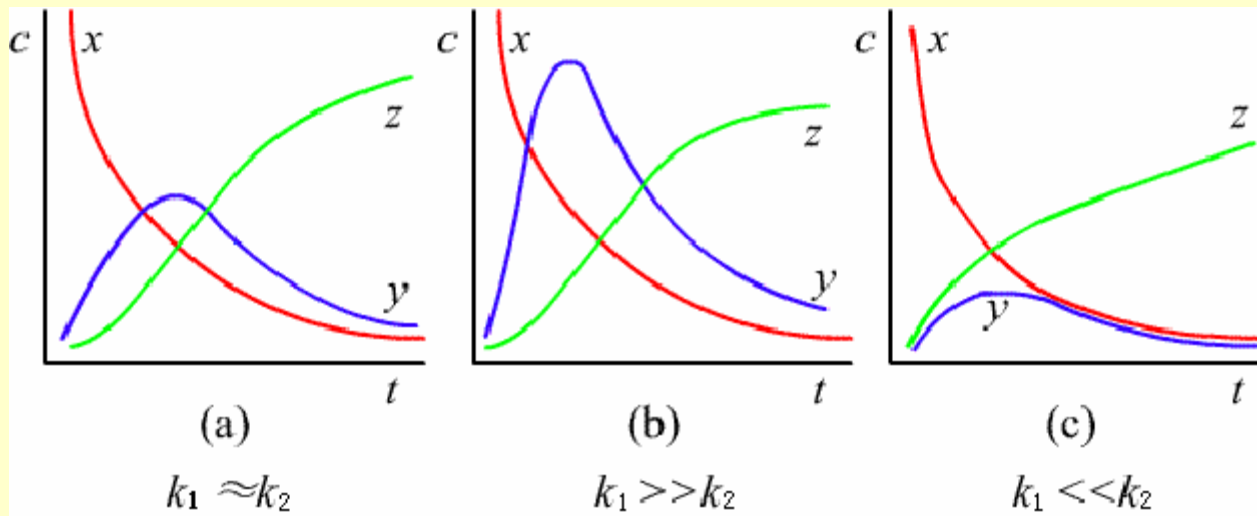
(1) 当 $k_1 \gg k_2$ ，第二步为速控步 $Z = a(1 - e^{-k_2 t})$

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

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

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

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}] = 0$$

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

$$= a \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \exp\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)$$

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

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

11.6 基元反应的微观可逆性原理

- **精细平衡原理**：对于任一对峙反应，平衡时其基元反应的正向反应速率等于逆向反应速率

微观可逆性原理：基元反应的逆过程必然也是基元反应

微观可逆性原理与精细平衡原理之间的关系是因果关系

11.7 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2~4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：

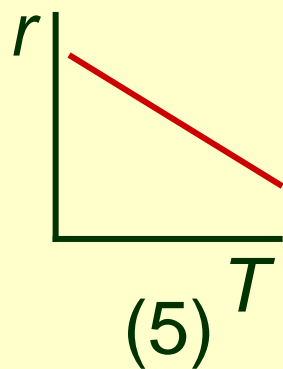
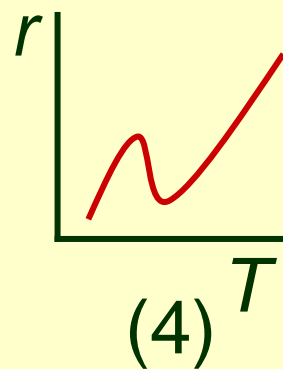
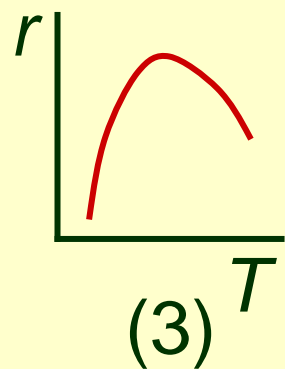
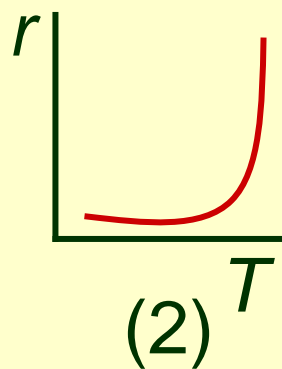
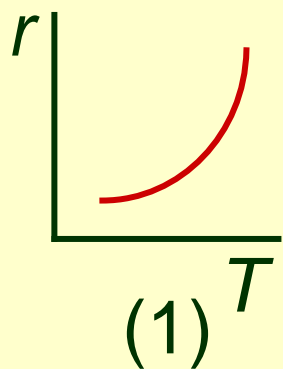
取每升高10 K，速率增加的下限为2倍。

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

$$t(290 \text{ K}) = 1024 \times 10 \text{ min} \approx 7 \text{ d}$$

温度对反应速率影响的类型

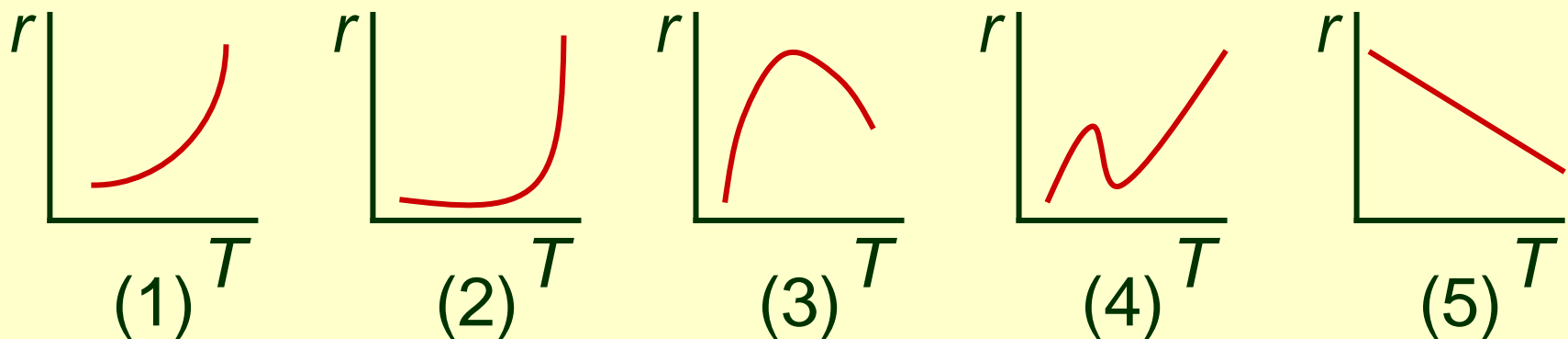
通常有五种类型：



(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。

温度对反应速率影响的类型



(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

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

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:
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$$

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 E_a 。

阿仑尼乌斯公式

(3) 定积分式

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

设活化能与温度无关，根据两个不同温度下的 k 值求活化能。

(4) 微分式

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

k 值随 T 的变化率决定于 E_a 值的大小。

热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法的矛盾

(1) 热力学观点

根据van't Hoff公式

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

1. 对于吸热反应, $\Delta_r H_m^\$ > 0$, 温度升高, $K^\$$ 增

大, k_f / k_b

亦增大, 有利于正向反应。

2. 对于放热反应, $\Delta_r H_m^\$ < 0$, 温度升高, $K^\$$ 下降,

k_f / k_b 亦下降, 不利于正向反应。

热力学和动力学对 $r \sim T$ 关系看法的矛盾

(2) 动力学观点
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

通常活化能总为正值，所以温度升高，正向反应速率总是增加。

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

11.8 关于活化能

☞ 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

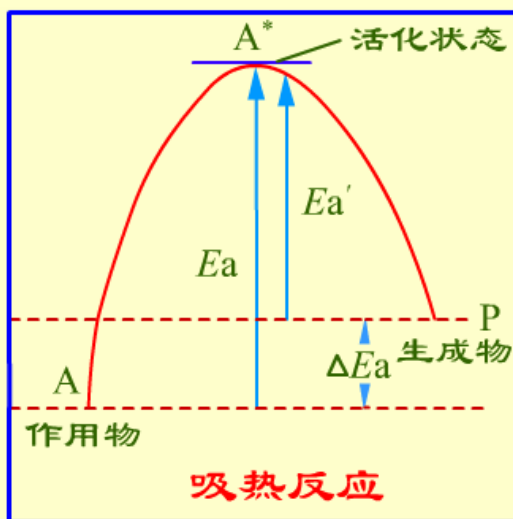
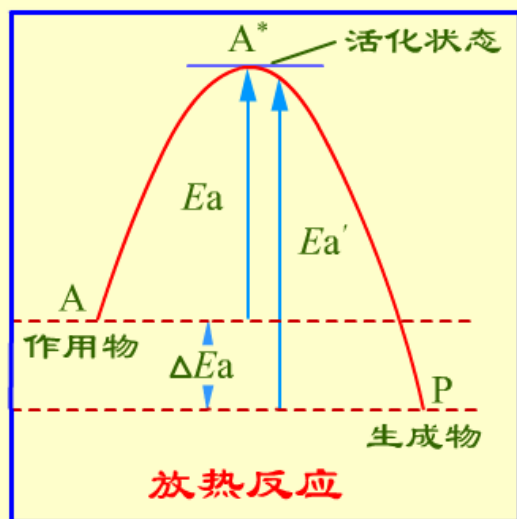
☞ 活化能的估算

基元反应的活化能

Tolman 用统计平均的概念,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。

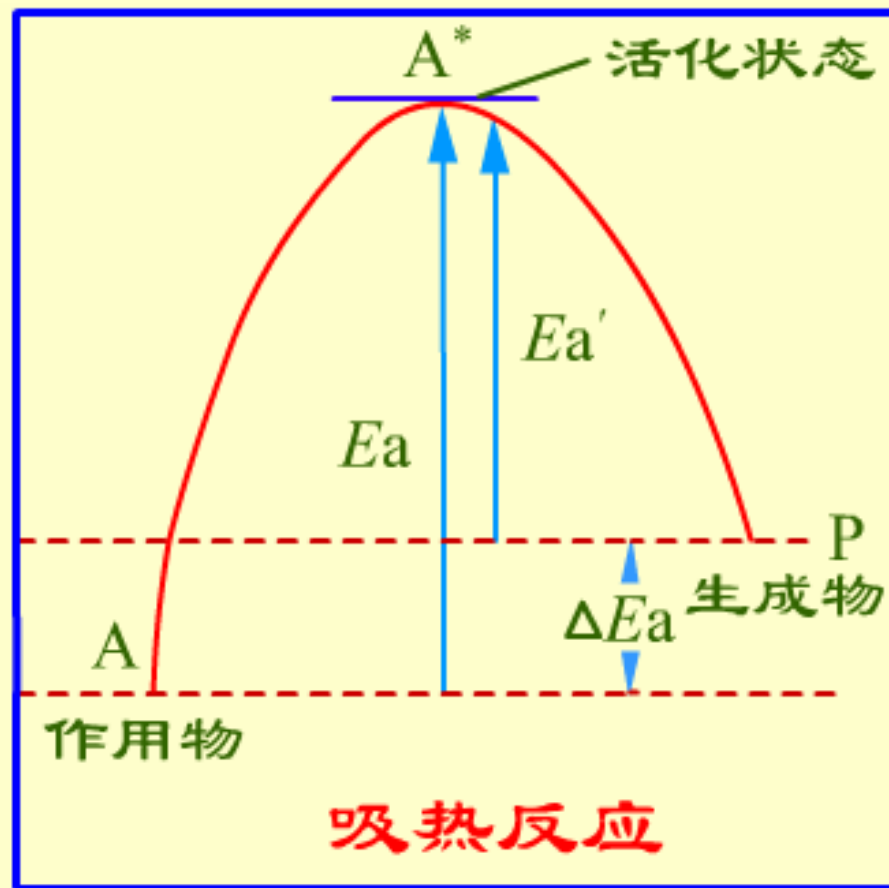
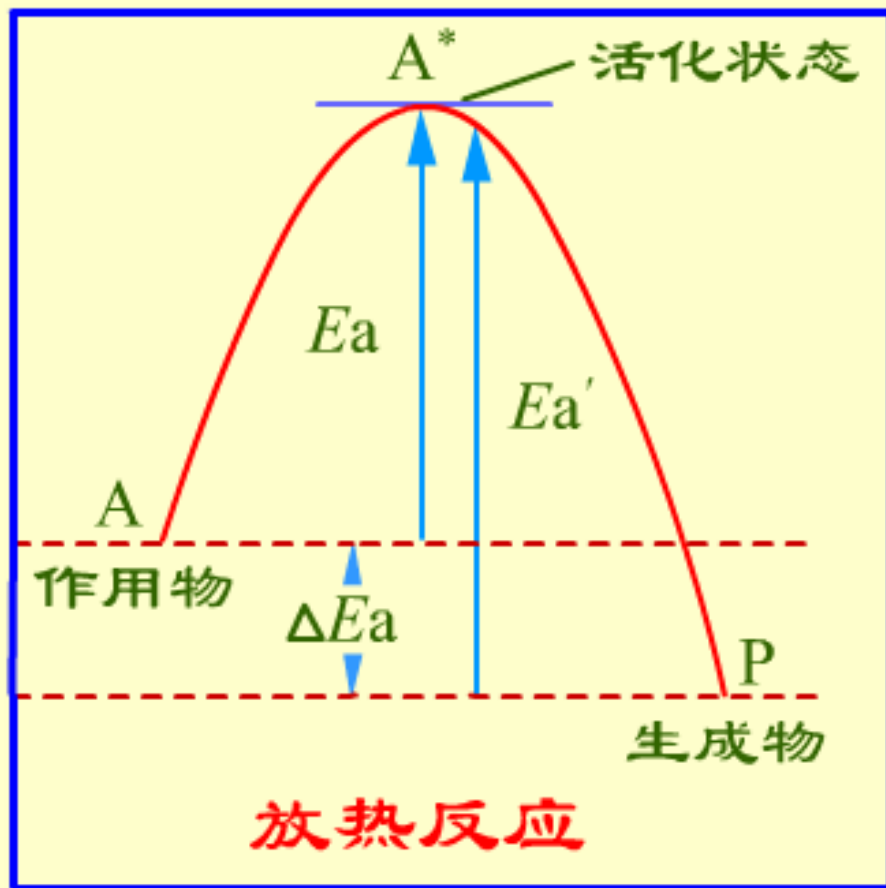
设基元反应为 $A \longrightarrow P$

正、逆反应的活化能 E_a 和 E_a' 可以用图表示。



$$\begin{aligned}\Delta E_a &= E_a' - E_a \\ &= \Delta_r U_m^g \text{ (等容)} \\ &= \Delta_r H_m^g \text{ (等压)}\end{aligned}$$

基元反应的活化能



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的各基元反应活化能的数学组合。

$$k(\text{表观}) = k_1 k_2 / k_{-1}$$

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

阿仑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：

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

活化能与温度的关系

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。

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

$$E_a = E + mRT$$

只有在 T 不太大时, $E_a = E$, $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图基本为一直线。

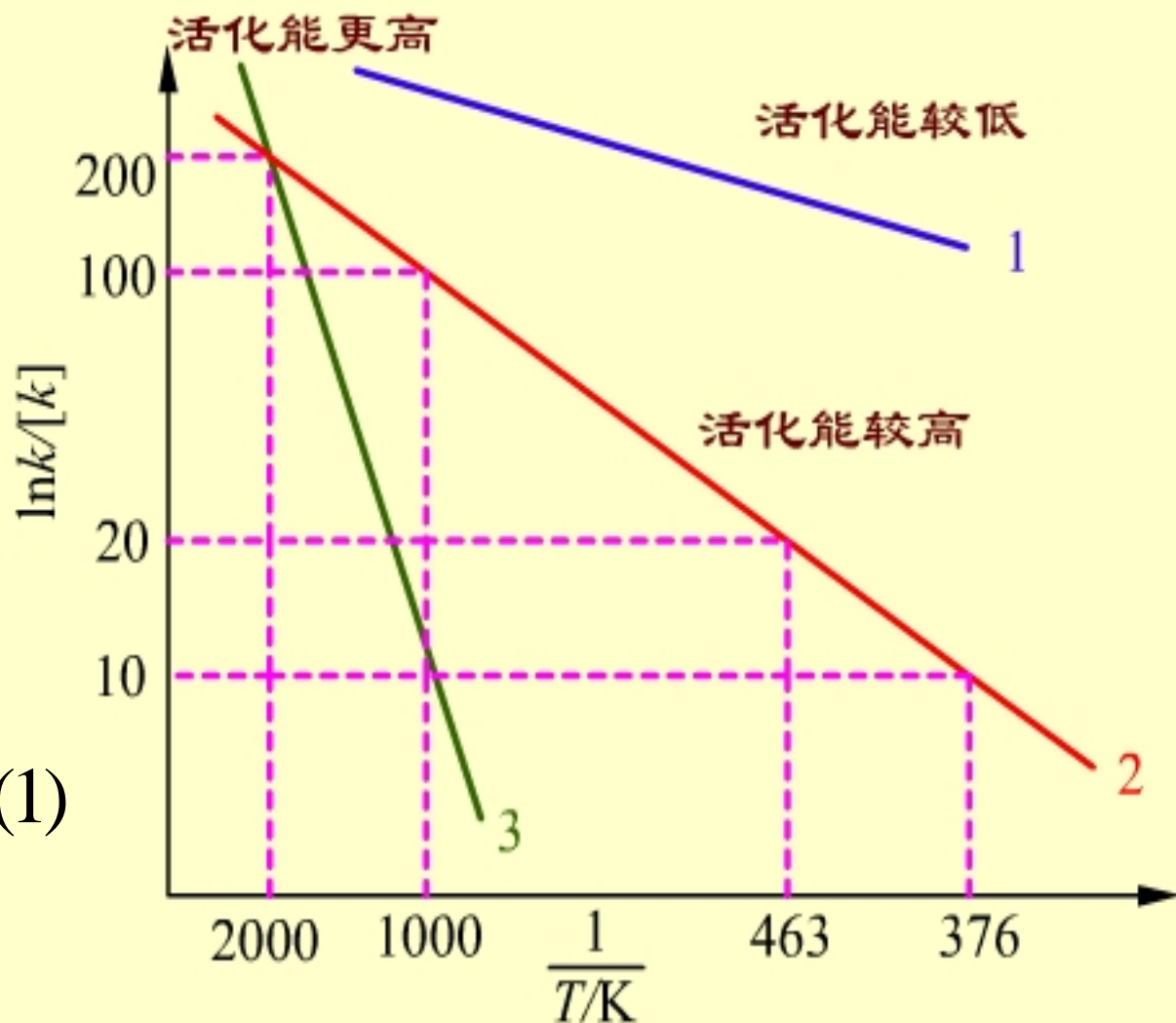
活化能对速率系数随温度变化的影响

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，
直线斜率为 $-\frac{E_a}{R}$

从图上可看出：

(1)

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

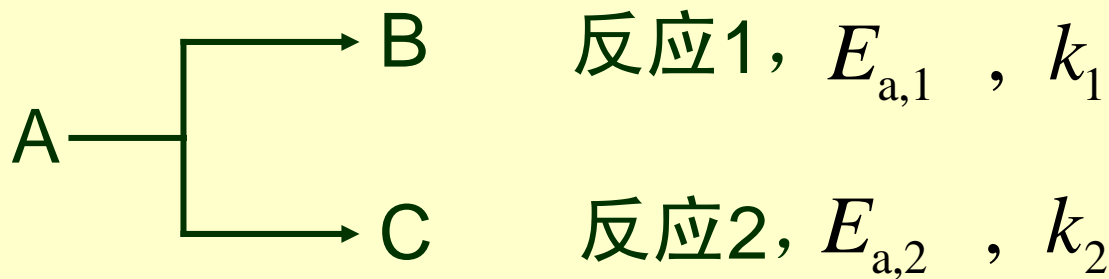


活化能对速率系数随温度变化的影响

(2) E_a 的大小反映了温度对反应速率的影响程度。

(3) E_a 越大, k 随 T 的变化越大, 即高温有利于 E_a 大的反应
 E_a 越小, k 随 T 的变化越小, 即低温有利于 E_a 小的反应

平行反应中温度选择原理



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

(1) 如果 $E_{a,1} > E_{a,2}$, 升高温度, k_1 / k_2 也升高, 对反应1有利;

(2) 如果 $E_{a,1} < E_{a,2}$, 升高温度, k_1 / k_2 下降, 对反应2有利。

(3) 如果有三个平行反应, 主反应的活化能又处在中间, 则不能简单的升高温度或降低温度, 而要寻找合适的反应温度。

活化能的求算

(1) 用实验值作图 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$

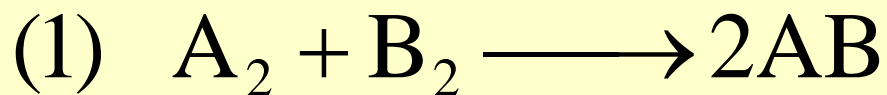
以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，从直线斜率 $-E_a/R$ 算出 E_a
作图的过程是计算平均值的过程，比较准确。

(2) 从定积分式计算：

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

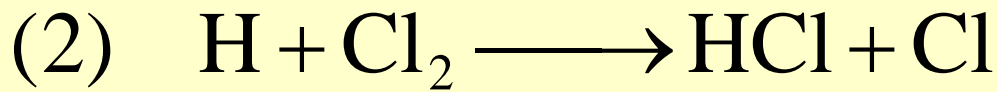
测定两个温度下的 k 值，代入计算 E_a 值。如果 E_a 已知,也可以用这公式求另一温度下的 k 值。

活化能的估算



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

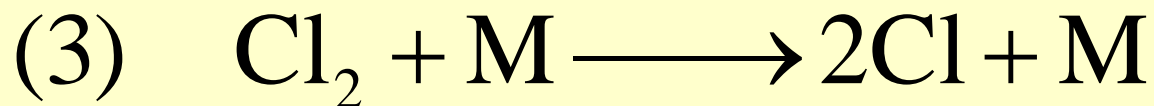
是两者键能和的30%，因反应中 A_2 B_2 的键不需完全断裂后再反应，而是向生成物键过渡。



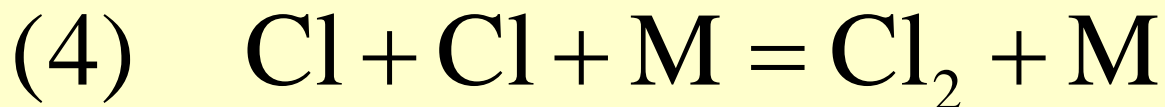
$$E_a = E_{Cl-Cl} \times 5.5\%$$

有自由基参加的反应，活化能较小。

活化能的估算



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



$$E_a = 0$$

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。

11.9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

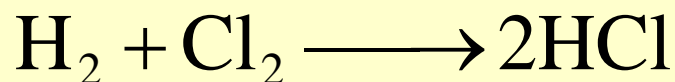
➡ 支链反应

用平衡态假设法求碘原子浓度

➡ 氢与氧生成水气的反应

➡ 何时发生支链爆炸

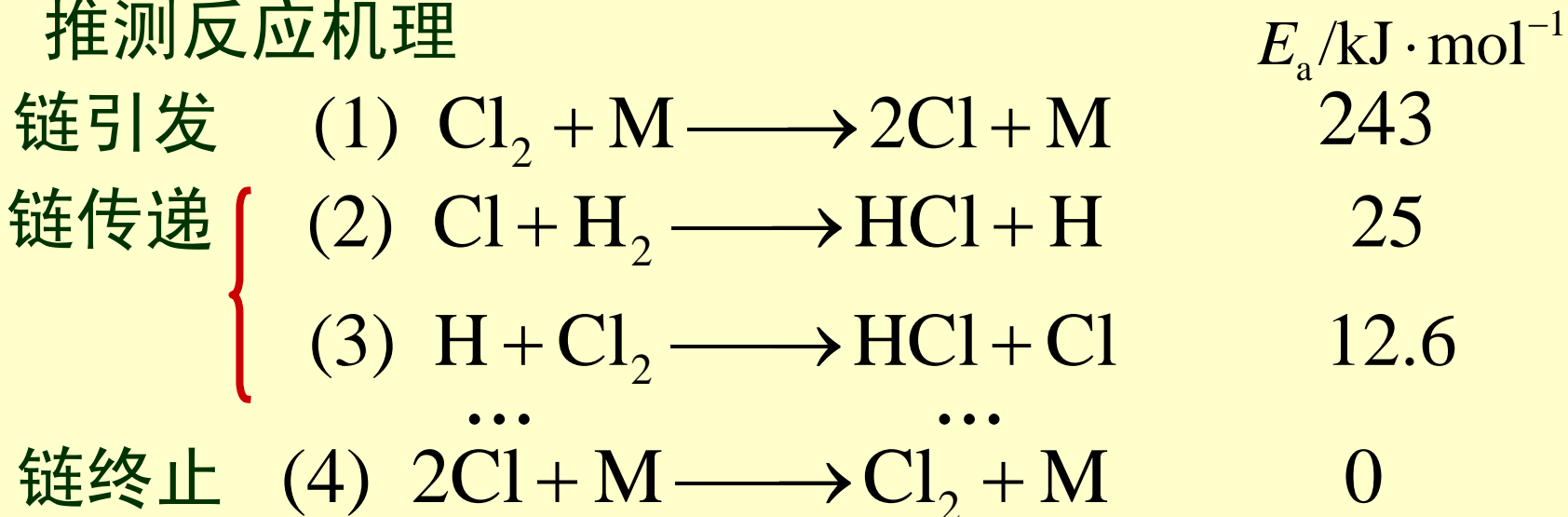
直链反应(straight chain reaction)



总包反应

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$
 实验测定的速率方程

推测反应机理



如果从反应机理导出的速率方程和表观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

从 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 的反应机理

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

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

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

将(3)代入(2)得：

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

用稳态近似推导直链反应速率方程

将(3),(4)代入(1)得:

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

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

与实验测定的速率方程一致。

链反应的表观活化能

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

按照链反应的历程，所需活化能是最低的。

如果 H_2, Cl_2 直接反应：

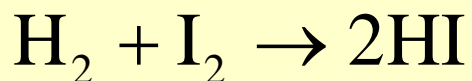
$$E_a = (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) \times 30\% = (435.1 + 243) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 30\% \\ = 203.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果链从 H_2 开始， $E_{a,1} = 435.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

所以，只有这个直链反应的历程最合理。

$$E(\text{表观}) = E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4}) \\ = [25 + \frac{1}{2}(243 - 0)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 146.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

氢与碘的反应

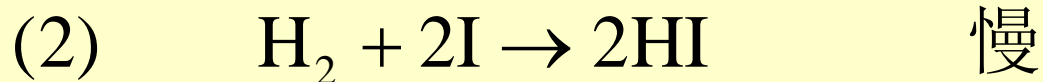


总包反应

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

实验测定的速率方程

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 [I] 的表达式，并比较两种方法的适用范围。

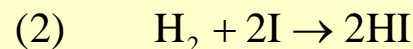
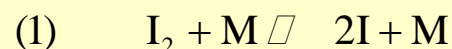
用稳态近似法求碘原子浓度

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1[\text{I}_2][\text{M}] - k_{-1}[\text{I}]^2[\text{M}] - k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 = 0$$

$$[\text{I}]^2 = \frac{k_1[\text{I}_2][\text{M}]}{k_{-1}[\text{M}] + 2k_2[\text{H}_2]}$$

$$r = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2][\text{I}_2][\text{M}]}{k_{-1}[\text{M}] + 2k_2[\text{H}_2]}$$

反应机理:



快平衡
慢

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 $2k_2[\text{H}_2]$ 项, 得:

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{H}_2][\text{I}_2] = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

与实验测定的速率方程一致。

用平衡假设法求碘原子浓度

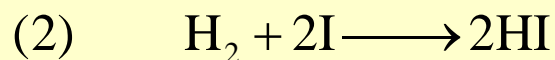
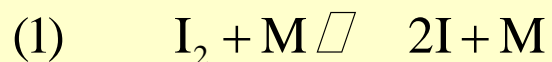
反应 (1) 达到平衡时:

$$k_1[\text{I}_2][\text{M}] = k_{-1}[\text{I}]^2[\text{M}]$$

$$[\text{I}]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{I}_2]$$

$$r = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

反应机理:



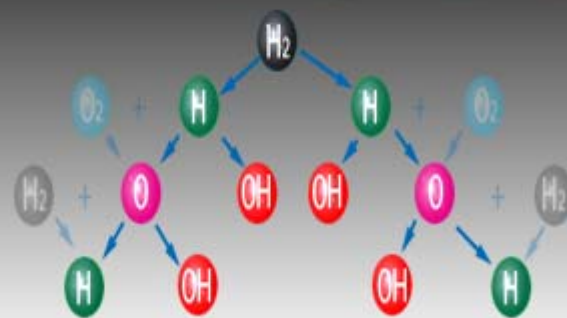
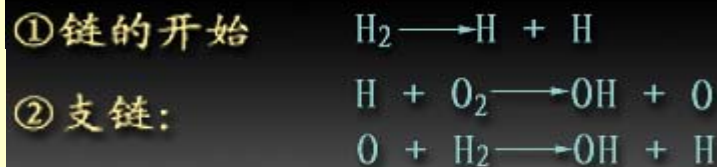
快平衡
慢

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。



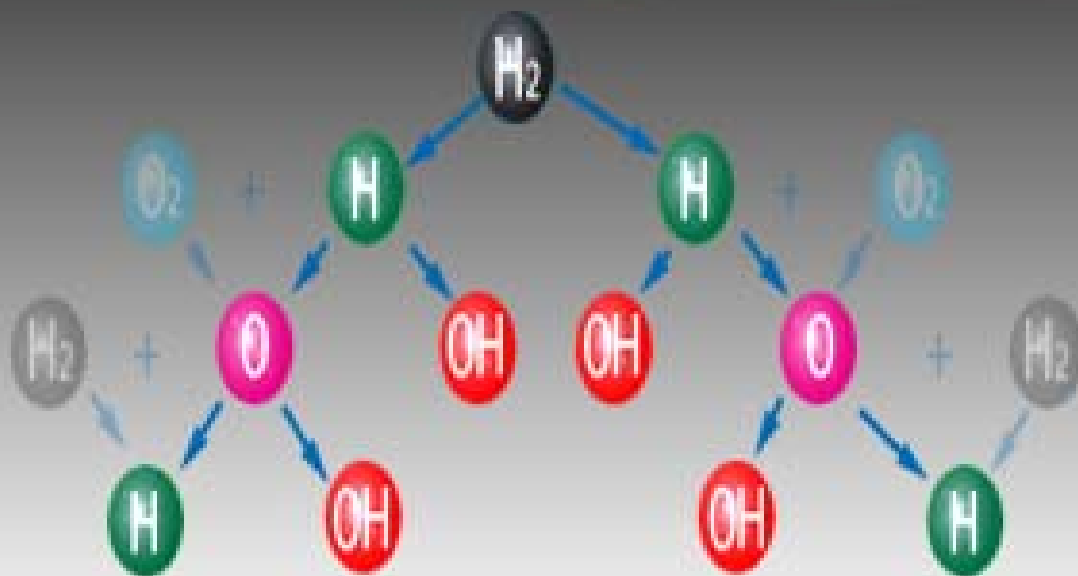
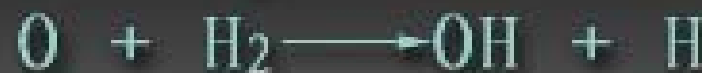
支链反应的示意图

支链反应(Chain-Branching Reaction)

① 链的开始



② 支链:



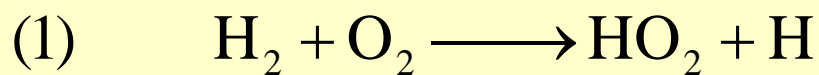
支链反应的示意图

氢与氧气生成水汽的反应

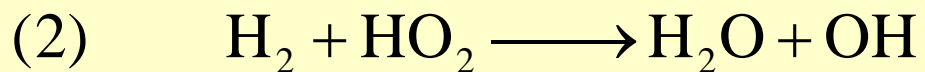


这个反应看似简单，但反应机理很复杂，至今尚不十分清楚。但知道反应中有以下几个主要步骤和存在H、O、OH和H₂O₂等活性物质。

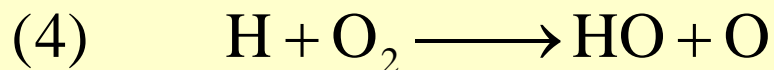
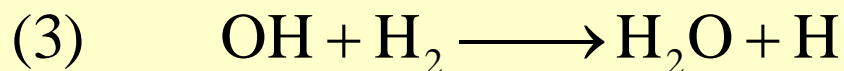
氢与氧气生成水汽的反应



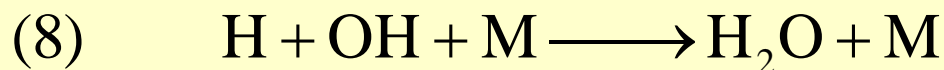
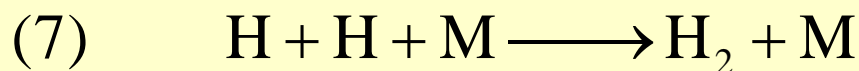
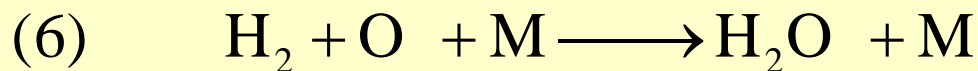
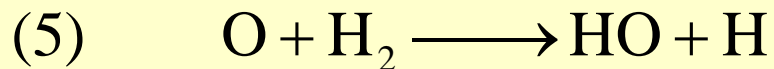
链引发



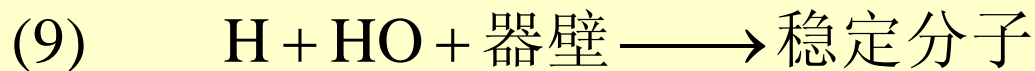
} 直链传递



} 支链传递



} 链终止(气相)



链终止(器壁上)

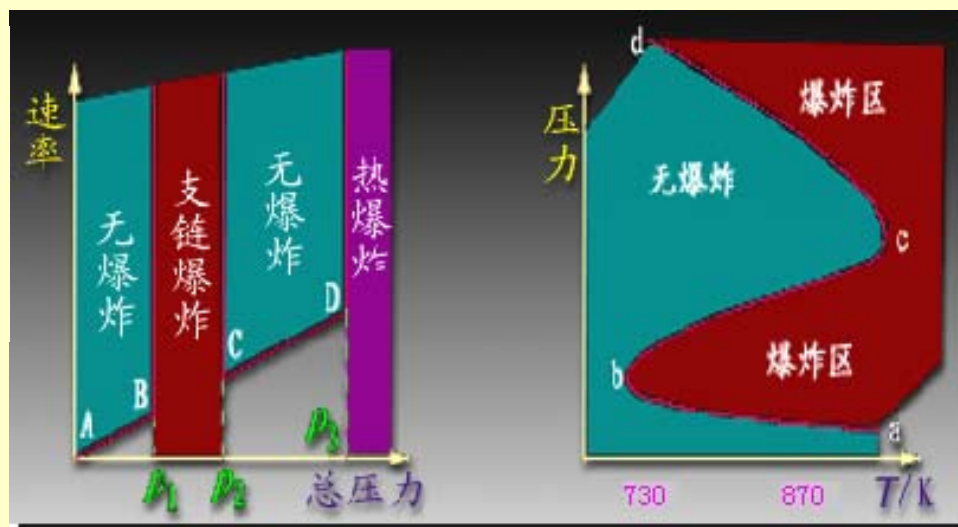
何时发生支链爆炸？

反应(4)和(5)有可能引发支链爆炸,但能否爆炸还取决于温度和压力。

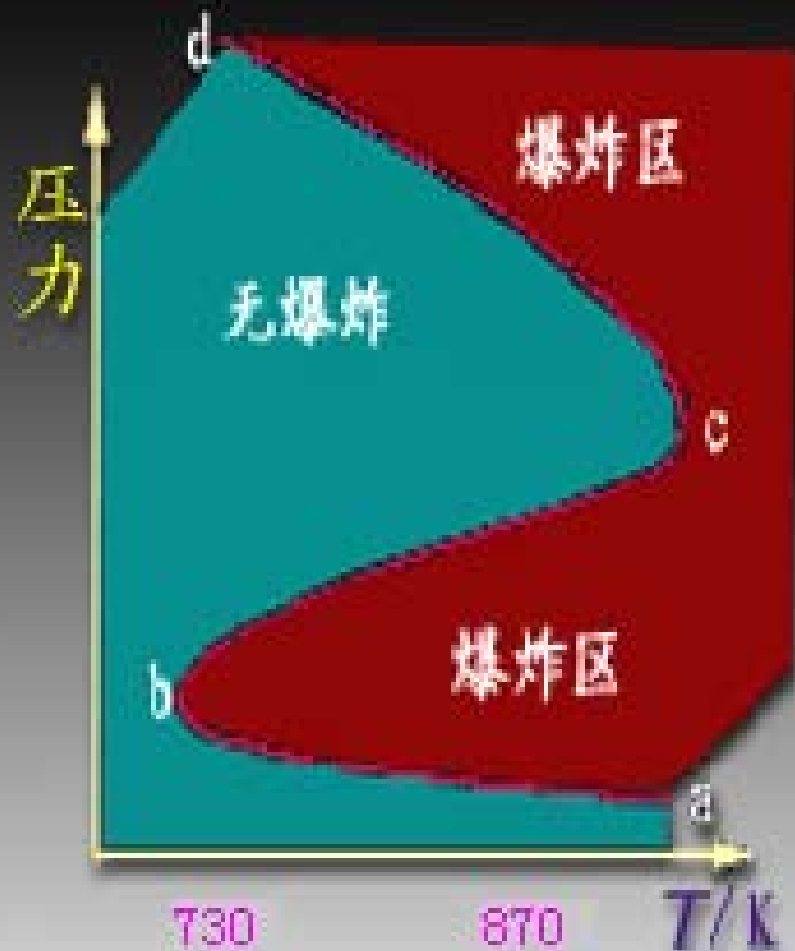
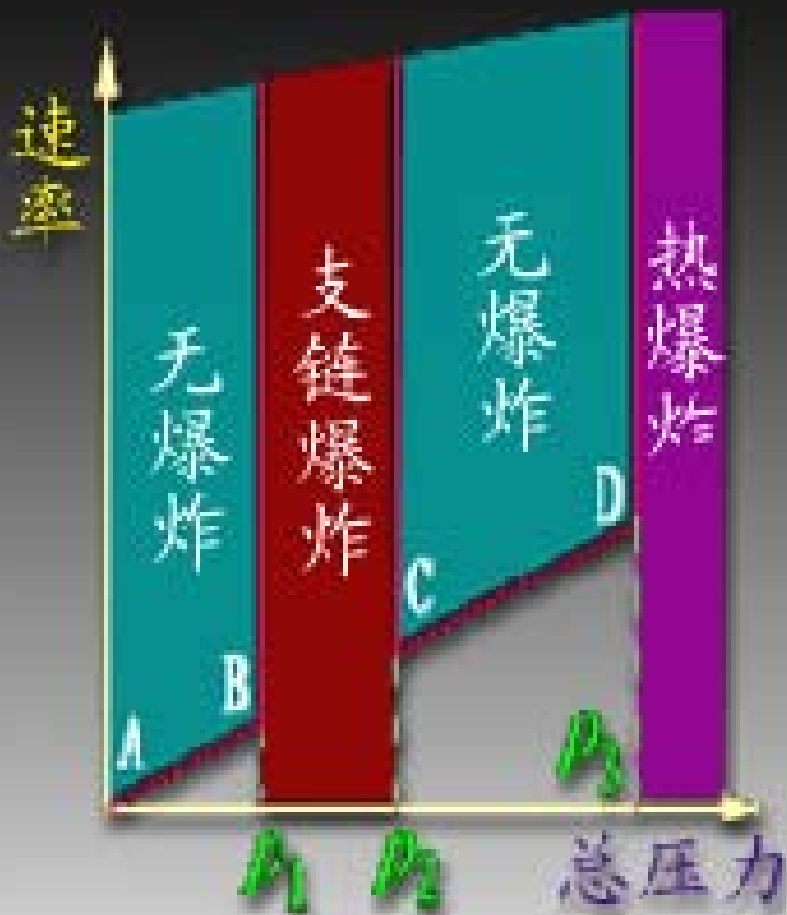
1. 压力低于ab线, 不爆炸。

因活性物质在到达器壁前有可能不发生碰撞,而在器壁上化合生成稳定分子,如反应(9), ab称为爆炸下限。

2. 随着温度的升高,活性物质与反应分子碰撞次数增加,使支链迅速增加,如反应(4)和(5),就引发支链爆炸,这处于ab和bc之间。

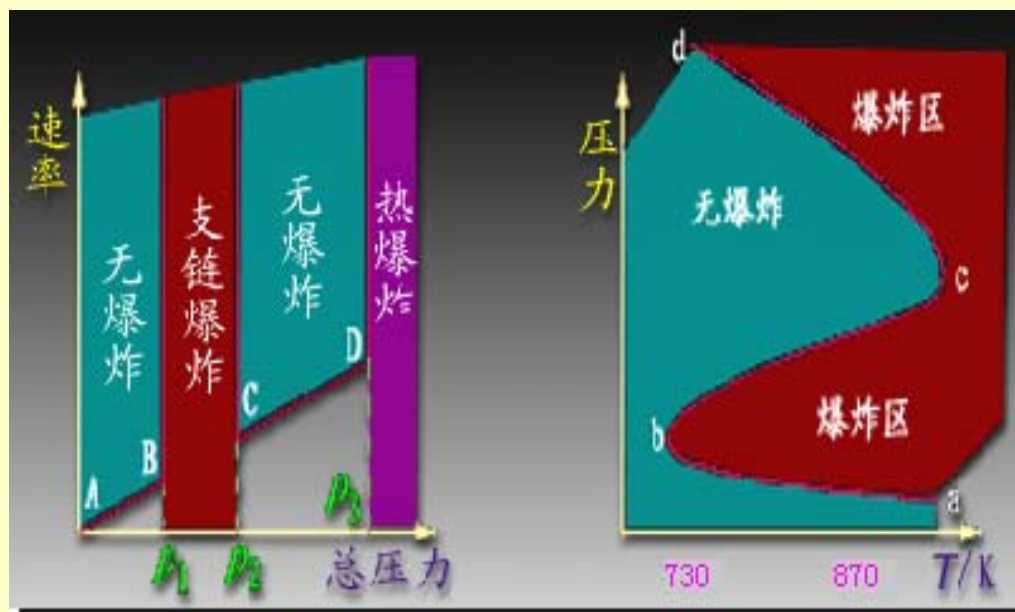


何时发生支链爆炸？



何时发生支链爆炸？

3. 压力进一步上升，粒子浓度很高，有可能发生三分子碰撞而使活性物质销毁，如反应(6)-(8)，也不发生爆炸，bc称为爆炸上限。



4. 压力继续升高至c以上，反应速率快，放热多，发生热爆炸。

5. 温度低于730 K，无论压力如何变化，都不会爆炸。

11.10 拟定反应历程的一般方法

1. 写出反应的计量方程。
2. 实验测定速率方程，确定反应级数。
3. 测定反应的活化能。
4. 用顺磁共振 (EPR)、核磁共振 (NMR) 和质谱等手段测定中间产物的化学组成。

11.10 拟定反应历程的一般方法

5. 拟定反应历程。

6. 从反应历程用稳态近似、平衡假设等近似方法推导动力学方程，是否与实验测定的一致。

7. 从动力学方程计算活化能，是否与实验值相等。

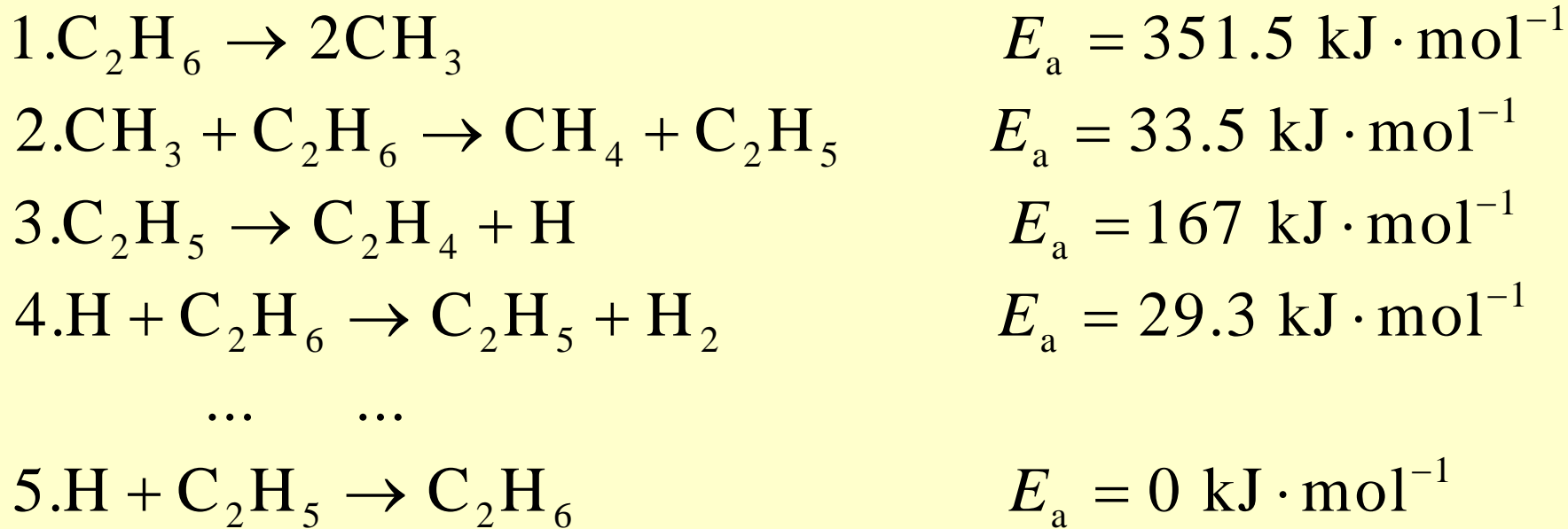
8. 如果(6)(7)的结果与实验一致，则所拟的反应历程基本准确，如果不一致则应作相应的修正。

拟定反应历程的例子

1. 反应计量方程 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
2. 实验测定速率方程为一级, $r = k[\text{C}_2\text{H}_6]$
3. 实验活化能 $E_a = 284.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
4. 发现有 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 等自由基。

拟定反应历程的例子

5. 拟定反应历程。



拟定反应历程的例子

6. 根据历程，用稳态近似作合理的近似得动力学方程为：

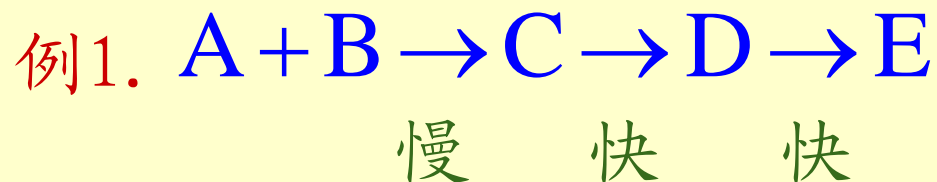
$$r = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$7. E_a(\text{表观}) = \frac{1}{2} (E_{a,1} + E_{a,3} + E_{a,4} - E_{a,5}) = 274 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 动力学方程、活化能与实验值基本相符，所以拟定的反应历程是合理的。

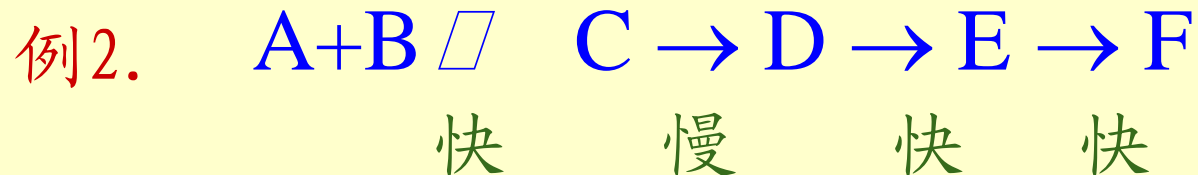
在连续反应中，如果有某步很慢，该步的速率基本上等于整个反应的速率，则该慢步骤称为速率决定步骤，简称速决步或速控步。利用速决步近似，可以使复杂反应的动力学方程推导步骤简化。

速率决定步骤



$$r \approx k_1[A][B]$$

慢步骤后面的快步骤可以不考虑。



只需用平衡态近似法求出第1, 2步的速率。虽然第二步是速决步, 但中间产物C的浓度要从第一步快平衡求。

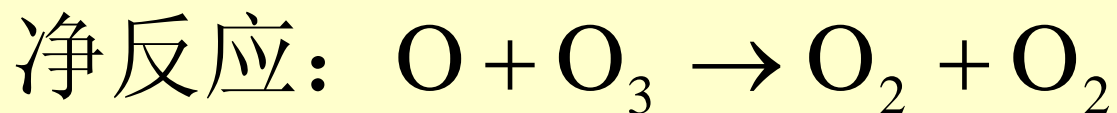
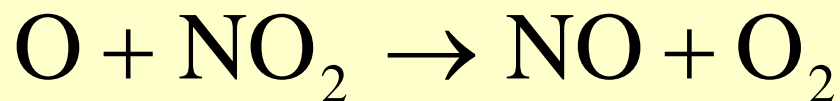
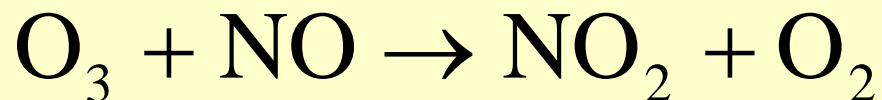
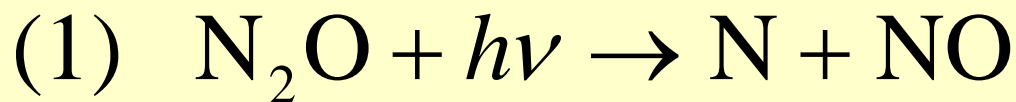
臭氧层空洞的产生与防止

在离地面10-50 km的区域是寒冷、干燥的同温层区，其中的臭氧层可防止宇宙射线和紫外光对地球生物的伤害。

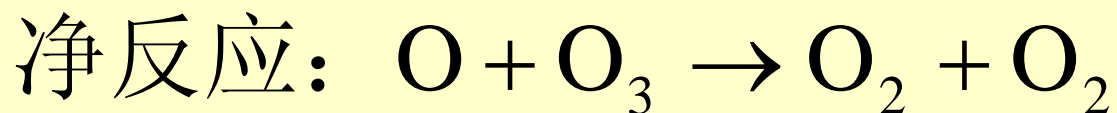
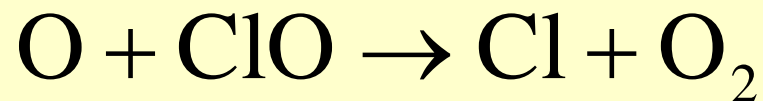
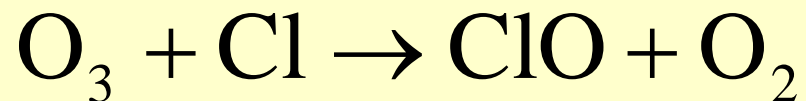
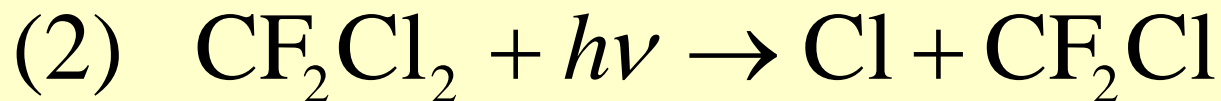
当臭氧含量降低到一定程度，称之为**空洞**。

造成臭氧空洞主要是在同温层中发生了以下两类反应：

臭氧层空洞的产生与防止



臭氧层空洞的产生与防止



臭氧层空洞的产生与防止

氟里昂和汽车尾气中的氮氧化物类化合物进入同温层后，在紫外光的作用下，产生NO和Cl，作为催化剂将持续不断地破坏奇数氧，造成臭氧含量的下降。所以地球上必须控制氮氧化物和氯氟烃的排放。