

第八章 各类反应的 动力学

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

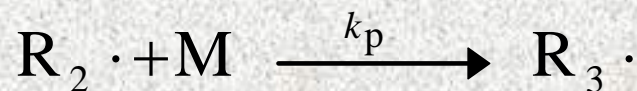
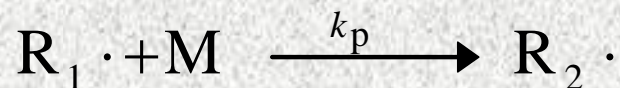
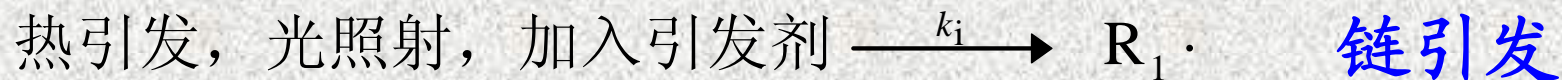
8-4 聚合反应

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

聚合反应——

- 由很大数量的一种或多种小分子单体重复键合连接而成大分子化合物的反应；
- 形成的大分子化合物称为**聚合物**；
- 其中由两种以上不同单体形成的称为**共聚物**；
- 聚合时如无其它小分子产生则称**加成聚合**；
- 聚合时有水或其它小分子分离出来则称为**缩聚**；
- 聚合反应均为复合反应，具有链反应机理。其基元反应可能是分子反应，或离子反应，或自由基反应。

例：自由基聚合反应



.....



.....



链传递

速率方程

$$R_1 \cdot: v_i - k_p c_{R_1} \cdot c_M - k_t c_{R_1} \cdot \sum_n c_{R_n} \cdot = 0$$

$$R_2 \cdot: k_p c_{R_1} \cdot c_M - k_p c_{R_2} \cdot c_M - k_t c_{R_2} \cdot \sum_n c_{R_n} \cdot = 0$$

.....

$$R_m \cdot: k_p c_{R_{m-1}} \cdot c_M - k_p c_{R_m} \cdot c_M - k_t c_{R_m} \cdot \sum_n c_{R_n} \cdot = 0$$

.....

$$v_i - k_t (\sum_n c_{R_n} \cdot)^2 = 0 \quad \sum_n c_{R_n} \cdot = \left(\frac{v_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_p c_M \sum_n c_{R_n} \cdot = k_p \left(\frac{v_i}{k_t} \right)^{1/2} c_M$$

加入引发剂的速率方程

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} c_M c_A^{1/2} \quad -\frac{dc_M}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} c_M^{3/2} c_A^{1/2}$$

光引发的速率方程

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_p \left(\frac{I_a}{k_t} \right)^{1/2} c_M$$

热引发的速率方程

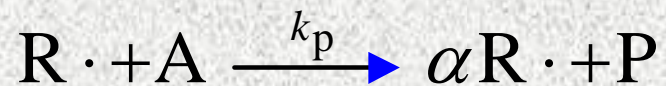
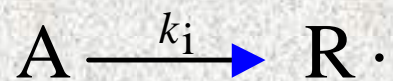
$$-\frac{dc_M}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} c_M^2$$

8-5 燃烧与爆炸

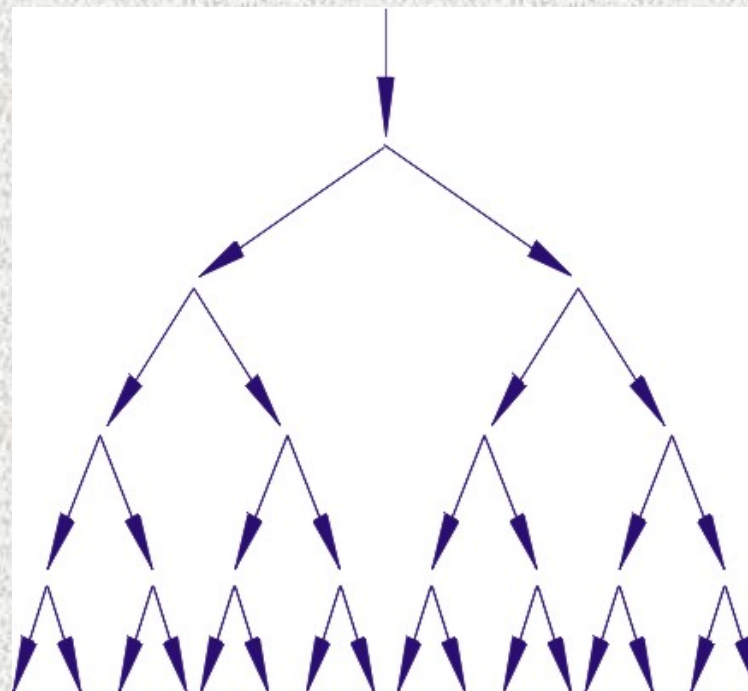
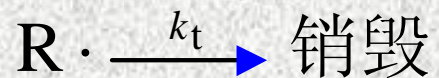
物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

由于热量积聚而产生——热爆炸

支链反应



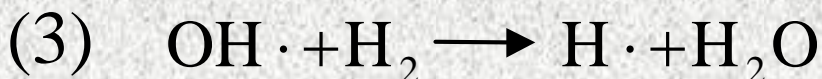
.....



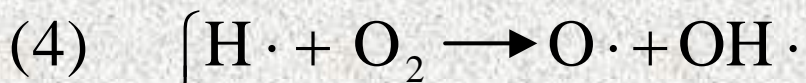
氢氧反应机理



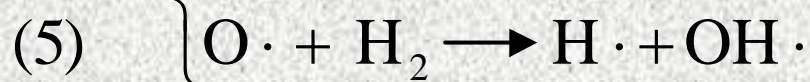
链的引发



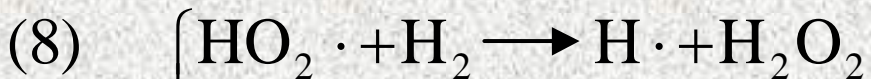
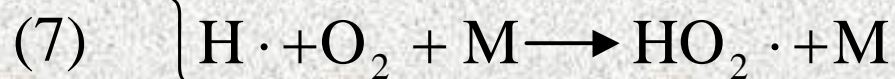
链的传递



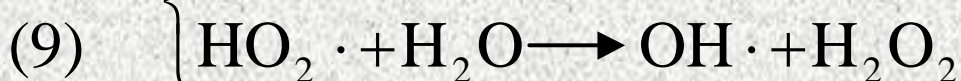
支链产生

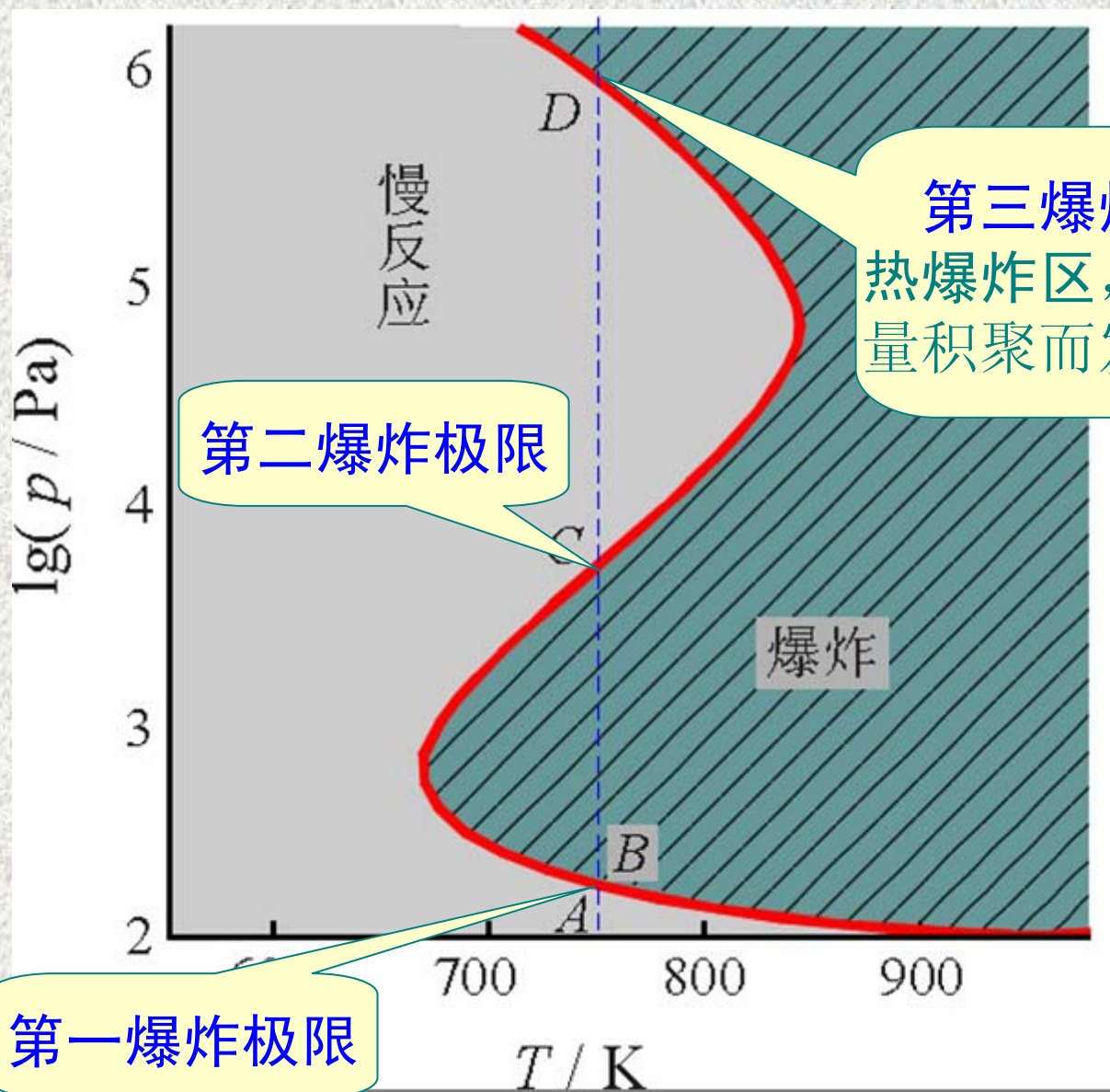


链的终止



慢速传递





气体组成对爆炸影响

表 8-5 空气中的爆炸极限 (体积%)

| 物 质 | 低 限 | 高 限 |
|------------------------------------|------|------|
| H ₂ | 4.1 | |
| NH ₃ | 16 | 27 |
| CO | 12.5 | 74 |
| CH ₄ | 5.3 | 14 |
| C ₂ H ₆ | 3.2 | 12.5 |
| C ₃ H ₈ | 2.4 | 9.5 |
| C ₄ H ₁₀ | 1.9 | 8.4 |
| C ₃ H ₆ | 2 | 11 |
| C ₆ H ₆ | 1.2 | 9.5 |
| (CH ₃) ₂ CO | 2.5 | 13 |

8-8 光化学反应

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

光化学第一定律： 只有被物质吸收的光才能有效地引起化学反应

光化学第二定律： 光化学反应中，初级过程是一个光子活化一个分子

表 8-6 不同波长光的爱因斯坦值

| 光的颜色 | λ / nm | $(h\nu / \text{J}) \times 10^{19}$ | $Lh\nu / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|------|-----------------------|------------------------------------|---|
| 红外 | 1000 | 1.99 | 119.6 |
| 红 | 700 | 2.84 | 170.9 |
| 橙 | 620 | 3.20 | 192.9 |
| 黄 | 580 | 3.42 | 206 |
| 青 | 530 | 3.75 | 226 |
| 蓝 | 470 | 4.23 | 254 |
| 紫 | 420 | 4.73 | 285 |
| 紫外 | 300 | 6.63 | 399 |
| 紫外 | 200 | 9.93 | 598 |
| X 光 | 0.1 | 1.99×10^4 | 1.196×10^6 |

$$1 \text{ 爱因斯坦} = Lh\nu = \left[\frac{119.6 \times 10^3}{\lambda / \text{nm}} \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

光化学速率方程

$$v = \phi I_a$$

量子效率：参加反应的分子数或反应产生的分子数与被吸收的光子数之比

反应机理





$$\frac{dc_{\text{H}\cdot}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}\cdot} c_{\text{Cl}_2} = 0$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}\cdot}}{dt} = 2\phi_1 I_a - k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}\cdot} c_{\text{Cl}_2} - k_4 c_{\text{Cl}\cdot} = 0$$

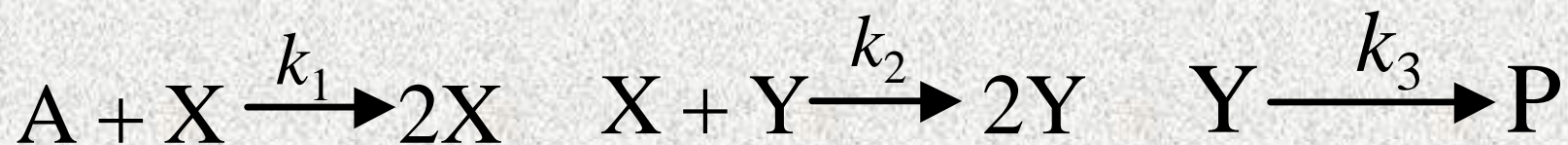
$$v_{\text{HCl}} = \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}\cdot} c_{\text{Cl}_2} = 2k_2 c_{\text{Cl}\cdot} c_{\text{H}_2}$$

$$= \frac{4k_2}{k_4} \phi_1 I_a c_{\text{H}_2} \quad \phi = 4k_2 \phi_1 c_{\text{H}_2} / k_4$$

8-10 化学振荡 与混沌

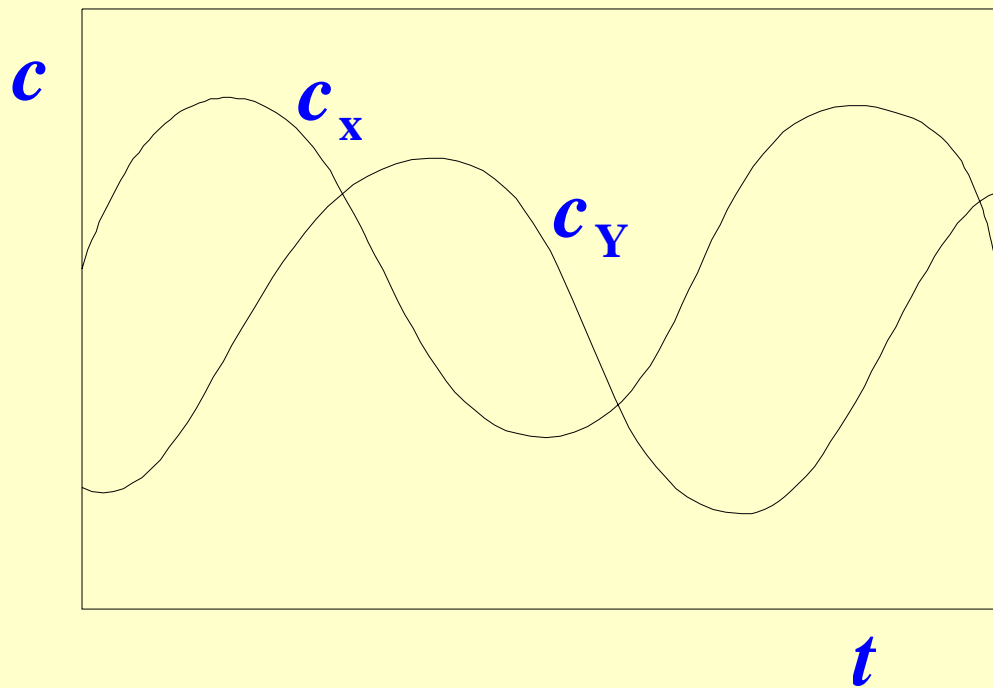
物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

实例一（Lotka-Volterra模型）



$$\frac{dc_X}{dt} = k_1 c_A c_X - k_2 c_X c_Y$$

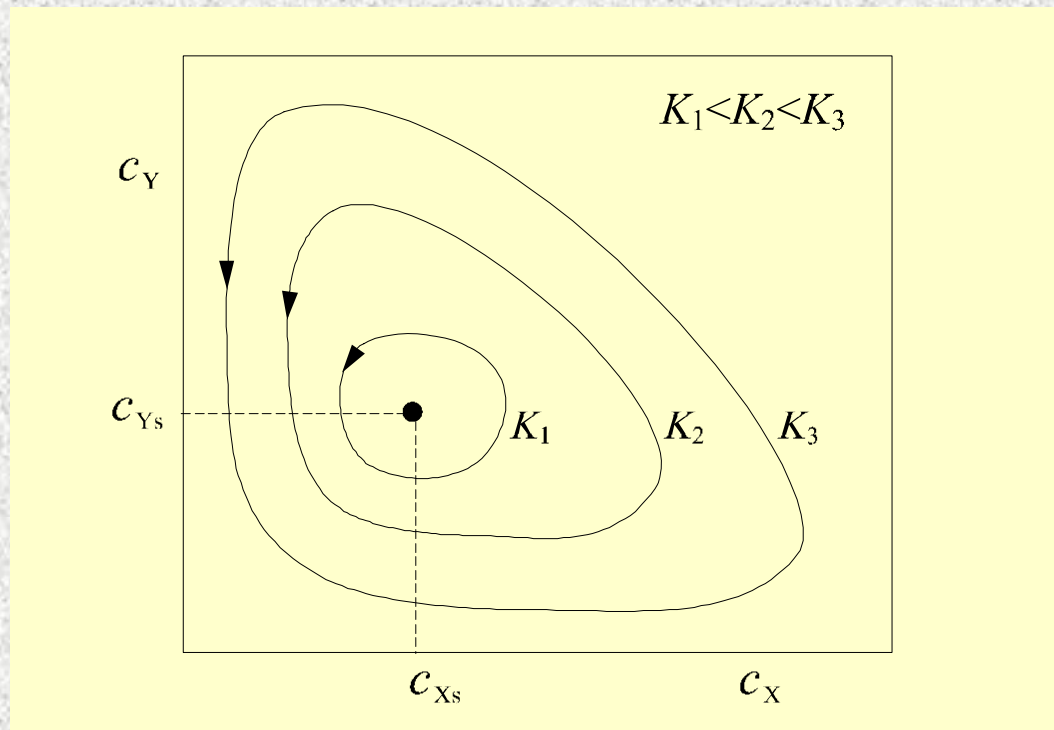
$$\frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_X c_Y - k_3 c_Y$$



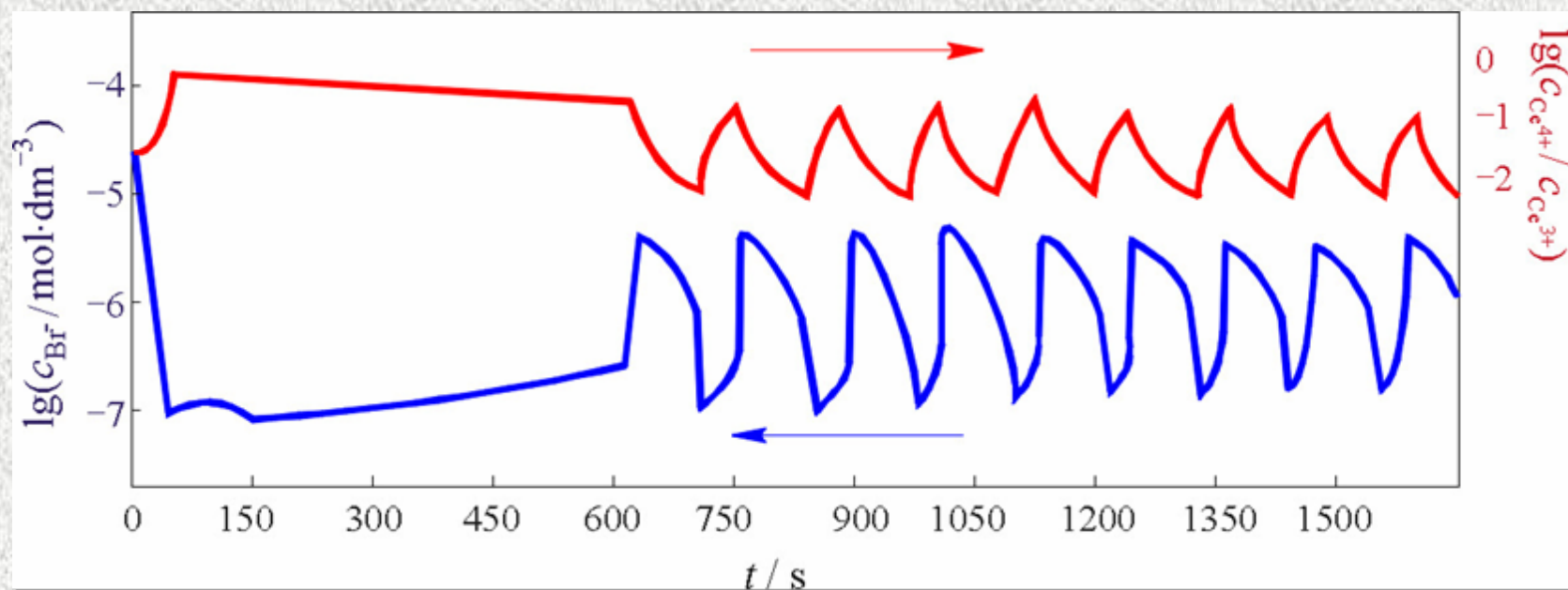
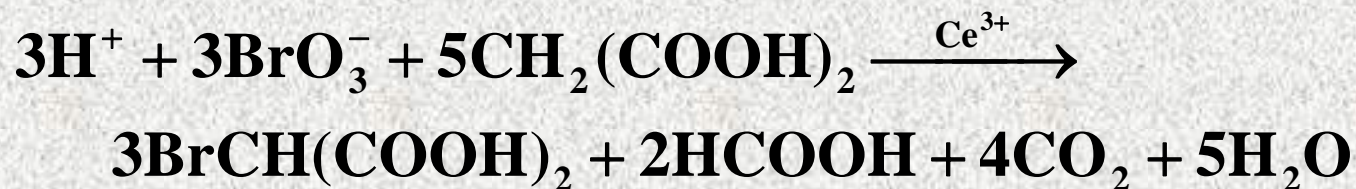
$$c_{Xs} = k_3 / k_2 \quad c_{Ys} = k_1 c_A / k_2$$

$$\frac{dc_X}{dc_Y} = \frac{k_1 c_A c_X - k_2 c_X c_Y}{k_2 c_X c_Y - k_3 c_Y} = - \frac{k_2 c_X (c_Y - c_{Ys})}{k_2 c_Y (c_X - c_{Xs})}$$

$$c_X - c_{Xs} \ln c_X + c_Y - c_{Ys} \ln c_Y = K$$



实例一（丙二酸被溴酸钾氧化）



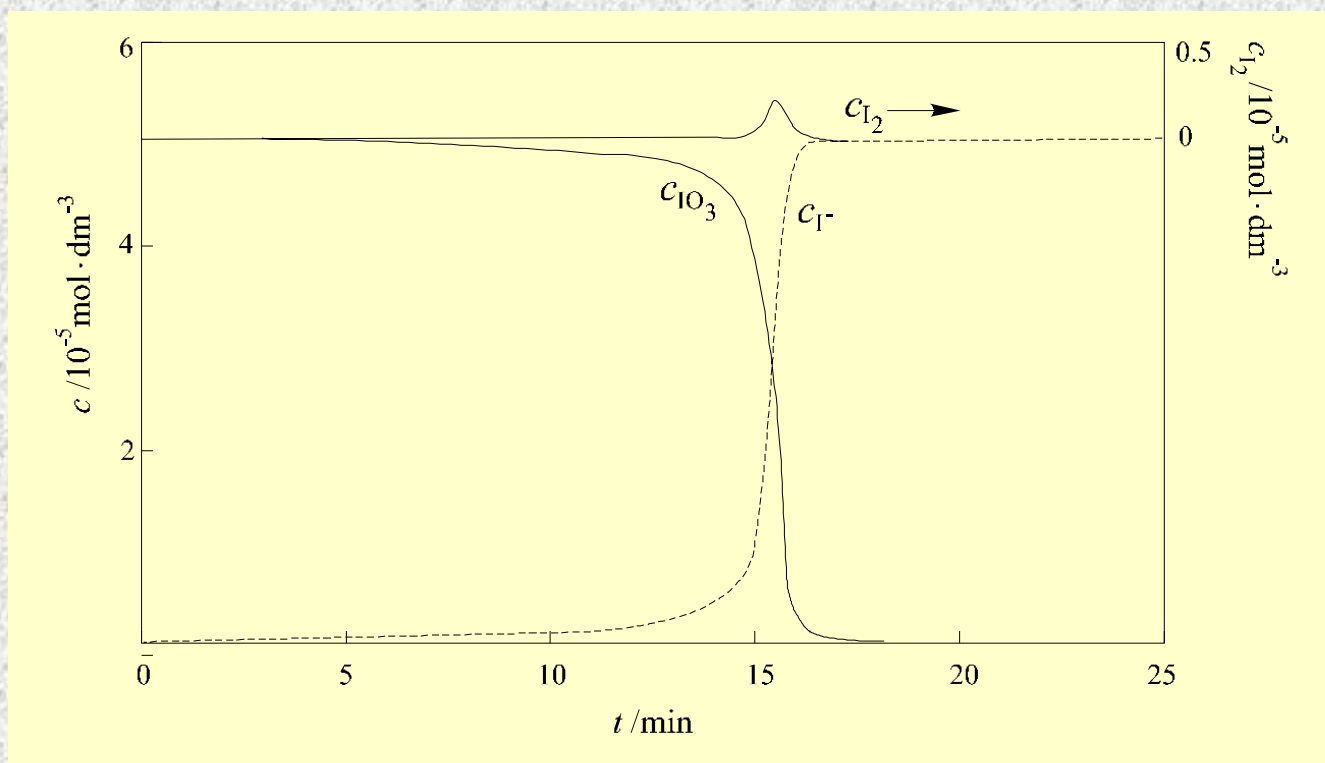
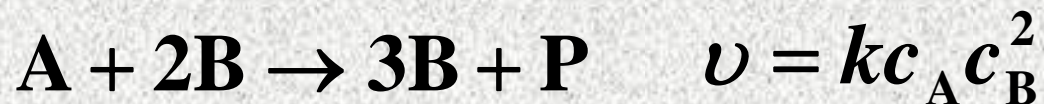
产生化学振荡的基本条件

远离平衡

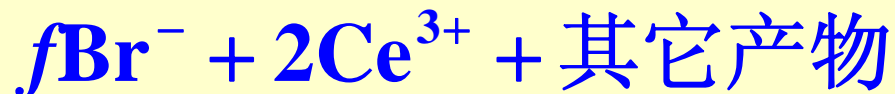
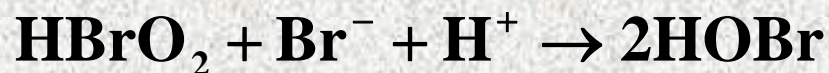
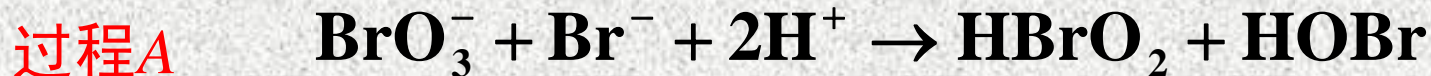
存在反馈 产物能加速反应，即自催化反应

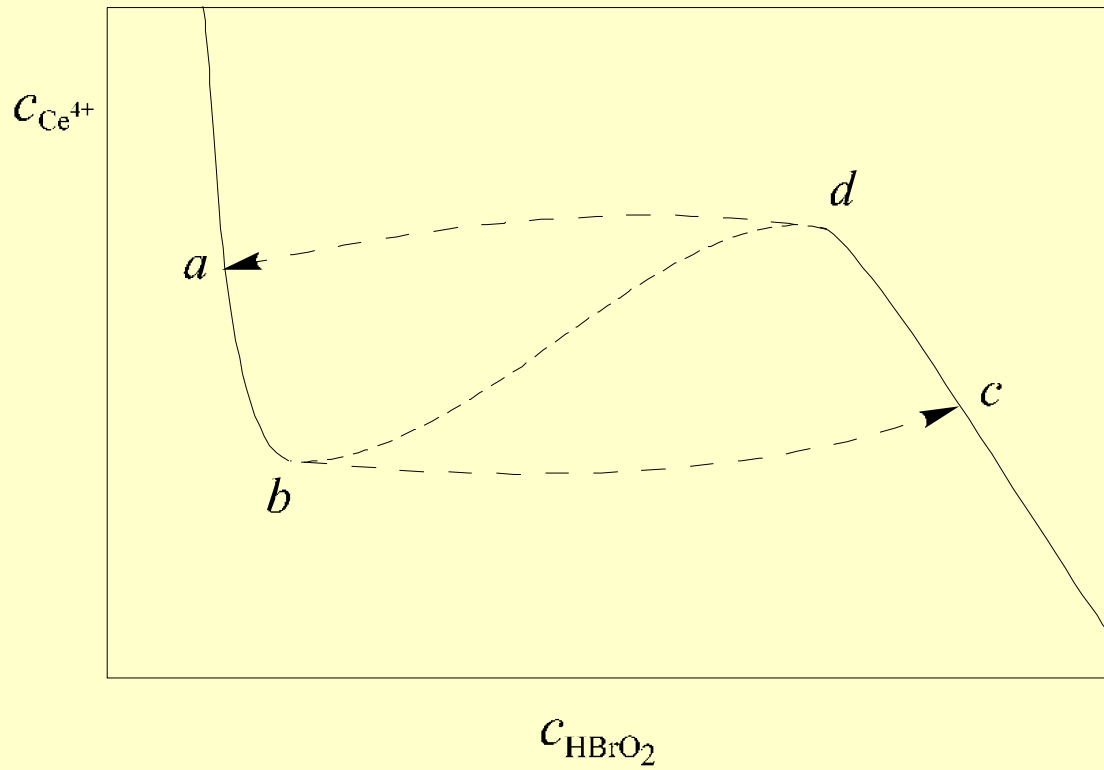
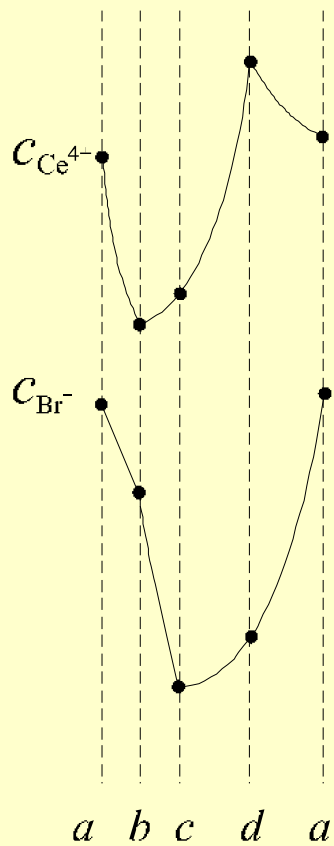
存在双稳态 在同样条件下存在两个可能的稳定状态

自催化反应



双稳定性







(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

分岔

$$\frac{dx}{dt} = -y + x[\mu - (x^2 + y^2)] \quad \frac{dr}{dt} = r(\mu - r^2)$$

$$\frac{dy}{dt} = x + y[\mu - (x^2 + y^2)] \quad \frac{d\theta}{dt} = 1$$

$$r = \sqrt{(2t + C)^{-1}} \quad \mu = 0$$

$$r = \sqrt{\mu(1 + Ce^{-2\mu t})^{-1}} \quad \mu \neq 0$$

$$\theta = t - t_0$$

$$x = 0 \quad y = 0$$

$$dx/dt = 0$$

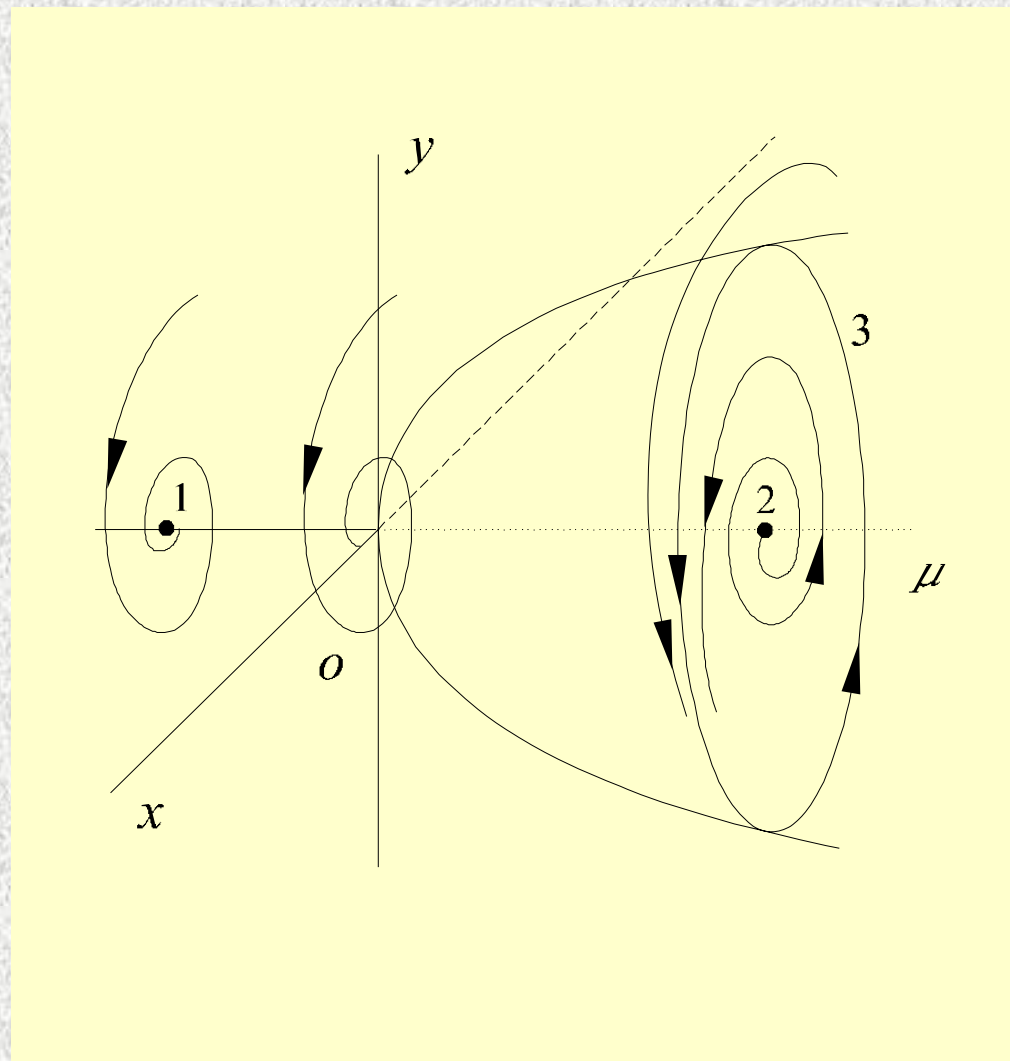
$$dy/dt = 0$$

$$\mu \leq 0 \quad t \rightarrow +\infty$$

$$r = 0$$

$$\mu > 0 \quad t \rightarrow +\infty$$

$$r = \sqrt{\mu}$$



混沌

