第四章　化学反应动力学

热力学讨论了化学反应的方向和限度，从而解决了化学反应的可能性问题。但实践经验告诉我们，在热力学上判断极有可能发生的化学反应，实际上却不一定发生。例如合成氨的反应，$3H_2$（g）+ N_2（g）=$2NH_3$（g），在298.15K时的。按热力学的结论，在标准状态下此反应是可以自发进行的，然而人们却无法在常温常压下合成氨。但这并不说明热力的讨论是错误的，实际上豆科植物就能在常温常压下合成氨，只是目前还不能按工业化的方式实现，这说明化学反应还存在一个可行性问题。因此，要全面了解化学反应的问题，就必须了解化学变化的反应途径——反应机理，必须引入时间变量。研究化学反应的速率和各种影响反应速率的因素，这就是化学动力学要讨论的主要内容。

§4 -1 化学反应的速率和机理

1.化学反应速率的定义

对于反应 $0 = \Sigma \nu_B B$，反应速率 υ 的定义为

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \qquad (4\text{-}1\text{-}1)$$

式中，$\dot{\xi}$— 化学反应速率；ξ—反应进度；t—反应时间。

设反应的参与物的物质的量为n_B时，因有 $d\xi = dn_B / \nu_B$，

所以式(4-1-1)写成

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B}{dt} \qquad (4\text{-}1\text{-}2)$$

对于定容反应，反应系统的体积不随时间而变，则物质B的物质的量浓度 $c_B = n_B/V$，定义：

$$\upsilon = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B/V}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt} \qquad (4\text{-}1\text{-}3)$$

式(4-1-3)是反应速率的常用定义。对反应 $aA + bB \rightarrow yY + zZ$

$$\upsilon = \frac{1}{-a}\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{-b}\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{y}\frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{z}\frac{dn_Z}{dt} \qquad (4\text{-}1\text{-}2)$$

c_B为物质B 的量浓度，反应速率的单位是[浓度][时间]$^{-1}$。由于反应进度与计量方程式的写法有关，而与用哪种物质来表反应进度无关。所以用任何一种参加反应的物质表示反应速率都一样。

以反应 $3H_2$（g）+ N_2（g）= $2NH_3$（g）为例，其反应速率可表示为：

$$\upsilon = \frac{1}{-1}\frac{dn_{N_2}}{dt} = \frac{1}{-3}\frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dn_{NH_3}}{dt} \qquad (4\text{-}1\text{-}5)$$

从式（4-1-5）中可以看出，对于同一个反应，各种物质的量（或浓度）随时间的变化率是不同的，即

$$-\frac{dn_{N_2}}{dt} : -\frac{dn_{H_2}}{dt} : \frac{dn_{NH_3}}{dt} = 1:3:2 \qquad (4\text{-}1\text{-}6)$$

在一个化学反应中，尽管各种物质的量（或浓度）随时间的变化率不同，但是根据式（4-1-5）或式（4-1-6），我们只需讨论反应速率或某一种反应物质的量随时间的变化率就可以了。

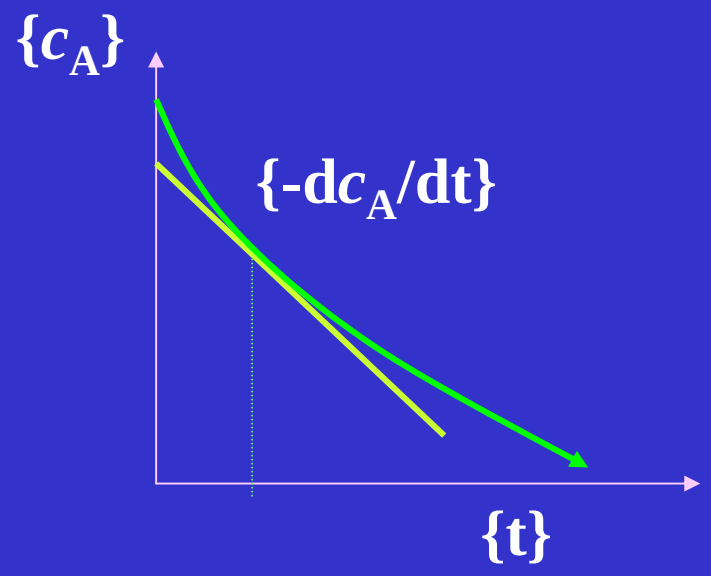
在动力学中，为了研究方便，常采用某指定反应物A的消耗速率或某指定产物Z的生成速率来表示反应速率，即

A的消耗速率 $\upsilon_A = -dc_A/dt$ (4-1-7a)

Z的生成速率 $\upsilon_Z = dc_Z/dt$ (4-1-7b)

2.反应速率的测定

根据定义，测定反应物（或产物）在不同时刻的浓度，然后绘制浓度随时间的变化曲线，曲线上时刻的斜率即是此时刻t的应速率。



测定浓度的方法可分为两类：

化学方法 ： 传统的定量分析法或采用较先进的仪器分析法，取样分析 时要终止样品中的反应, 方法有：

降温冻结法、酸碱中和法 、试剂稀释法、加入阻化剂法 等；

物理方法 ： 选定反应物(或生成物)的某种物理性质对其进行监测，所 选定的物理性质一般与反应物(或生成物)浓度呈线性关系，如

体积质量、气体的体积(或总压)、折射率、电导率、旋光度、吸光度 等。

对于反应速率较大的反应，常采用流动态法 ，即反应器 装置采用连续式反应器(管式或槽式)，反应物连续地由反应器入口引入，而生成物从出口不断流出。

3、化学反应的机理

化学反应实际进行的过程中，反应物分子并不是直接就变成产物分子，通常总要经过若干个简单的反应步骤，才能转化为产物分子。这个过程中的每一个简单的反应步骤就称为是一个基元反应（或基元过程），例如氢气与碘的气相反应

$$H_2（g）+ I_2（g）= 2HI（g）$$

经实验和理论证明，生成HI的反应经历了以下几个反应步骤

（1）$I_2 + M^* \rightarrow I + I + M^0$

（2）$H_2 + I + I \rightarrow 2HI$

（3）$I + I + M^0 \rightarrow I_2 + M^*$

上述每一个简单的反应步骤都是由反应物的分子直接生成产物分子的反应。动力学中将这样一步完成的反应称为基元反应，而将 H_2+I2=2HI 称为总反应。

若总反应是经历了两个或两个以上的基元反应的完成的，

则称为复杂反应。组成复杂反应的基元反应集合代表了反应所经历的步骤，在动力学上称为反应的机理或反应的历程。

通常书写的化学反应计量方程式并不代表该化学反应进行的实际过程，例如卤素于氢气的反应

$$I_2(g) + H_2(g) = 2HI(g)$$

$$Br_2(g) + H_2(g) = 2HBr(g)$$

$$Cl_2(g) + H_2(g) = 2HCl(g)$$

的反应方程式是非常类似的，但动力学研究表明它们的反应机理是非常不同的。如HBr（g）和HCl（g）生成反应的反应机理为：

HCl:

（1） $Cl_2 + M \rightarrow 2Cl + M$

（2） $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$

（3） $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$

（4） $2Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$

HBr:

（1） $Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$

（2） $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$

（3） $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$

（4） $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$

（5） $2\ Br + M \rightarrow Br_2 + M$

4．链反应机理

在复杂反应中，链反应是一类很重要的反应。由大量反复循环进行的基元反应所组成的反应机理，称为链反应（或连锁反应）。链反应的特点是在反应中有大量的活性组分（自由基或自由原子）产生。很多重要的化工生产过程都与链反应有关。

HCl的合成为例说明其特征。 HCl的合成反应机理如下：

(i) 链的引发 $Cl_2 + M \rightarrow 2Cl + M$

(ii) 链的传递 $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$

$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$

---- ---- ---- ---- ----

(iii) 链的终止 $2Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$

各步骤的分析如下：$\phi^{\prime}$

(i) 链的引发 — 反应物稳定态分子接受能量分解成活性传递物(自由原子或自由基)如Cl原子。引发方法有：热、光或用引发剂引发。

(ii)链的传递 — 活性传递物再与稳定分子发生作用形成产物同时又生成新的活性传递物，使反应如同链锁一 样一环扣一环的发展下去。如：Cl—→H　　H —→ Cl

(iii)链的终止 — 活性传递物在气相中相互碰撞发生重合(如Cl+Cl→Cl_2) 形成稳定分子放出能量；也可能气相中或器壁上发生三体碰撞(如 2Cl+M→Cl_2+M）形成稳定分子，其放出的能量被 M 或器壁所吸收。

一般情况下，一个Cl 在终止前能循环生成10^4—10^6个HCl分子。上述HCl（g）的生成反应中，在链的传递阶段，每一步反应中自由基的消耗数目与产生数目的相等的。例如，在反应(ii)中，每消耗掉一个Cl，则产生一个H，这类链反应称为直链反应，可示意表示为 → → →。

还有一类链反应，在链的传递过程中，每消耗掉一个自由基，能产生两个或两个以上的新自由基，也就是说，自由基产生的数目大于消耗的数目。这样的链反应称为支链反应。如H_2与O_2生成水的反应。迄今为止，对该反应的机理尚无统一的结论，但有一点是已取得共识的，即该反应是一个支链反应。其某些可能的反应步骤如下：

(1) $H_2 + M \rightarrow 2H + M$ 链的引发

(2) $H + O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + OH$

(3) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ 链的传递

(4) $H + O_2 \rightarrow OH + O$

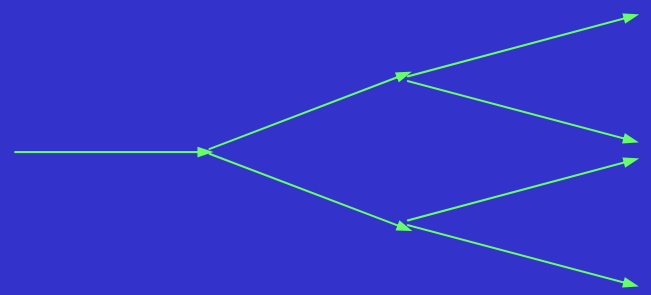
(5) $O + H_2 \rightarrow OH + H$

(6) $2H + M \rightarrow H_2 + M$

(7) $OH + H + M \rightarrow H_2O + M$ 链的终止

(8) H + 器壁 →销毁

支链反应过程可示意如下：



爆炸是化学反应以极快速率在瞬间完成的结果，引起爆炸的原因有两类。一类是当强烈的放热反应在有限的空间进行时，由于放出的热不能及时传递到环境，而引起反应系统温度急剧升高，温度升高又促使反应速率加快，单位时间内放出的热更多，这样恶性循环，最后使反应速率迅速增大到无法控制的地步而引起爆炸。这类爆炸称为热爆炸。另一类爆炸如H_2、O_2混合气在一定条件下的爆炸，则是由于支链反应引起的爆炸。这种爆炸是由于支链反应中的自由基一变二、二变四，其数目急剧增加，而使反应速率迅速加快，最后形成爆炸。这类爆炸称为支链爆炸。

§4—2　基元反应的速率方程

1、质量作用定律

基元反应中反应物的粒子（分子、原子、离子等）数目称为 基元反应的反应分子数，根据分子数的多少可将基元反应分为三类：单分子反应，双分子反应和三分子反应。绝大多数基元反应为双分子反应，目前尚未发现有分子数大于三的基元反应。

基元反应的反应速率与元反应中各反应物浓度的幂乘积成正比，其中各反应物浓度的幂指数为该物在反应方程中的系数。

这一规律称为基元反应的质量作用定律。

对于单分子反应：

$$A \rightarrow 产物$$

则有 $$\upsilon_A = k\, c_A \qquad (4\text{-}2\text{-}1)$$

对于异种分子的双分子反应：

$$A + B \rightarrow 产物$$

则有 $$\upsilon_A = k\, c_A\, c_B \qquad (4\text{-}2\text{-}2)$$

若为同种分子的双分子反应：

$$A + A \rightarrow 产物$$

则有 $$\upsilon_A = k\, c_A^2 \qquad (4\text{-}2\text{-}3)$$

依此类推，对于基元反应：

$$aA + bB + cC \rightarrow 产物$$

其速率方程应为：

$$\upsilon = k\, c_A^{\,a}\, c_B^{\,b}\, c_C^{\,c} \qquad (4\text{-}2\text{-}4)$$

式中c_A、c_B、c_C分别为反应系统中反应物的浓度。a、b、c 是基元反应中反应物的分子数，也是相应物质浓度的幂指数，称为这些反应组分的分级数，反应的总级数 n 为各分级数的代数和

$$n = a + b + c \qquad (4\text{-}2\text{-}5)$$

总级数可简称级数，其大小表示反应物浓度对反应速率的影响程度。级数越大，则反应速率受反应物浓度的影响越大。基元反应是具有整数级数的反应，但应指出的是具有整数级数的反应并不一定就是基元反应。

式（4-2-4）中的k 是一个与浓度无关的比例系数，称为速率常数。

根据质量作用定律就可以直接写出基元反应的速率方程，例如反应 $2I\bullet + H_2 \longrightarrow 2HI$

$$\upsilon_{I} = -\frac{dc_{I}}{dt} = k_{I} c_{I}^{2} c_{H_2}$$

$$\upsilon_{H_2} = -\frac{dc_{H_2}}{dt} = k_{H_2} c_{I}^{2} c_{H_2}$$

$$\upsilon_{HI} = \frac{dc_{HI}}{dt} = k_{HI} c_{I}^{2} c_{H_2}$$

式中：k_{I}, k_{H2} ,k_{HI} 为用参加反应的不同物质的浓度变化表示的基元反应的速率常数。其中 $k_{I} / 2 = k_{H2} / 1 = k_{HI} / 2$

式（4-2-4）给出了基元反应的速率方程式的一种形式，它常被称为是速率方程的微分形式，它明显地表示出了浓度对反应速率的影响。但在实际运用时，常常需要了解在反应过程中反应物或产物的浓度随时间的变化情况，或者了解反应物达到一定的转化率所需的反应时间。这就需要将微分形式积分，得到反应物的浓度与时间的函数关系式 $c=f(t)$ 。这样的关系式称为速率方程的积分形式，速率方程的微分形式和积分形式从不同的侧面反映出化学反应的动力学特征。

2、单分子反应

基元反应中反应物分子数是1的反应称为单分子反应，如前面机理讨论中的$I_2 \rightarrow 2I$，$Br_2 \rightarrow 2Br$ 等均为单分子反应。对于单分子反应。

$$A \rightarrow \text{产物}$$

其速率方程的微分形式如下

$$\upsilon_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \qquad (4\text{-}2\text{-}6)$$

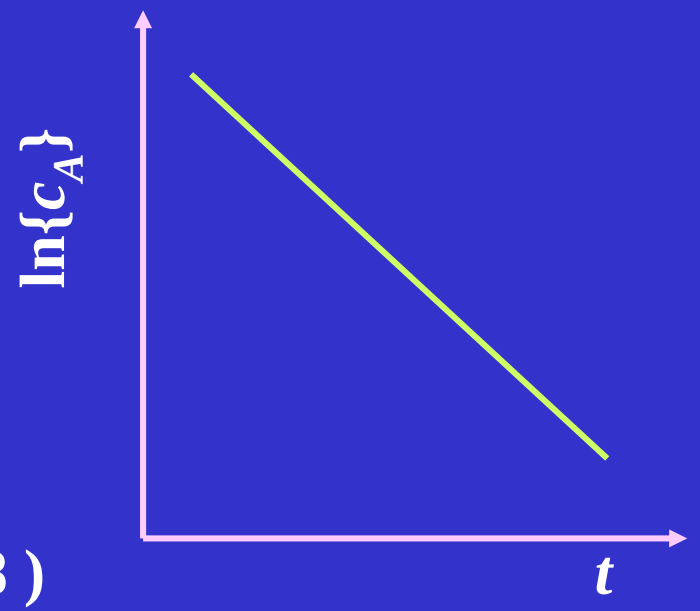
所以 k 的单位是 [时间] $^{-1}$，这是单分子反应的第一个特征。

设反应开始时（$t = 0$）反应物 A 的浓度为$c_{A,0}$（又称初浓度），在 t 时刻反应物A的浓度为c_A，上式分离变量，积分

$$\int_{c_{A,o}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k dt$$

$$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A} = kt \qquad (4\text{-}2\text{-}7)$$

$$\ln\{c_A\} = -kt + \ln c_{A,0} \qquad (4\text{-}2\text{-}8)$$



所以用ln{c_A}对t 作图，可得一直线，如图4—2所示,，即反应物浓度的对数与反应时间成比例，由直线的斜率m可求出速率常数k，即$k = -m$。这是单分子反应的第二个特 征。

设反应物A 在 t 时刻的转化率为 x_A，则x_A 的定义为

$$x_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} \qquad (4\text{-}2\text{-}9)$$

则$c_A = c_{A,0}(1 - x_A)$。代入式（4-2-7）得

$$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A} = \ln\frac{c_{A,0}}{c_{A,0}(1-x_A)}kt$$

$$\ln\frac{1}{1-x_A} = kt \qquad (4\text{-}2\text{-}11)$$

由此可见对于单分子反应而言，达到一定转化率所需的时间与初浓度$c_{A,0}$无关。反应物A 消耗一半（即x_A=1/2）所需的时间，称为反应的半衰期，用$t_{1/2}$表示。由式（4-2-11）可得

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (4\text{-}2\text{-}12)$$

即单分子反应的半衰期仅与速率常数有关，而与初浓度无关，这是单分子反应的第三个特征。

例4-2-1 已知某气相基元反应A→B+C在320℃时k =2.2×$10^{-5}s^{-1}$，问在320℃加热90分钟时A 的分解百分数为多少？

解：求A的分解百分数就是求A 的转化率。由题给条件可知此反应为单分子反应，将题给数据代入公式

$$\ln\frac{1}{1-x_A}=kt=2.2\times10^{-5}\times(60\times90)=0.12$$

$$1-x_A=0.8880$$

$$x_A=0.1120$$

所以A的分解百分数为11.20%。

3、双分子反应

基元反应中反应物分子数是2的反应称为双分子反应。双分子反应是最常见的基元反应，如前面机理讨论中的

$O_2 + H \rightarrow OH + O$

$Cl_2 + H \rightarrow HCl + H$

等均为双分子反应。双分子反应有以下两种类型：

（1）2A →产物　　$-dc_A/dt = kc_A^2$

（2）A + B →产物　　$-dc_A/dt = kc_Ac_B$

下面分别讨论上述两种情况

1）若反应物分子只有一种　　2A →产物

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

上式分离变量，
$$-\frac{dc_A}{c_A^2}=kdt$$

积分上式
$$\int_{c_{A,0}}^{c_A}-\frac{dc_A}{c_A^2}=\int_0^t kdt$$

得：
$$\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}=kt \qquad (4\text{-}2\text{-}13)$$

将 $c_A = c_{A,0}(1 - x_A)$。代入上式得：
$$\frac{x_A}{c_{A,0}(1-x_A)}=kt$$

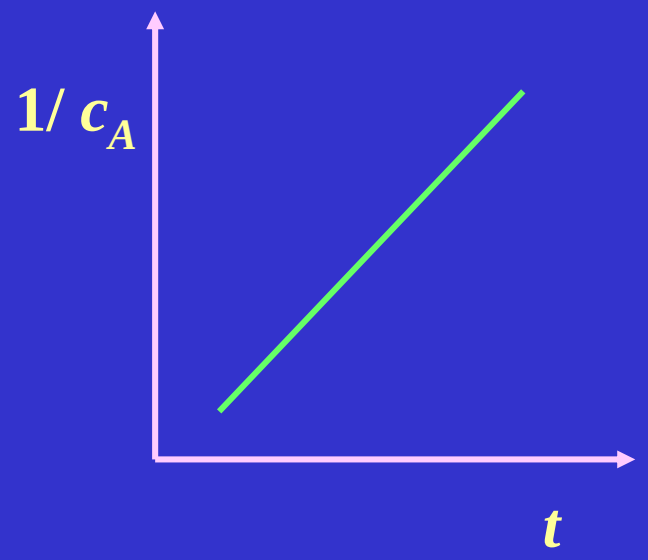
由上式可得双分子反应的半衰期：
$$t_{1/2}=\frac{1}{kc_{A,0}} \qquad (4\text{-}2\text{-}14)$$

根据速率方程，可得到此类双分子反应的三个基本特征：

① k 的单位为[浓度]$^{-1}$·[时间]$^{-1}$；

② 将浓度的倒数$1/c_A$对时间 t 作图，可得一直线，直线的斜 率为 k ；

③ 该反应中反应物A的半衰期与初浓度和速率常数成反比。



2）若反应物分子有两种　　A + B →产物

则速率方程的微分形式为：

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B \qquad (4\text{-}2\text{-}15)$$

① 如果反应物A 和B 的初浓度与其化学计量系数成正比，即$c_{A,0}$: $c_{B,0}$=1 : 1。那么在反应的任一时刻，A 和B 的浓度均

可保持此比例不变，即$c_A : c_B = 1 : 1$。则有 $c_A = c_B$，上式则变为只有一种反应物的形式：

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

因此积分后也可得到相同的积分形式和结论。

② 如果反应物A 和 B 的初浓度不相等，即$c_{A,0} \neq c_{B,0}$，设t 时刻反应物的消耗浓度为 y，速率方程可写作

$$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_{A,0} - y)(c_{B,0} - y) \qquad (4\text{-}2\text{-}16)$$

又因$c_A = c_{A,0} - y$，所以$dc_A = -dy$，代入上式得

$$\frac{dy}{(c_{A,0} - y)(c_{B,0} - y)} = k\,dt$$

对上式作定积分

$$\int_0^y \frac{\mathrm{d}y}{(c_{\mathrm{A},0}-y)(c_{\mathrm{B},0}-y)} = \int_0^t k\mathrm{d}t$$

得：
$$\frac{1}{c_{\mathrm{A},0}-c_{\mathrm{B},0}} \ln \frac{c_{\mathrm{B},0}(c_{\mathrm{A},0}-y)}{c_{\mathrm{A},0}(c_{\mathrm{B},0}-y)} = kt \qquad (4\text{-}2\text{-}17)$$

或：
$$\ln \frac{c_{A,0}-y}{c_{B,0}-y} = (c_{A,0}-c_{B,0})kt + \ln \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} \qquad (4\text{-}2\text{-}18)$$

由此式可以看出，将$\ln(c_{A,0}-y)/(c_{B,0}-y)$对$t$作图，可以得到一直线，其斜率$m=(c_{A0}-c_{B0})k$。由于这类反应A、B的初浓度不同，但反应过程中消耗的量相等，因此A、B消耗一半所需的时间也不相同，所以A、B的半衰期不等，对整个反应无半衰期可言。

4、三分子反应

基元反应中反应物分子数为3的反应称为三分子反应，三分子反应并不多见，这是因为三个分子同时碰撞在一起的机会不多，前面机理讨论中的 $2I+H_2 \rightarrow 2HI$，$H+O_2+H_2 \rightarrow H_2O+OH$ 等均为三分子反应。三分子反应有以下三种类型：

① $3A \rightarrow$ 产物　　$-dc_A/dt = kc_A^3$

② $2A + B \rightarrow$ 产物　　$-dc_A/dt = kc_A^2c_B$

③ $A + B + C \rightarrow$ 产物　　$-dc_A/dt = kc_Ac_Bc_C$

1）若反应物分子只有一种　$3A \rightarrow$ 产物

$$-dc_A/dt = kc_A^3 \qquad (4\text{-}2\text{-}19)$$

采用与单分子反应相似的讨论方法，可得到速率方程的积分形式

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{c_A^2}-\frac{1}{c_{A,0}^2}\right)=kt \quad 或 \quad \frac{x_A(2-x_A)}{2c_{A,0}^2(1-x_A)^2}=kt \quad (4\text{-}2\text{-}20)$$

根据速率方程，可以得到此类三分子反应的三个基本特征：

① k 的单位为[浓度]$^{-2}$·[时间]$^{-1}$；

② 将浓度的倒数$1/c_A^2$ 对时间t作图，可得一直线，直线的斜率为 k ；

③ 该反应中反应物A的半衰期为

$$t_{1/2}=\frac{3}{2kc_{A,0}^2} \quad (4\text{-}2\text{-}21)$$

2）若反应物分子有二种，则速率方程的微分形式中含有两种反应物的浓度，这时可参照双分子反应的方法来讨论，得到类似的结果。

例4-2-2 已知某基元反应 $aA \rightarrow B + D$ 中，反应物A的初始浓度 $c_{A,0}$=1.00mol·dm^{-3}，初始反应速率 υ_0=0.01mol·dm^{-3}·s^{-1}。如果假定此反应中A 的计量数 a 分别为1、2、3，试求各不同分子数反应的速率常数k，半衰期 $t_{1/2}$ 和反应物A消耗掉90%所需的时间。

解：①单分子反应 $\upsilon = kc_A$

$t = 0$ 时，
$$k = \frac{\upsilon_0}{c_{A,0}} = \frac{0.01}{1.00} s^{-1} = 0.01 s^{-1}$$

反应速率方程的积分形式为
$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$$

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

反应物A消耗掉90%所需时间为

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{c_{A,0}}{0.1c_{A,0}}=\frac{\ln 10}{k}=\frac{2.303}{0.01}\mathrm{s}=230.3\mathrm{s}$$

② 双分子反应　　$\upsilon=kc_A^2$

$t=0$ 时，

$$k=\frac{\upsilon_0}{c_{A,0}^2}=\frac{0.01}{1.00^2}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}=0.01\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{kc_{A,0}}=\frac{1}{0.01\times1.00}\mathrm{s}=100\,\mathrm{s}$$

反应物A消耗掉90%所需时间为

$$t=\frac{1}{k}\left(\frac{1}{0.1c_{A,0}}-\frac{1}{c_{A,0}}\right)=\frac{9}{kc_{A,0}}=\frac{9}{0.01\times1.00}\mathrm{s}=900\mathrm{s}$$

③ 三分子反应　　$\upsilon = k c_A^3$

$t = 0$ 时，

$$k = \frac{\upsilon_0}{c_{A,0}^3} = \frac{0.01}{1.00^3}\,\mathrm{mol^{-2}\cdot dm^6\cdot s^{-1}} = 0.01\,\mathrm{mol^{-2}\cdot dm^6\cdot s^{-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_{A,0}^2} = \frac{3}{2\times 0.01\times 1.00^2}\,\mathrm{s} = 150\ \mathrm{s}$$

反应物A消耗掉90%所需时间为

$$t = \frac{1}{2k}\left[\frac{1}{(0.1c_{A,0})^2} - \frac{1}{c_{A,0}^2}\right] = \frac{10^2-1}{2kc_{A,0}^2}$$

$$= \frac{10^2-1}{2\times 0.01\times 1.00^2}\,\mathrm{s} = 4950\ \mathrm{s}$$

由以上计算可见，在初浓度和初速率相同的情况下，反应分子数越大，则消耗掉同样数量的反应物所需要的时间越长。

§4—3　温度对反应速率的影响

1、阿累尼乌斯公式

实验证明，对于同一化学反应而言，当温度变化时，其反应速率也随之变化，这说明了温度能够影响化学反应的速率。从速率方程来看，温度只能是通过速率常数来影响反应速率，即当温度变化时，速率常数也随之发生变化，这说明 $k=f(T)$，

所以研究温度对反应速率的影响，实际上就是讨论 k 与 T 的关系。

实验表明，大多数的化学反应的反应速率常数随温度的升高而迅速增大。范特霍夫（Van't Hoff）曾提出了反应速率常数 k 与温度的关系的经验规则：

$$k_{T+10K}/k_T = 2 - 4$$

按此规则，在400K时1分钟即可完成的反应，在300K时少则要17小时，多则需要近2年才能完成，这说明温度对反应速率的影响远远超过浓度对反应速率的影响。

1898年，阿累尼乌斯（Arrhtnius）提出了一个更为精确地描述 k—T 关系的经验公式：

$$k = k_0 e^{-Ea/RT} \qquad (4\text{-}3\text{-}1)$$

上式称为阿累尼乌斯公式。式中 k_0 和 E_a 是两个经验常数。k_0 称为指前因子，又称为频率因子，其单位与 k 相同。E_a 称为活化能，它是一个大于零的正数，单位是 $J \cdot mol^{-1}$。这两个经验常数都有一定的物理意义。式（4-3-1）又称为阿累尼乌斯公式的指数形式。将式（4-3-1）两边取对数，得

$$\ln(k/[k]) = -E_a/RT + \ln(k_0/[k]) \qquad (4\text{-}3\text{-}2)$$

上式表明，用ln{k}对1/(T/ K) 作图，得一直线，直线的斜率为-E / R，截距为 ln{k_0}。从而可以用多组实验数据求得反应的活化能和指前因子。式（4-3-2）又称为是阿累尼乌斯公式的不定积分形式。对式（4-3-2）求导，得

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2} \qquad (4\text{-}3\text{-}3)$$

由于E_a恒大于零，因此当温度↑，速率常数k ↑。式（4-3-3）又称为阿累尼乌斯公式的微分形式。将式（4-3-3）在T_1和T_2之间作定积分得

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \qquad (4\text{-}3\text{-}4)$$

式（4-3-4）又称为阿累尼乌斯公式的积分形式。这个定积分式解决了已知某一温度下的速率常数求算另一温度下的速率常数的问题。

上面四个公式是阿累尼乌斯公式的几种不同的表示形式。

- 在进行速率常数 k 的定量计算时常用积分形式和不定积分形式，
- 而在讨论问题和证明问题时则常用到微分形式和指数形式。

例4-3-1 大多数的化学反应的活化能在40~400kJ·mol^{-1}之间，已知某反应的活化能为100 kJ·mol^{-1}，试估算：

（*a*）温度由300K上升10K；

（*b*）由400K上升10K；

速率常数 k 各增大几倍？若活化能为150 kJ·mol^{-1}，指前因子k_0相同。结果又如何？并对比活化能不同会产生什么效果？说明原

解：（1）E_a=100 kJ·mol^{-1}，设k_T代表温度T下的速率常数，则

(a)

$$\frac{k_{310}}{k_{300}}=\frac{k_0 e^{-\frac{E_a}{310R}}}{k_0 e^{-\frac{E_a}{300R}}}=e^{-\frac{E_a}{R}\frac{(300-310)}{310\times300}}$$

$$=e^{-\frac{100000}{8.314}\times\frac{(-10)}{310\times300}}\approx 3.6$$

(b)

$$\frac{k_{410}}{k_{400}}=e^{-\frac{100000}{8.314}\times\frac{(-10)}{410\times400}}\approx 2.1$$

同是上升10K，原始温度高的k值增大得少，这是因为按式（4-3-3），ln$k$随T的变化率与T^2成反比。

（2）E_a=150 kJ·mol^{-1}，设k_T代表温度T下的速率常数，则

(a)
$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = e^{-\frac{150000}{8.314}\times\frac{(-10)}{310\times300}} \approx 7$$

(b)
$$\frac{k_{410}}{k_{400}} = e^{-\frac{150000}{8.314}\times\frac{(-10)}{410\times400}} \approx 3$$

同是上升10K，仍是原始温度高的k值增大得少。但与（1）对比，（2）的活化能高，k增大的倍数更多一些，即活化能高的反应对温度更敏感一些，这也是式（4-3-3）的必然结果，由本例还可以看出，范特霍夫的经验规则是相当粗略的。

例4-3-2 已知某基元反应的速率常数在60℃和10℃时分别为 $5.484\times10^{-2}\ s^{-1}$ 和 $1.080\times10^{-4}\ s^{-1}$。（1）求该反应的活化能以及该反应的 k—T 关系式。（2）该反应在30℃时进行1000s，问转化率为若干？

解：（1）将已知数据代入阿累尼乌斯公式（4-3-4），得

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

$$\ln\frac{1.080\times10^{-4}}{5.484\times10^{-2}}=\frac{-E_a}{8.314}\left(\frac{1}{283.15}-\frac{1}{333.15}\right)$$

由此式可求得：$E_a = 97730\ J\cdot mol^{-1}$

将求得的Ea 和10℃时的 k 代入式（4-3-2），得

$$\ln(k/[k]) = -E_a/RT + \ln(k_0/[k])$$

$$\ln(1.080\times10^{-4}) = -\frac{97730}{8.314\times283.15} + \ln(k_0/\mathrm{s}^{-1})$$

所以 $\ln(k_0/\mathrm{s}^{-1}) = 32.374$

这样就可写出该反应的 $k-T$ 关系式

$$\ln(k/\mathrm{s}^{-1}) = -\frac{97730}{8.314T/\mathrm{K}} + 32.374$$

或 $$\ln(k/\mathrm{s}^{-1}) = -\frac{11755}{T/\mathrm{K}} + 32.374$$

（2）求30℃时的转化率

先求30℃时的k，以T = 303.15K代入该反应的k-—T关系式，

$$\ln(k/\mathrm{s}^{-1}) = -\frac{11755}{303.15\mathrm{K}/\mathrm{K}} + 32.374$$

求出 $k_{30°C}$= 1.66×10^{-3}s^{-1}。欲求反应进行1000s的转化率 x_A，则需知是几级反应。由题给的k的单位是s^{-1}，所以可以断定该反应为一级反应，因此其速率方程积分形式为式（4-2-11）。将 t =1000s 代入此式，得

$$1000 = \frac{1}{1.66\times10^{-3}}\ln\frac{1}{1-x_A}$$

解出 $x_A = 0.810$

2、活化能

从上面的例题中可以看到活化能对反应速率的影响。在300K时，若两个反应的指前因子相同，而活化能仅差10kJ·mol^{-1}时，两个反应的速率常数之比为

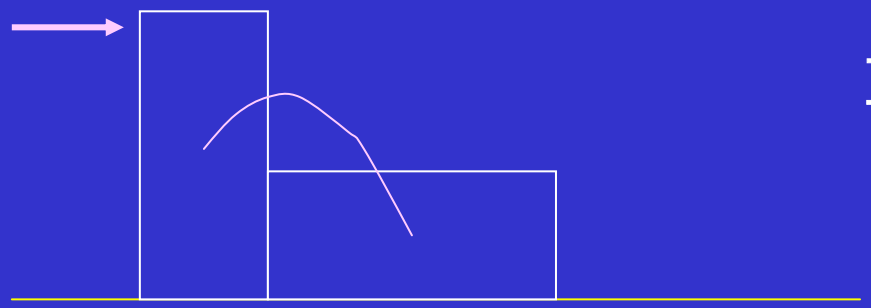
$$k_2 / k_1 = e^{(E_2 - E_1)/RT} = e^{-10000/8.314\times300} = 1/55$$

即两个反应的速率常数相差55倍，而10 kJ·mol^{-1}仅占一般反应的活化能（40~400 kJ·mol^{-1}）的25~2.5%，这足以说明活化能对反应速率的影响之大。

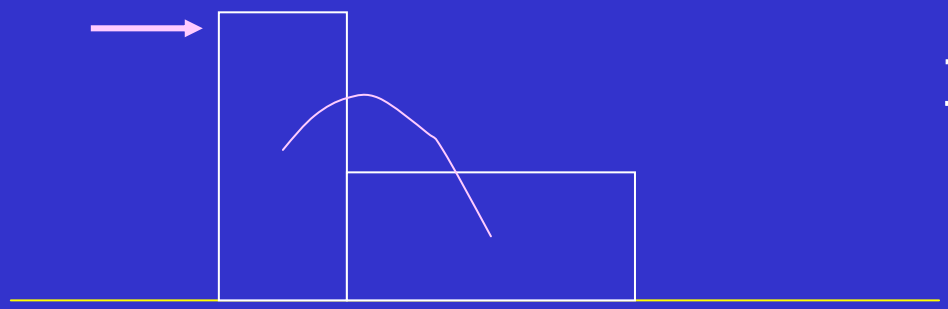
活化能的物理意义

有很多化学反应从热力学的角度上看是可能的，如在25℃时，

合成氨的反应是可以进行的，但事实上却无法完成。

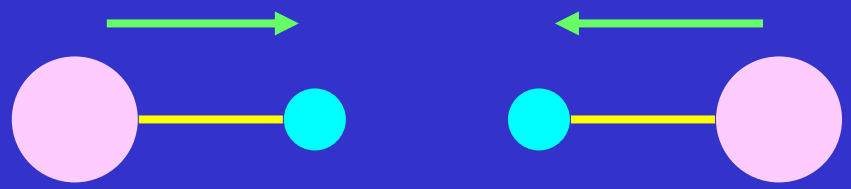


重心先升高，才能倒下。



重心先升高，才能倒下。

又如 $2HI = 2I + H_2$



I — H　　H — I

分子相对运动，必须克服因距离减小而增大的势能，才能发生反应。

对一个正、逆方向都能进行的反应，如

$$aA + bB \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{=\!=\!=}} yY + zZ$$

设其正、逆方向的速率常数为 k_1 和 k_{-1}，平衡常数为K_c。

当反应达到平衡时，正、逆方向的反应速率相等，

即 $\upsilon_+ = \upsilon_-$， 或 $k_1 c_A c_B = k_{-1} c_C c_D$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_C c_D}{c_A c_B} = K_c$$

又由化学平衡的等容方程，有

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

或

$$\frac{d \ln(k_1 / k_{-1})}{dT} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

$\Delta_r U_m$可视为两个反应能量 E_1 和 E_{-1} 之差，即 $\Delta_r U_m = E_1 - E_{-1}$。

因此上式可分解为如下二式

$$\frac{d\ \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C$$

$$\frac{d\ \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{RT^2} + C$$

实验证明了上面二式中$C = 0$，因此 $k-T$ 关系为

$$\frac{d\ln k}{dT} \overset{def}{=\!=\!=} \frac{E_a}{RT^2} \qquad (4\text{-}3\text{-}6)$$

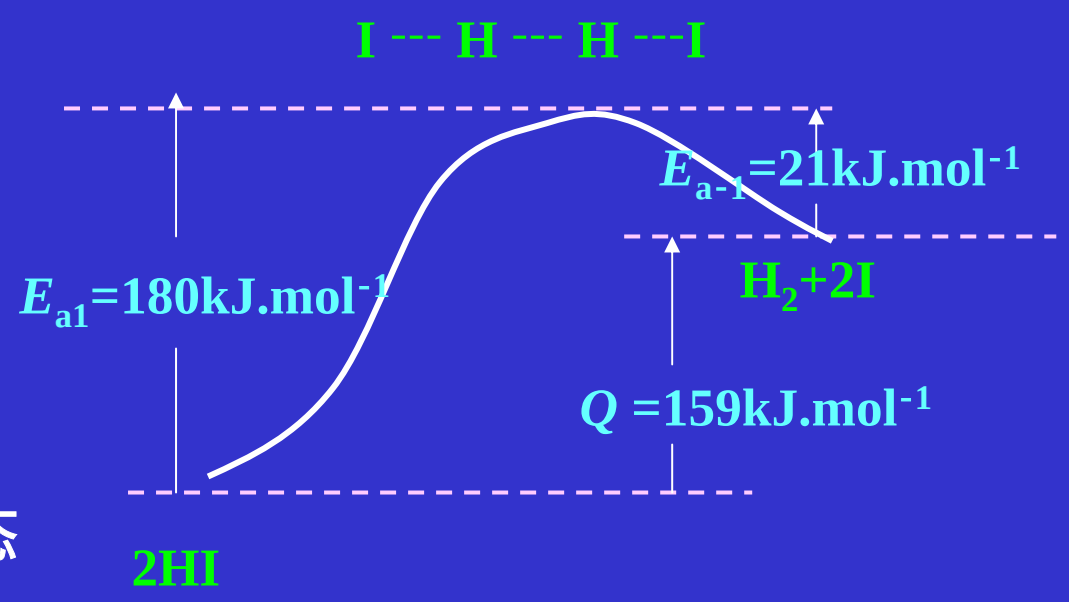
这是阿累尼乌斯活化能 E_a 的定义式。阿累尼乌斯认为，普通的反应物分子之间并不能发生反应而生成产物分子。为能发生化学反应，普通分子必须吸收足够的能量先变成活化分子，活化的反应物分子之间才可能发生反应生成产物分子。

阿累尼乌斯将普通分子变成活化分子需要吸收的能量叫做活化能。阿累尼乌斯指出 $E_{a,1}$和 $E_{a,-1}$ 就是正、逆反应中的普通分子变为活化分子所需吸收的能量，因而有如下的结果：

$$E_{a,1} - E_{a,-1} = \Delta_r U_m$$

对于基元反应 $2HI \rightarrow H_2 + 2I$，

由图可看出：反应物2HI须先吸收180kJ·mol^{-1}的活化能，才能达到活化状态[I…H…H…I]，在这个状态下，因吸收了足够的能量，克服了两个H原子间的斥力，



使它们靠得足够近，新键即将生成；吸收的能量同时也克服了H—I 键的引力，使H—I 键距离拉长，旧键即将断裂。吸收180kJ·mol^{-1}的活化能，达到活化状态后再变成产物，并放出21kJ·mol^{-1}的能量。净余结果是恒容反应热$\Delta_r U$ =159kJ·mol^{-1}。这个反应的活化能是180 kJ·mol^{-1}。同理，逆反应H_2 + 2I →2HI的活化能为21 kJ·mol^{-1}，即至少要吸收这么多的能量，反应物H_2和2I才能达到活化状态[I…H…H…I]而起反应，变为产物后放出180 kJ·mol^{-1}的能量，净余结果$\Delta_r U$= -159 kJ·mol^{-1}。

由此可见化学反应一般总需要有一个活化的过程，也就是一个吸收足够的能量以克服反应能峰的过程。

通过升高温度增加分子动能来使分子活化，这叫做热活化，

此外还有光活化和电活化等。

所以一定温度下，反应活化能越大，则具有活化能量的分子数就越少，因而反应就越慢。对于一定的反应活化能，若温度越高则具有活化能量的分子数就越多，因而反应就越快。

托尔曼（Tolman）较严格地证明了上述所定义的阿累尼乌斯活化能E_a确实等于活化分子平均能量与普通分子平均能量之差。

这说明由$k—T$数据按阿累尼乌斯方程算出的E_a，对基元反应来说的确具有能峰的意义。也可以说，若某反应速率常数随温度变化的关系符合阿累尼乌斯方程，则可认为该反应是一个需要翻越能峰为E_a的反应。

3、简单碰撞理论

如何从分子结构知识来理解阿累尼乌斯方程，并找出反应速率对温度的依赖关系，是反应速率理论所要解决的重要课题。为了使数学处理简化，这里只讨论化学反应的刚球碰撞模型。

（1）化学反应的刚球碰撞模型

对于双分子基元反应，简单碰撞理论的两个基本假设：

1）只有分子碰撞才能导致化学反应，但并不是所有的分子碰撞都能引起反应，只有那些碰撞能量超过某一阈值 ε_c 者才足以引起反应，这种碰撞称为有效碰撞，有效碰撞次数占总碰撞次数的分数称为有效碰撞分数q，即

$$q = \frac{\varepsilon > \varepsilon_c \text{碰撞次数}}{\text{总碰撞次数}}$$

2）反应速率等于单位时间单位体积内的有效碰撞次数，即

$$-\frac{\mathrm{d}N_A}{\mathrm{d}t}=(\text{单位时间单位体积内的碰撞次数})\times q \qquad (4\text{-}3\text{-}7)$$

N_A为单位体积内A分子数目，N_A和浓度c_A的关系为$c_A=N_A/L$，L为阿佛加德罗常数。由此可得，反应速率为

$$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=Z_{AB}q/L \qquad (4\text{-}3\text{-}8)$$

Z_{AB}为单位时间、单位体积内A、B分子的碰撞次数，亦称为碰撞频率。根据分子运动论可以导出

$$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2L^2\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2}c_Ac_B \qquad (4\text{-}3\text{-}9)$$

其中 $d_{AB}=\frac{1}{2}(d_A+d_B)$

d_A和d_B分别为A、B分子的有效碰撞直径，而

$$\mu=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}$$

称为折合质量，m_A和m_B分别为A分子和B分子质量，k_B为玻尔兹曼常数， πd_{AB}^2称为，用 σ表示碰撞截面，即 $\sigma=\pi d_{AB}^2$。

从式（4-3-9）可知，分子碰撞频率与分子A、B的有效碰撞直径、

分子质量、浓度及温度T 有关。

由于只有碰撞动能 $\varepsilon\geq\varepsilon_c$ 的那些分子间碰撞对化学反应是有效的，因而 q 是对能量分布函数$F(\varepsilon)$求积分，即

$$q=\int_{\varepsilon_c}^{\infty}F(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \qquad (4\text{-}3\text{-}12)$$

可得 $$q = e^{-\varepsilon_c / k_B T} = e^{-E_c / RT} \qquad (4\text{-}3\text{-}13)$$

其中$E_c = L\,\varepsilon_c$，称为碰撞反应阈能，将式(4-3-9)、(4-3-13)代入式(4-3-8)，可得反应速率

$$-\frac{dc_A}{dt} = L\sigma\left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-E_c / RT} c_A c_B = k c_A c_B \qquad (4\text{-}3\text{-}14)$$

其中速率常数表达式为

$$k = L\sigma\left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-E_c / RT} \qquad (4\text{-}3\text{-}15)$$

（2）与阿累尼乌斯方程比较

为了将上式和阿累尼乌斯方程比较，可将式（4-3-15）简写为如下形式

$$k = BT^{1/2} e^{-E_c/RT} \qquad (4\text{-}3\text{-}16)$$

按活化能定义，由刚球碰撞模型导出的活化能表达式为

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln k}{dT} = RT^2\left(\frac{1}{2T} + \frac{E_c}{RT^2}\right) = \frac{1}{2}RT + E_c \qquad (4\text{-}3\text{-}17)$$

由上式可知，活化能与温度有关。但在不太高的温度下，E_a和E_c 之差即 $RT/2$ 仅为约2kJ·mol^{-1}，这个值和活化能（一般为40~400 kJ·mol^{-1}）相比可以忽略，因而可以认为阈能E_c即是阿累尼乌斯活化能，即$E_a \approx E_c$。

另一个参量是指前因子。用E_c代替E_a，则（4-3-16）式中的$BT^{1/2}$便对应于阿累尼乌斯方程中的指前因子k_0，即

$$A = BT^{1/2} = L\sigma\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad (4\text{-}3\text{-}18)$$

从式（4-3-18）计算出的A和从实验得出的阿累尼乌斯方程中的指前因子k_0往往差别很大。一般说来，k_0/A比值小于1，其误差主要来源是刚球碰撞模型过于简化，在建立这个模型时引入的某些假设和实际情形存在出入，要得到更准确的结果，需要改进理论模型。作为一种校正方法，可将阿累尼乌斯方程指前因子k_0和刚球碰撞模型的A用一个校正因子P联系起来，即

$$k_0 = PA = P\sigma L\left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad (4\text{-}3\text{-}19)$$

式中P称为概率因子，其值为1~10^{-9}，P包含了降低分子有效碰撞的所有因素。因而计算得到的A值比实验获得的k_0值要高，有时高很多，因而概率因子一般小于1。

反应体系	A	k_0	$k_0/A=P$
$NO_2+CO \rightarrow NO+CO_2$	110	120	.109
$H+I_2 \rightarrow HI+I\cdot$	1070	200	0.187
$NO_2+F_2 \rightarrow NO_2F+F\cdot$	59	1.6	0.027

§4—4　复杂反应的速率方程

在实际问题中遇到的化学反应，绝大多数都是由两个或两个以上基元反应所组成的复杂反应。下面讨论几种典型的复杂反应的机理与其速率方程之间的关系以及这些典型复杂反应的特点。

1、对行反应

在正、逆两方向都能进行的反应称为对行反应，又叫对峙反应。从理论上说，一切反应都是可以在正、逆两个方向进行的，但当反应系统远离平衡态时，逆反应往往是可以被忽略的。下面以一个简单的正逆反应均为单分子反应的对行反应为例，来讨论其速率方程及其特点。反应方程式可写作

设k_1和k_{-1}分别为正、逆反应的速率常数。设反应开始时，A的浓度为$c_{A,0}$，B的浓度为0，反应过程中A、B的浓度如下：

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{===}} B$$

$t = 0$	$c_{A,0}$	0
$t = t$	c_A	c_B
$t = \infty$	$c_{A,e}$	$c_{B,e}$

$c_{A,e}$、$c_{B,e}$分别为反应达到平衡时A、B的浓度。根据质量作用定律，正向和逆向反应的速率分别为

$$\upsilon_+ = k_1 c_A \qquad \upsilon_- = k_{-1} c_B$$

则一级对行反应的速率方程的微分形式为

$$\upsilon = \upsilon_+ - \upsilon_- = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

因为$c_B = c_{A,0} - c_A$，代入上式得

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_{-1})c_A - \underline{k_{-1}c_{A,0}}$$

将上式在 $t = 0$与 $t = t$ 之间积分

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}} = \int_0^t dt$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{d[(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}]}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}} = \int_0^t (k_1 + k_{-1})dt$$

得 $$\ln\frac{k_1 c_{A,0}}{(k_1 + k_{-1})c_A - \underline{k_{-1}c_{A,0}}} = (k_1 + k_{-1})t$$

当对行反应达平衡时有 $\upsilon_+ = \upsilon_-$，又因为$c_{B,e} = c_{A,0} - c_{A,e}$，有

$$k_1 c_{A,e} = k_{-1} c_{B,e} = k_{-1}(c_{A,0} - c_{A,e}) \qquad (4\text{-}4\text{-}2)$$

代入上式得

$$k_{-1} c_{A,0} = (k_1 + k_{-1})\ c_{A,e} \qquad (4\text{-}4\text{-}3a)$$

$$c_{A,0} = (k_1 + k_{-1})\, c_{A,e} / k_{-1}$$

$$k_1 c_{A,0} = (k_1 + k_{-1})\, k_1 c_{A,e} / k_{-1}$$

又因：$k_1 c_{A,e} = k_{-1} c_{B,e}$

$$= (k_1 + k_{-1})\, c_{B,e} = (k_1 + k_{-1})(c_{A,0} - c_{A,e}) \qquad (4\text{-}4\text{-}3b)$$

将式（4-4-3）代入式（4-4-1），经过整理可得

$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t \qquad (4\text{-}4\text{-}4)$$

$$\ln \frac{k_1 c_{A,0}}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1} c_{A,0}} = (k_1 + k_{-1})t$$

另解如下：因 $k_{-1}c_{A,0} = (k_1 + k_{-1})\ c_{A,e}$

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}$$

$$= (k_1 + k_{-1})c_A - (k_1 + k_{-1})c_{A,e}$$

$$-\frac{d(c_A - c_{A,e})}{dt} = (k_1 + k_{-1})(c_A - c_{A,e})$$

分离变量，在 $t = 0$与 $t = t$ 之间积分

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{d(c_A - c_{A,e})}{c_A - c_{A,e}} = \int_0^t (k_1 + k_{-1})dt$$

$$\ln\frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t \qquad (4\text{-}4\text{-}4)$$

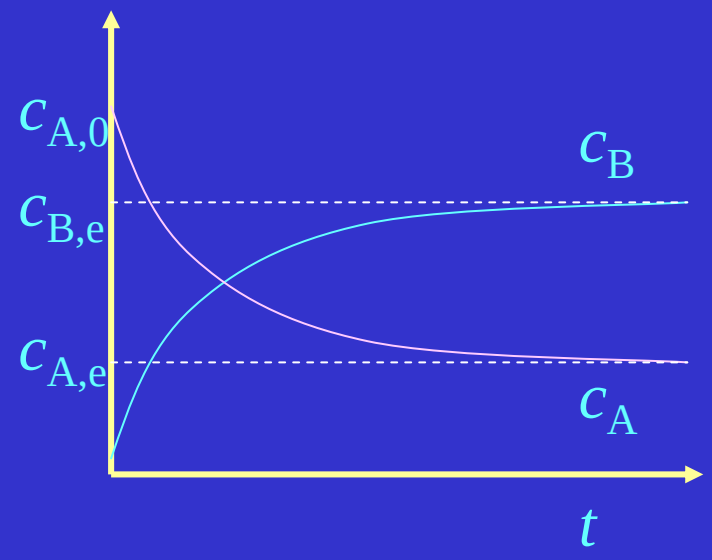
对行反应有以下几个特点：

1）

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{B,e}}{c_{A,e}}$$

与 $k = k_1 + k_{-1}$ 联立，即可求得 k_1 和 k_{-1}。

2）当 $t \to \infty$时，必有$c_A \to c_{A,e}$，$c_B \to c_{B,e}$，反应进行到一定时间，达平衡后，反应物和产物的浓度将不再随时间变化。如图所示，一级对行反应的 c - t 关系曲线图。

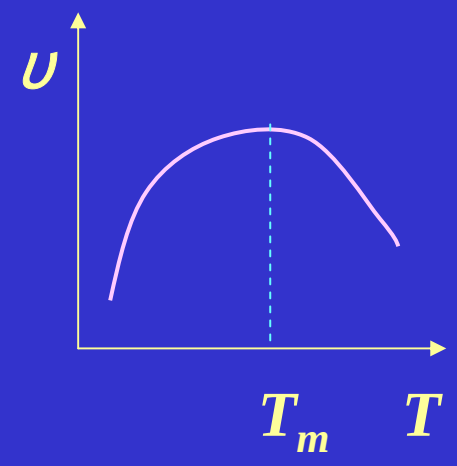


3）根据式（4-4-5），速率方程可写为

$$\upsilon = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 (c_A - \frac{1}{K_c} c_B) \qquad (4\text{-}4\text{-}6)$$

由式（4-4-6）可知，总反应的速率 υ同时和k_1、K_c有关。若对行反应是放热的，根据化学平衡原理，温度升高将使K_c减小，而$1/K_c$变大。因此低温时$1/K_c$小，k_1为影响速率的主导因

素；温度升高，υ将增大，但当温度升高到一定程度后，$1/K_c$成为影响υ的主导因素，此时温度再升高，υ反而减小，在升温过程中反应速率会出现极大值，这时的温度称为最佳反应温度T_m，如图所示。



以上讨论的对行反应的特点，不仅限于一级对行反应，也适用于其它对行反应。

例4-4-1 下列对行反应

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

A的初始浓度为$c_{A,0}$=18.23mol·dm^{-3}，在25℃测得不同时刻B的浓度c_B如下：

t/min	0.00	21.0	36.0	50.0	65.0	80.0	100.0	∞
c_B/ mol·dm^{-3}	0	2.41	3.76	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

试计算此反应的k_1和k_{-1}。

解：根据表列数据，当$t\to\infty$时，$c_B = c_{B,e}$，所以

$$c_{B,e} = 13.28\ \text{mol·dm}^{-3}$$

$$c_{A,e} = c_{A,0} - c_{B,e} = (18.23-13.28)\ \text{mol·dm}^{-3} = 4.95\ \text{mol·dm}^{-3}$$

$$K_c = \frac{c_{B,e}}{c_{A,e}} = \frac{13.28}{4.95} = 2.68$$

由于$c_A = c_{A,0} - c_B$，$c_{A,e} = c_{A,0} - c_{B,e}$，所以式（4-4-4）可改写为

$$\ln\frac{c_{A,0} - c_{B,e}}{c_{B,e} - c_B} = -(k_1 + k_{-1})t$$

由此式可见，若以ln ($c_{B,e}$- c_B)对 t 作图，可得一直线，直线斜率即为 -（$k_1 + k_{-1}$），为此，可根据题给数据计算结果如下：

t/min	0.00	21.0	36.0	50.0	65.0	80.0	100.0
$(c_{B,e} - c_B)$/mol·dm^{-3}	13.28	10.87	9.52	8.32	7.18	6.20	5.17
ln{$(c_{B,e} - c_B)$}	2.59	2.39	2.25	2.12	1.97	1.82	1.64

作图，求得直线斜率为-9.88×10^{-3}min^{-1}

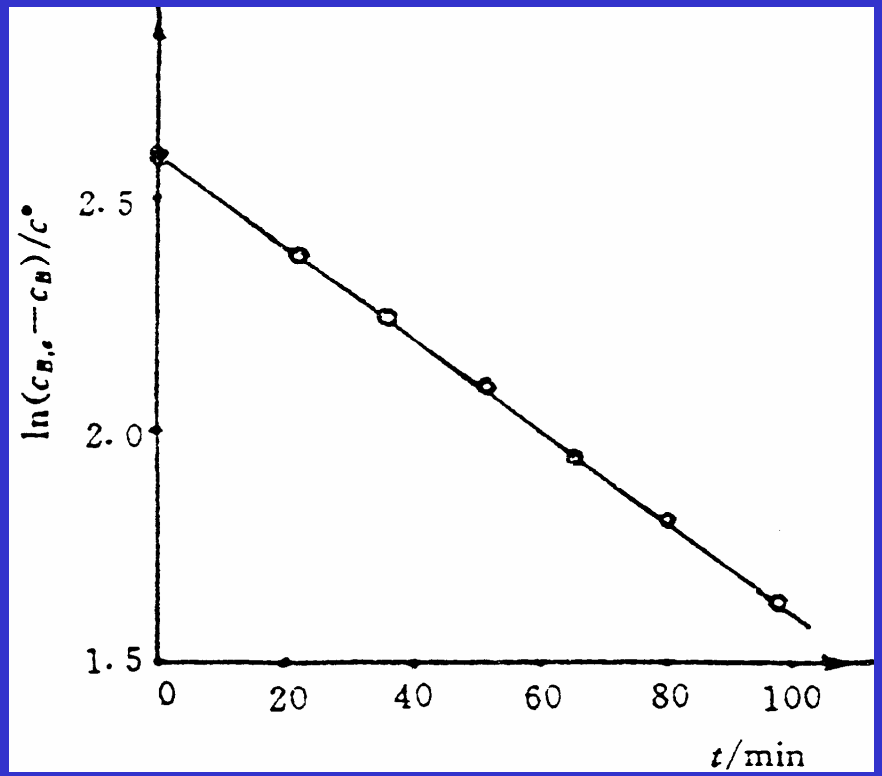
即$k_1 + k_{-1}$=9.88×10^{-3}min^{-1}

又因为 $$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = 2.68$$

将两式联立，可解得

k_1=7.18×10^{-3}min^{-1}

k_{-1}=2.68×10^{-3}min^{-1}



2、平行反应

在给定的反应条件下，反应物能同时进行几个不同的反应，这种反应称为平行反应。通常将目标产物称为主产品，而将其它产物称为副产品。设有一个由两个单分子反应组成的平行反应，其反应方程式如下：

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B}$$
$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_2} \mathrm{D}$$

k_1、k_2分别为两个基元反应的速率常数。两个基元反应的速率方程分别为

$$\upsilon_1 = \frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt} = k_1 c_{\mathrm{A}} \qquad (4\text{-}4\text{-}7)$$

$$\upsilon_2 = \frac{dc_{\mathrm{D}}}{dt} = k_2 c_{\mathrm{A}} \qquad (4\text{-}4\text{-}8)$$

由于两个反应是同时进行的，因此总反应的速率即反应物A的消耗速率应等于两个反应的速率之和，即

$$\upsilon = -\frac{dc_A}{dt} = \upsilon_1 + \upsilon_2 = (k_1 + k_2)c_A \qquad (4\text{-}4\text{-}9)$$

分离变量，积分上式

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{dt} = \int_0^t (k_1 + k_2)dt$$

得

$$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A} = (k_1 + k_2)t \qquad (4\text{-}4\text{-}10)$$

⋮

或

$$c_A = c_{A,0}e^{-(k_1+k_2)t} \qquad (4\text{-}4\text{-}11)$$

上三个公式分别为一级平行反应速率方程的微分形式和积分形式，其形式与单分子反应速率方程完全相同。

将式（4-4-11）代入式（4-4-7）积分

$$\upsilon_1 = \frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt} = k_1 c_{\mathrm{A}} = k_1 c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\int_0^{c_B} dc_{\mathrm{B}} = \int_0^t k_1 c_{\mathrm{A},0} e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

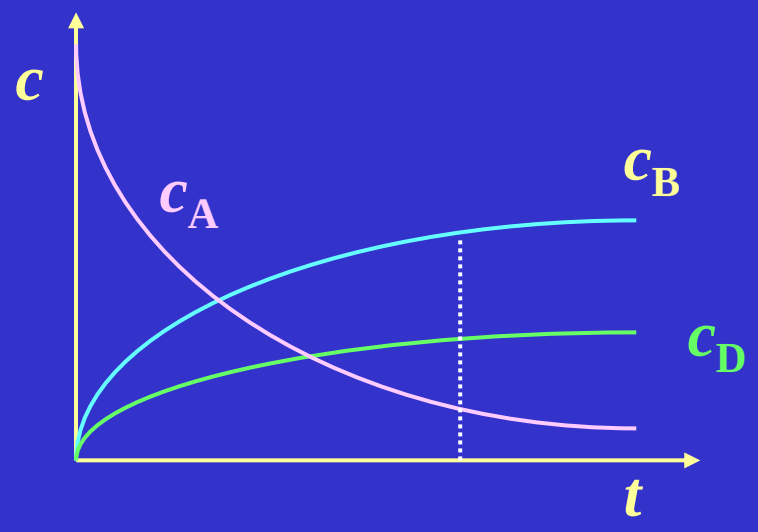
得： $$c_{\mathrm{B}} = \frac{k_1}{k_1+k_2} c_{\mathrm{A},0}[1-e^{-(k_1+k_2)t}] \qquad (4\text{-}4\text{-}12)$$

同理 $$c_{\mathrm{D}} = \frac{k_2}{k_1+k_2} c_{\mathrm{A},0}[1-e^{-(k_1+k_2)t}] \qquad (4\text{-}4\text{-}13)$$

将式（4-4-12）和式（4-4-13）的两式相除，可得

$$\frac{c_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{D}}} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (4\text{-}4\text{-}14)$$

上式表明，级数相同的平行反应，在反应的任一时刻，各反应的产物之比保持一个常数，即为各反应的速率常数之比，如图所示。这也是平行反应的特点。



在活化能的讨论中已指出，活化能越大的反应，其反应速率随温度变化越剧烈。因此对于活化能不同的平行反应，我们可以采用调节反应温度的方法，来改变k的比值，从而达到改变反应产物比例的目的。

如B是主产物，该反应的活化能E_1小于副反应的活化能E_2。

$T\uparrow$，k_1增大的幅度大于k_2 ，可提高B的产量。

例4-4-2 已知某平行反应

$$B \xleftarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} D$$

的活化能$E_{a,1}$=120kJ·mol^{-1}，$E_{a,2}$=80kJ·mol^{-1}，指前因子

$k_{0,1}$=1.00×10^{13}s^{-1}，$k_{0,2}$=1.00×10^{11}s^{-1}，试求：

（1）T=900K；（2）T=1200K时反应产物中c_B/c_D之值。

假设B是所需要的主产物，为了获得更多的主产物，该平行反应在哪个温度下进行更有利？

解：根据阿累尼乌斯公式 $k = k_0 e^{-Ea/RT}$

$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{0,1} e^{-E_{a,1}/RT}}{k_{0,2} e^{-E_{a,2}/RT}} = \frac{k_{0,1}}{k_{0,2}} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,2} - E_{a,1}}{RT}\right)$$

T = 900K 时

$$\frac{c_B}{c_D}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{1.00\times10^{13}}{1.00\times10^{11}}\exp(\frac{(80-120)\times10^3}{8.314\times900})=0.477$$

T = 1200K 时

$$\frac{c_B}{c_D}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{1.00\times10^{13}}{1.00\times10^{11}}\exp(\frac{(80-120)\times10^3}{8.314\times1200})=1.81$$

在T = 900K 时，c_B/c_D =0.477，而在T = 1200K 时，c_B/c_D = 1.81，由此例可见，升高温度对提高活化能大的反应的产物比例有利。因此为了获得更多的B，该平行反应在高温下进行更为有利。

3、连串反应

有很多化学反应是经过连续几步才完成的，前一步反应的产物是下一步反应的反应物，如是依次连续进行，这种反应称为连串反应。设有由两个单分子反应组成的连串反应如下：

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$$

$$\upsilon_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \qquad (4\text{-}4\text{-}15)$$

$$\upsilon_2 = \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B \qquad (4\text{-}4\text{-}16)$$

由于中间物 B 既为第一步反应的产物，又是第二步反应的反应物，因此B的浓度随时间的变化率应为

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \qquad (4\text{-}4\text{-}17)$$

设反应开始时A的浓度为$c_{A,0}$，B、D的浓度为0，则在反应的任一时刻A、B、D的浓度和为$c_A + c_B + c_D = c_{A,0}$。

由式（4-4-15），可得：

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t} \qquad (4\text{-}4\text{-}18)$$

将上式代入B 的微分式中，得

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} - k_2 c_B$$

解此微分方程，可得：

$$c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \qquad (4\text{-}4\text{-}19)$$

再由 $c_D = c_{A,0} - c_A - c_B$ 可得

$$c_D = c_{A,0}[1 - \frac{1}{k_2 - k_1}(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})] \qquad (4\text{-}4\text{-}20)$$

将三种物质的 $c - t$ 关系绘成曲线如图所示。 随着反应时间的延长，

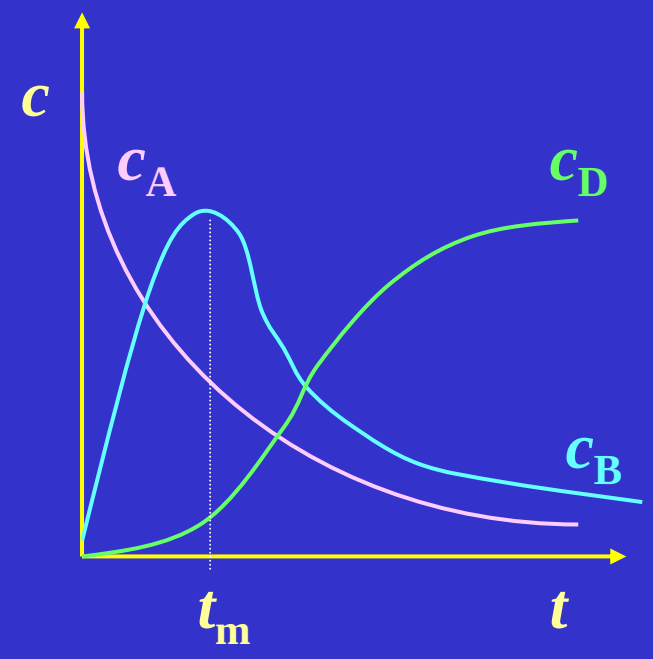
反应物 A 的浓度越来越小；

产物 D 的浓度越来越大；

中间物 B 的浓度先增加，

在某一时刻达到最大值，

然后便逐渐减小。



中间物 B 的浓度变化的这一规律也是连串反应的主要特征。c_B 达到极大值的时间，称为最佳反应时间 t_m。

例4-4-3 已知某连串反应为

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$$

（1）试求出 t_m 的表达式；（2）若k_1= 0.1min^{-1}，k_2= 0.2min^{-1}，

$c_{A,0}$=1.00mol·dm^{-3}，$c_{B,0}$= $c_{D,0}$= 0 mol·dm^{-3}，试求出 t_m 及此时 c_A、

c_B、c_D 之值。

解：（1）在c_B-t 曲线的极大值处有 dc_B / dt = 0，根据中间产物B的浓度表达式，可得

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1}\left(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}\right) = 0$$

即 $$-k_1 e^{-k_1 t_m} + k_2 e^{-k_2 t_m} = 0$$

解得：

$$t_m = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \qquad (4\text{-}4\text{-}21)$$

（2）将题给数据分别代入上式和各物质浓度的表达式，得

$$t_m = \frac{\ln(0.1/0.2)}{0.1-0.2}\,\text{min} = 6.93\,\text{min}$$

$$c_{\text{A}} = c_{\text{A},0}e^{-k_1 t} = (1.00\times e^{-0.1\times 6.93})\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{B}} = \frac{k_1 c_{\text{A},0}}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$= [\frac{0.1\times 1.00}{0.2-0.1}\times(e^{-0.1\times 6.93} - e^{-0.2\times 6.93})]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$= 0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c_D = c_{A,\ 0} - c_A - c_B$$

$$= (1.00 - 0.50 - 0.25)\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}} = 0.25\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

§4—5　复杂反应的近似处理方法

1、建立复杂反应速率方程组的方法

对于反应机理已知的复杂反应，可以根据反应机理建立该复杂反应的速率方程组。假设该反应的反应机理中包含有m个组分，n个基元反应，则该复杂反应的速率方程组是由m个速率方程组成的，通常用矩阵乘积的形式表示为

$$\begin{pmatrix} dc_1/dt \\ dc_2/dt \\ \vdots \\ dc_m/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & \cdots\cdots & & \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \upsilon_1 \\ \upsilon_2 \\ \vdots \\ \upsilon_n \end{pmatrix} \qquad (4\text{-}5\text{-}1)$$

式（4-5-1）中dc_i/dt代表第 i 个组分的生成速率或消耗速率，a_{ij} 代表第 i 个组分在第 j 个基元反应中的计量系数，υ_j 是第 j 个基元反应的反应速率，它可以根据质量作用定律写出。

例4-5-1 已知反应 $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$ 的反应机理为

$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl$$

$$Cl + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H$$

$$H + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl$$

$$2Cl \xrightarrow{k_4} Cl_2$$

试写出该反应的速率方程组。

解：根据式（4-5-1）和基元反应的质量作用定律可以写出

$$\begin{pmatrix} dc_{H_2}/dt \\ dc_{Cl_2}/dt \\ dc_{HCl}/dt \\ dc_H/dt \\ dc_{Cl}/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \upsilon_1 \\ \upsilon_2 \\ \upsilon_3 \\ \upsilon_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 c_{Cl_2} \\ k_2 c_{Cl} c_{H_2} \\ k_3 c_H c_{Cl} \\ k_4 c_{Cl}^2 \end{pmatrix}$$

$$dc_{H_2}/dt = -k_2 c_{Cl} c_{H_2}$$

$$dc_{Cl_2}/dt = -k_1 c_{Cl_2} - k_3 c_H c_{Cl} + k_4 c_{Cl}^2$$

$$dc_{HCl}/dt = k_2 c_{Cl} c_{H_2} - k_3 c_H c_{Cl}$$

$$dc_H/dt = k_2 c_{Cl} c_{H_2} - k_3 c_H c_{Cl}$$

$$dc_{Cl}/dt = 2k_1 c_{Cl_2} - k_2 c_{Cl} c_{H_2} + k_3 c_H c_{Cl} - 2k_4 c_{Cl}^2$$

由此可见，复杂反应的速率方程组一般是一个非线性的常微分方程组。从前面的讨论已知对连串反应来说，其速率方程的求解已比较困难，对更复杂的反应，要求得速率方程组的精确解，在数学处理上更为困难。因而在实际问题中往往可以利用一些特殊条件将求解问题简化，通过近似处理，可以得到复杂反应速率方程的近似解，而这些近似解与在特殊条件下的精确解，其结果是完全一致的。

2、控制步骤法

在连串反应

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$$

中若 $k_2 >> k_1$，则表明由 **B** 生成 **D** 的速率远大于**A** 的生成 **B** 的速率，由于第二步骤极快，即**A** 生成 **B** 后，就迅速地转化

为最终产物D，因而整个反应的快慢决定于A 转化为B 这一步骤，这个决定整个反应快慢的步骤称为控制步骤。所以D的生成速率取决于A 的消耗速率，即

$$\frac{dc_{\mathrm{D}}}{dt} = -\frac{dc_{\mathrm{A}}}{dt} = k_1 c_{\mathrm{A}} = k_1 c_{\mathrm{A},0} e^{-k_1 t}$$

积分上式，得

$$c_{\mathrm{D}} = c_{\mathrm{A},0}(1 - e^{-k_1 t})$$

这样直接由控制步骤法得到的 c_{D} 的结果与经精确求解得到式（4-4-20）后，再根据 $k_2 >> k_1$ 的条件，近似简化后的结果完全相同。若控制步骤的速率与其它步骤的速率相差越大，所得的结果也越准确。另一方面，若想提高整个反应的速率，只须提高控制步骤的速率即可，这就是抓主要矛盾解决问题的思想方法。

3、稳态近似法

若中间物B的活性很高（如自由基，自由原子等）。它们一旦生成，即可迅速进行下一步的反应，使得中间物B在反应进行极短的时间后，其浓度不再随时间变化，且保持很低的浓度。这时B 的浓度处于稳态。有

$$\mathrm{d}c_{\mathrm{B}} / \mathrm{d}\,t = 0 \qquad (4\text{-}5\text{-}4)$$

在动力学研究中，中间物的浓度极难测定，因而常用反应物或产物的浓度来表示中间物的浓度，利用稳态近似法可以方便地找到它们之间的关系，在连串反应

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{D}$$

中，有 $c_{\mathrm{B}} = \dfrac{k_1 c_{\mathrm{A},0}}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

若$k_2 >> k_1$，并且假设B是活泼中间物，根据上式

$$c_{\mathrm{B}} = \frac{k_1 c_{\mathrm{A},0}}{k_2} e^{-k_1 t}$$

根据式（4-5-4），对B采用稳态近似法有

$$\frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt} = k_1 c_{\mathrm{A}} - k_2 c_{\mathrm{B}} = 0$$

$$c_{\mathrm{B}} = \frac{k_1}{k_2} c_{\mathrm{A}} = \frac{k_1}{k_2} c_{\mathrm{A},0} e^{-k_1 t}$$

这样直接由稳态近似法得到的c_{B}的结果与经精确求解后，再根据的条件，近似简化后的结果完全相同，然而稳态近似法避免了复杂的数学处理，使得问题的求解大大简化。

4、平衡近似法

假设有如下的反应机理

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \underset{\text{快速平衡}}{\overset{K_c}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C} \xrightarrow[\text{慢}]{k_2} \mathrm{D}$$

第一步是一个对行反应，能迅速达到平衡，而第二步是一个慢反应。因此第二步C 转化成 D 的消耗速率决定整个反应的速率，且任一时刻，C 的浓度与A、B 达到平衡。

$$K_C = \frac{c_{\mathrm{C}}}{c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}} \qquad c_{\mathrm{C}} = K_C c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}$$

故整个反应的速率为

$$\frac{dc_{\mathrm{D}}}{dt} = k_2 c_{\mathrm{C}} = k_2 K_C c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}} = k_2' c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}$$

这就是应用平衡近似由反应机理推导反应速率方程的方法。由此得到的速率方程与前面讨论过的双分子反应的速率方程在形式上完全相同，因此可以利用前面已得到的结论来处理这个复杂反应。

例：试由下机理导出 $Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$ 生成反应的速率方程。

（1） $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ k_1 $E_1 = 243kJmol^{-1}$

（2） $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ k_2 $E_2 = 25kJmol^{-1}$

（3） $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ k_3 $E_3 = 12.6kJmol^{-1}$

（4） $2Cl \rightarrow Cl_2$ k_4 $E_4 =$

解：
$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = k_2 c_{Cl} c_{H_2} + k_3 c_H c_{Cl_2}$$

$$\frac{dc_{Cl}}{dt} = k_1 c_{Cl_2} - k_2 c_{Cl} c_{H_2} + k_3 c_H c_{Cl_2} - k_4 c_{Cl}^2 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dc_H}{dt} = k_2 c_{Cl} c_{H_2} - k_3 c_H c_{Cl_2} = 0 \quad (2)$$

由（2）得：
$$k_2 c_{Cl} c_{H_2} = k_3 c_H c_{Cl_2} \quad (3)$$

（1）+（2） $$\frac{dc_{Cl}}{dt} = k_1 c_{Cl_2} - k_4 c_{Cl}^2 = 0$$

得：

$$k_1 c_{Cl_2} = k_4 c_{Cl}^2 \qquad c_{Cl}^2 = \frac{k_1}{k_4} c_{Cl_2} \qquad c_{Cl} = \left(\frac{k_1}{k_4} c_{Cl_2}\right)^{1/2}$$

将上式和（3）代入HCl 的速率方程

得：

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = k_2 c_{Cl} c_{H_2} + k_3 c_H c_{Cl_2} = 2k_2 c_{Cl} c_{H_2}$$

$$= 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{Cl_2}^{1/2} c_{H_2} = k c_{Cl_2}^{1/2} c_{H_2}$$

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

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

$$k_0 e^{-E/RT} = 2k_{02}\left(\frac{k_{01}}{k_{04}}\right)^{1/2} e^{-(E_2+\frac{1}{2}E_1-\frac{1}{2}E_4)/RT}$$

所以：$E = E_2 + 0.5 \times (E_1 - E_4)$

$= 25 + 0.5 \times 243 = 146.5\ \mathrm{kJmol^{-1}}$

§4-6　表观速率方程的参数确定

1、表观速率方程

在化工生产中所涉及到的化学反应都是复杂反应，而且许多反应的反应机理都是不清楚的，因此不能由前述的方法得出它们的速率方程。为了解决建立速率方程的问题，常常是通过动力学实验来确定化学反应的经验速率方程。在许多情况下由实验确定的经验速率方程可表示（或近似表示）成如下形式：

$$\upsilon = kc_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} \cdots\cdots \qquad (4\text{-}6\text{-}1)$$

式中c_A、c_B、c_C分别为反应系统中参加反应的物质（可以是反应物，也可以是产物）的浓度。α、β、γ…则是相应物质浓度的幂指数，称为这些反应组分的分级数，它们并不一定和

反应方程式中相应物质的化学计量数相等，也可以是分数、负数或是零。反应的总级数 n 为各分级数的代数和

$$n = \alpha + \beta + \gamma \ldots \qquad (4\text{-}6\text{-}2)$$

总级数可简称级数，例如由实验确定$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$反应的经验速率方程为

$$\upsilon = \frac{dc_{\mathrm{HCl}}}{dt} = kc_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{Cl_2}}^{1/2}$$

对H_2的分级数为1，对Cl_2的分级数为0.5，反应的级数为1.5，通常则称此反应为1.5 级反应。式（4-6-1）这种形式尽管比较简单，便于使用。但并不是所有的复杂反应都可以写成这种形式。例如由实验确定的 HBr 的生成反应

H_2（g）+ Br_2（g）= 2HBr（g）的经验速率方程为

$$\upsilon = \frac{dc_{\mathrm{HBr}}}{dt} = \frac{kc_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{Br_2}}^{1/2}}{1 + k'c_{\mathrm{HBr}}/c_{\mathrm{Br_2}}}$$

显然这个经验速率方程就无法写成式（4-6-1）的形式。因此下面仅讨论可以写成式（4-6-1）形式的经验速率方程的参数确定问题。为求得式（4-6-1）中各反应物质的分级数 α，β … 和速率常数k，可采用下面的方法：

如果实验测知某反应的速率与反应物质A、B的浓度有关，则经验速率方程式可写为

$$\upsilon = kc_{\mathrm{A}}^{\alpha}c_{\mathrm{B}}^{\beta}$$

在保持$c_{\mathrm{B},0}$不变的情况下，改变$c_{\mathrm{A},0}$，测得两种不同$c_{\mathrm{A},0}$下的反应初始速率 υ_0，代入上式可得

$$\upsilon_0(1) = kc_{A,0}^{\alpha}(1)c_{B,0}^{\beta}$$

$$\upsilon_0(2) = kc_{A,0}^{\alpha}(2)c_{B,0}^{\beta}$$

将两式相除，得

$$\frac{\upsilon_0(1)}{\upsilon_0(2)} = [\frac{c_{A,0}(1)}{c_{A,0}(2)}]^{\alpha}$$

则 $$\alpha = \frac{\lg[\upsilon_0(1)/\upsilon_0(2)]}{\lg[c_{A,0}(1)/c_{A,0}(2)]}$$

同理，再保持$c_{A,0}$不变，改变 $c_{B,0}$，可求得反应物B 的分级数 β 。在确定了 α 和+ β之后，将 υ_0和$c_{A,0}$，$c_{B,0}$的数据以及 α 和 β的值代入，得

$$\upsilon_0 = kc_{A,0}^{\alpha} c_{B,0}^{\beta}$$

就可以得到速率常数 k 为

$$k = \frac{\upsilon_0}{c_{A,0}^{\alpha} c_{B,0}^{\beta}}$$

例4-6-1 已知某均相反应的经验速率方程可以写成。在恒温（300K）和恒容条件下测得的动力学数据如下

实验编号	1	2	3
$c_{A,0}$/mol·m^{-3}	1200	1200	600
$c_{B,0}$/mol·m^{-3}	500	300	500
υ_0/mol·m^{-3}·s^{-1}	108.0	64.8	27.0

试确定 α和 β的值，并计算速率常数k。

解：由实验1 和实验3 可以得出

$$\alpha = \frac{\lg[\upsilon_0(1)/\upsilon_0(3)]}{\lg[c_{\mathrm{A},0}(1)/c_{\mathrm{A},0}(3)]} = \frac{\lg(108.0/27.0)}{\lg(1200/600)} = 2$$

由实验 1 和实验 2 可以得出

$$\beta = \frac{\lg[\upsilon_0(1)/\upsilon_0(2)]}{\lg[c_{\mathrm{B},0}(1)/c_{\mathrm{B},0}(2)]} = \frac{\lg(108.0/64.8)}{\lg(500/300)} = 1$$

由实验 1 、2、3 可以得出

$$k_1 = \frac{\upsilon_0(1)}{c_{A,0}^2(1)\cdot c_{B,0}(1)} = \frac{108.0}{1200^2\times 500}\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^{-6}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

$$= 1.5\times 10^{-7}\,\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^{-6}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{\upsilon_0(2)}{c_{A,0}^2(2)\cdot c_{B,0}(2)} = \frac{64.8}{1200^2\times 300}\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^{-6}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

$$= 1.5\times 10^{-7}\,\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^{-6}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

$$k_3 = \upsilon_0(3)/c_{A,0}^2(3)\cdot c_{B,0}(3) = \frac{27.0}{600^2\times 500}\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^{-6}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

$$=1.5\times10^{-7}\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^{-6}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

所以速率常数 ***k*** 的平均值为 $1.5\times10^{-7}\mathrm{mol}^{-2}\cdot\mathrm{m}^{-6}\cdot\mathrm{s}^{-1}$

式（**4-6-1**）这种形式的速率方程式还可以通过使其它反应物大量过量，或让反应物的初浓度与反应计量数成正比等方法转化为如下更简单的形式

$$\upsilon = kc_{\mathrm{A}}^{n} \qquad (4\text{-}6\text{-}3)$$

例如虽有多种物质参加反应，但除**A**外，让其余组分均保持大量过剩，其浓度在反应过程中可视为常量，故

$$\upsilon = kc_{\mathrm{A}}^{\alpha}c_{\mathrm{B}}^{\beta}c_{\mathrm{D}}^{\gamma} = k'c_{\mathrm{A}}^{\alpha}$$

又如若各反应物的初浓度与化学计量数成正比，

$$c_{A,0} / a = c_{B,0} / b = \ldots$$

则任一时刻必有 $c_A / a = c_B / b = \ldots$，令

$$k = k'(\frac{b}{a})^{\beta} \cdots, n = \alpha + \beta + \cdots$$

$$\upsilon = k(\frac{b}{a}c_A)^{\beta}(\frac{d}{a}c_A)^{\gamma}c_A^{\alpha} = k'c_A^{n}$$

从前面的讨论可以看出，只要速率方程的微分形式已知，就可以得到其积分形式，从而了解该级数反应的特征。这种方法同样可以用于经验速率方程的讨论而得到类似的结果。

当$n \neq 1$时，积分式（4-6-3）可得

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} = (n-1)kt \qquad (4\text{-}6\text{-}4)$$

同样可得到 n 级反应的三个特征

（1）k 的单位为[浓度]$^{1-n}$·[时间]$^{-1}$；

（2）$1/c_A^{n-1}$ 对 t 作图成一直线，斜率为（n-1）k ；

（3）半衰期 $t_{1/2}=(2^{n-1}-1)/(n-1)k$。

因此所谓经验速率方程的确定就是确定式（4-6-3）或式（4-6-4）中的两个参数 k 和 n。应该指出两式中的 k 和 n 并无真实的物理意义，只能类比地称它们为表观速率常数和表观反应级数，因此又称为表观速率方程。

由于式（4-6-3）的形式与同分子基元反应速率方程的形式

相同，因此当n=1，2，3时，这些表观速率方程的积分形式及其特征与同分子基元反应的积分形式及特征相同。

2、微分法

微分法是利用表观速率方程的微分形式来确定表观反应级数和表观速率常数的方法，微分法又包括计算法和作图法两类方法。对式（4-6-3）两边取对数得：

$$\ln\frac{\upsilon}{[\upsilon]}=\ln\frac{k}{[k]}+n\ln\frac{c_A}{c^{\ominus}} \qquad (4\text{-}6\text{-}5)$$

如果由实验测定了在不同时刻的 υ 和 c_A 的值，则可以取两组 υ 和 c_A 的数据，代入式（4-6-5）得

$$\ln\frac{\upsilon_1}{[\upsilon]}=\ln\frac{k}{[k]}+n\ln\frac{c_{A1}}{c^{\ominus}} \quad 和 \quad \ln\frac{\upsilon_2}{[\upsilon]}=\ln\frac{k}{[k]}+n\ln\frac{c_{A2}}{c^{\ominus}}$$

两式相减即可得

$$n = \frac{\ln(\upsilon_2 / \upsilon_1)}{\ln(c_{A2} / c_{A1})} \qquad (4\text{-}6\text{-}6)$$

由此式可解出 n ，进而可以求出k。除了计算法，也可以用作图法得到 n 和 k 。从式(4-6-5)可知以反应速率的对数对浓度的对数作图，应得到一条直线，其斜率即为该反应的表观反应级数n，其截距即为该反应的表观速率常数k的对数值。由实验方法测出不同时刻的 υ_A与c_A 的数据，然后作图，即可求得 n 和 k 。

微分法可以处理整数级数的反应，也可以处理非整数级数的反应，从理论上讲只要作图准确，该方法是可靠的。近年来由于计算机应用的普及，通过已知实验数据求得 c~t 的函数关系已不困难，因此微分法也变得容易了。

例4-6-2 丁二烯二聚反应：

$$2C_4H_6 = (C_4H_6)_4$$

在恒容和恒温（599K）条件下，测得丁二烯(A)的分压以及分压随时间的变化率如下表

t/min	10	30	50	70	85
p_A/Kpa	73.6	58.0	48.3	41.7	37.9
$-dp_A/dt$ / kPa·min^{-1}	0.96	0.59	0.40	0.29	0.27

试求表观反应级数和表观速率常数。

解：假设反应系统由混合理想气体组成，则有

$$c_A = n_A / V = p_A / RT$$

$$\upsilon = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt}$$

（1）用计算法

根据（4-6-6）式，有

$$n=\frac{\ln(\upsilon_1/\upsilon_2)}{\ln(c_{A,1}/c_{A,2})}=\ln\frac{(dp_A/dt)_1}{(dp_A/dt)_2}\Big/\ln\frac{p_{A1}}{p_{A2}}$$

将第一组及第三组数据代入上式，得

$$n=\frac{\ln(0.96/0.59)}{\ln(73.6/58.0)}=2.0$$

将第二组及第四组数据代入上式，得

$$n=\frac{\ln(0.59/0.29)}{\ln(58.0/41.7)}=2.1$$

$n\approx2$，故该反应为二级反应。下面计算表观速率常数k_p，此题用压力表示的速率方程为

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_p p_A^2$$

由此可得 $$k_p=-\frac{dp_A}{dt}/p_A^2$$

将第一组数据代入上式得

$$k_{p,1}=\frac{0.96}{73.6^2}\text{kPa}^{-1}\text{min}^{-1}=1.772\times10^{-4}.\text{kPa}^{-1}\text{min}^{-1}$$

将第二组数据代入上式得

$$k_{p,2}=\frac{0.59}{58.0^2}\text{kPa}^{-1}\text{min}^{-1}=1.754\times10^{-4}.\text{kPa}^{-1}\text{min}^{-1}$$

再将其它组数据代入上式，求得k_p值分别为**1.715×10^{-4}，1.668×10^{-4}，1.879×10^{-4}**。以上k_p值基本一致，k_p的平均值为

$$k_p=1.758\times10^{-4}.\text{kPa}^{-1}\text{min}^{-1}$$

（2）用作图法

求出不同时刻的ln p_A 和ln(-dp_A/dt)，列表如下：

t/min	10	30	50	70	85
ln(p_A/ kPa)	4.2986	4.0604	3.8774	3.7305	3.6349
ln(-dp_A/dt)/kPa·min^{-1}	-0.0408	-0.5276	-0.9163	-1.2379	-1.3093

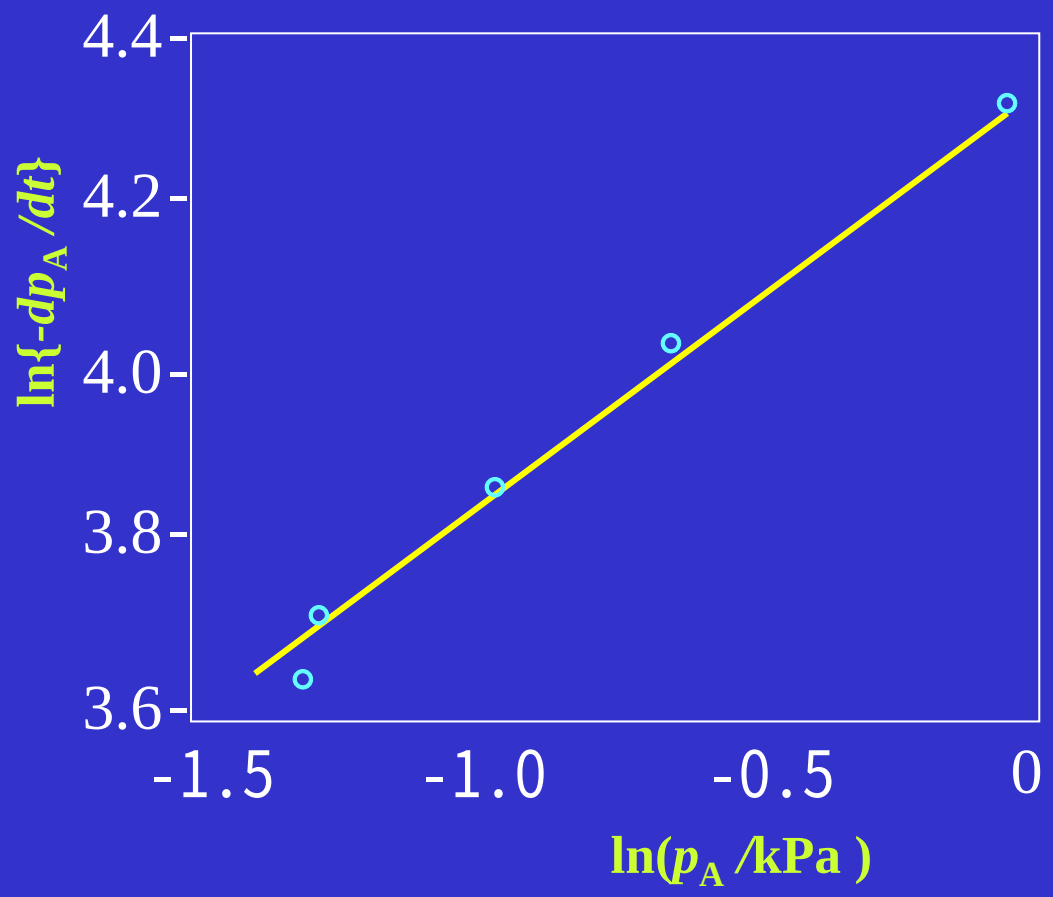
采用压力表示的速率方程，两边取对数可得

$$-\frac{dp_A}{dt}=k\left(\frac{1}{RT}\right)^{n-1}p_A^n$$

$$\ln\left(-\frac{dp_A}{dt}\right)=\ln\frac{k}{[k]}+(1-n)\ln RT+n\ln p_A$$

由上式可以看出ln(- dp_A/dt) 与ln (p_A/ kPa)成正比，作图得一直线，见图。

斜率即为反应级数 n，而反应速率常数 k 可以由截距求出。



3、积分法

积分法是利用表观速率方程的积分形式来确定表观反应级数和表观速率常数的方法。积分法也包括计算法和作图法两类方法。将实验测得的不同反应时刻 t 的浓度 c_A 代入 不同级数的表观速率方程的积分形式中去计算表观速率常数 k 值。如果某个级数的速率方程所计算出的 k 相同，那么 就是此级数的反应。

表4—1是n 级反应的表观速率方程及其特征，见书　页。

例4-6-3　乙酸乙酯在碱性溶液中的反应如下：

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

此反应在25℃下进行，两种反应物的起始浓度均为$6.40\times10^{-2}mol\cdot dm^{-3}$。在反应的不同时刻取样，并立即加入过量盐酸使反应中止，然后再用NaOH滴定多余的HCl，可求得在反应中止时溶液中OH^-的浓度，所测得的结果如下：

t / min	0.00	5.00	15.00	25.00	35.00	55.00
$[OH^-]/(mol\cdot dm^{-3})$	0.0640	0.0410	0.0250	0.0170	0.0140	0.0090

试求表观反应级数及表观速度常数。

解：在此反应中，由于两种反应物的化学计量数相同，起始浓度也相同，所以表观速率方程式可写成如下的形式，

$$\upsilon = kc_A^n$$

式中的$c_A = [OH^-] = [CH_3COOC_2H_5]$。

（1）用计算法

将第二及第六组数据代入一级反应速率方程的积分形式

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}$$

解得

$$k_1 = (\frac{1}{5.00}\ln\frac{6.40\times10^{-2}}{4.10\times10^{-2}})\,\mathrm{min}^{-1} = 8.91\times10^{-2}\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$k_2 = (\frac{1}{55.00}\ln\frac{6.40\times10^{-2}}{9.0\times10^{-3}})\,\mathrm{min}^{-1} = 3.57\times10^{-2}\ \mathrm{min}^{-1}$$

所得 ***k*** 不一致，因此反应不是一级反应。将上述两组数据代入 二 级反应速率方程

$$k = \frac{1}{t}(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}})$$

解得

$$k_1 = [\frac{1}{5.00}(\frac{1}{4.10\times10^{-2}} - \frac{1}{6.40\times10^{-2}})]\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

$$= 1.75\,\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

$$k_2 = [\frac{1}{55.00}(\frac{1}{9.0\times10^{-2}} - \frac{1}{6.40\times10^{-2}})]\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

$$= 1.74\,\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

k_1、k_2比较接近。再将其它组数据代入二级反应速率方程的积分形式，求得k值分别为1.71、1.73、1.60 mol^{-1}·dm^3·min^{-1}。以上 k 值基本一致，故可确定此反应为二级反应，k 的平均值为

k = (1.75+1.74+1.71+1.73+1.60) mol^{-1}·dm^3·min^{-1}

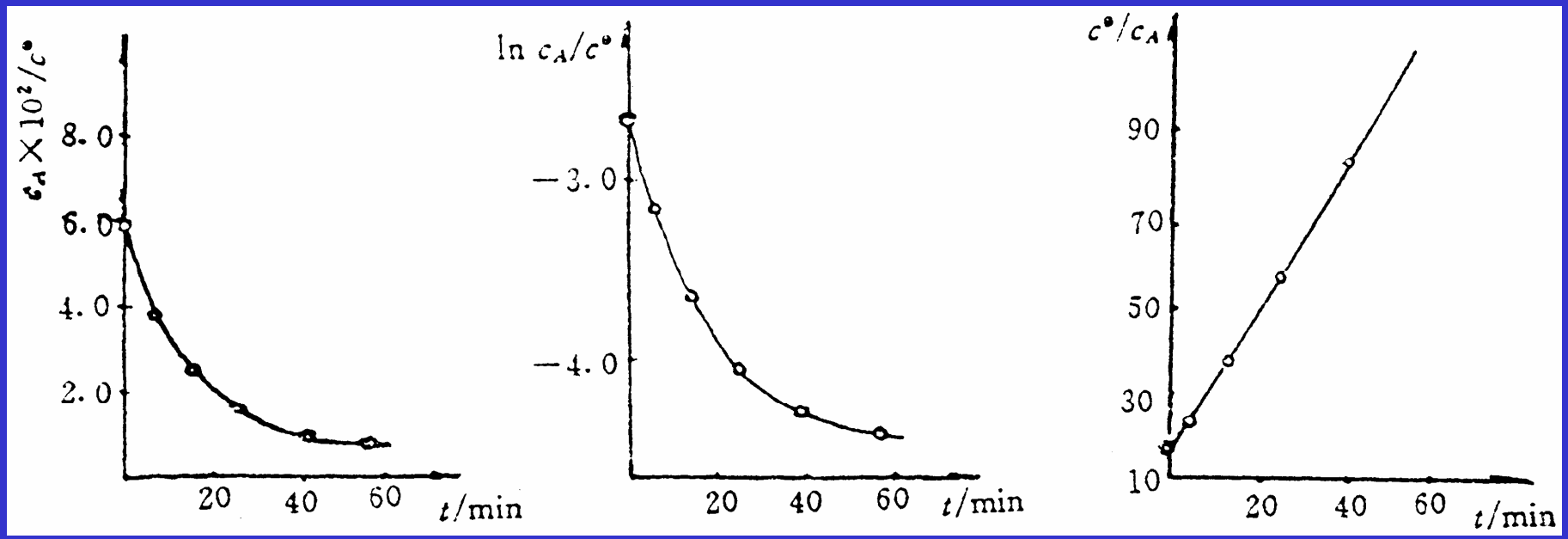
= 1.71 mol^{-1}·dm^3·min^{-1}

（2）用作图法

求出不同时刻的 $\ln(c_A/c^{\ominus})$和 $c^{\ominus}/c_A$，列表如下：

t / min	0.00	5.00	15.00	25.00	35.00	55.00
$(c_A/c^{\ominus})$	0.0640	0.0410	0.0250	0.0170	0.0140	0.0090
$\ln(c_A/c^{\ominus})$	-2.749	-3.194	-3.689	-4.075	-4.269	-4.711
$c^{\ominus}/c_A$	15.6	24.4	40.0	58.8	71.4	111.1

分别以$(c_A/c^{\ominus})$、$\ln(c_A/c^{\ominus})$、$c^{\ominus}/c_A$对 t 作图，如下：



由图可见，只有$c^{\ominus}/c_A$与 t 成直线关系，因此该反应为二级反应。由直线斜率可求得

$k = 1.73\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot min^{-1}}$

积分法的优点是只需一次试验的数据，便可同时求出表观反应级数 n 和表观速率常数 k 。但是积分法一般仅适用于表观反应级数是零和整数的反应，而且当实验的浓度变化范围不大时，就很难明显地区分不同的表观反应级数。

4、半衰期法

对于表观速率方程为 $\upsilon = k\,c_A^{\,n}$ 的反应，其半衰期$t_{1/2}$与A初始浓度$c_{A,0}$ 的（n-1）次幂成反比。即

$$t_{1/2} = \frac{B}{c_{A,0}^{\,n-1}} \qquad (4\text{-}6\text{-}7)$$

式中B为一比例系数，对于不同级数的反应，B不同。对式（4-6-7）两边取对数，得

$$\lg\frac{t_{1/2}}{[t]}=\lg\frac{B}{[B]}+(1-n)\lg\frac{c_{\mathrm{A},0}}{[c]} \qquad (4\text{-}6\text{-}8)$$

上式表明，若从实验中求得一系列不同的$c_{A,0}$下的 $t_{1/2}$ 之值，并用 lg ($t_{1/2}$ / [t]) 对 lg ($c_{A,0}$ / [c])作图，得到一条直线，直线的斜率即为（1-n），从而可求出 n 。同样也可以从实验数据中任取两组 $t_{1/2}$~ $c_{A,0}$ 的数据，代入式（4-6-7）可以得到

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}=\left(\frac{c'_{\mathrm{A},0}}{c_{\mathrm{A},0}}\right)^{n-1}$$

$$\lg\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = (1-n)\lg\left(\frac{c_{A,0}}{c'_{A,0}}\right)^{n-1}$$

$$n = 1 - \frac{\lg\dfrac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\lg\dfrac{c_{A,0}}{c'_{A,0}}} \qquad (4\text{-}6\text{-}9)$$

因此利用式（4-6-9）可以计算出*n*。此种方法不仅限于半衰期，也可用反应物消耗掉1/4、1/8等所需时间来代替半衰期。

此方法也适用于表观反应级数为分数的反应。

例4-6-4 已知在 780K 和 p_0 为101.325kPa时，某碳氢化合物的气相热分解反应的半衰期为2s。若p_0降为10.1325kPa时，半衰期为20s。求该反应的表观反应级数和表观速率常数。

解：将题中所给数据代入式（4-6-9），得

$$n = 1 + \frac{\lg \dfrac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\lg\left(\dfrac{p'_0}{p_0}\right)} = 1 + \frac{\lg \dfrac{2}{20}}{\lg \dfrac{10.1325}{101.325}} = 2$$

则该反应为二级反应，利用二级反应速率方程的积分形式求 k_p 值

$$k_p = \frac{1}{p_{A,0}.t_{1/2}} = \frac{1}{101.325 \times 2} = 4.93 \times 10^{-3} (\mathrm{kPa}^{-1}.\mathrm{s}^{-1})$$