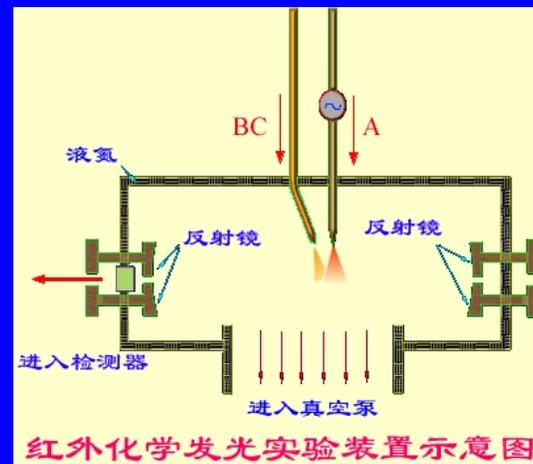
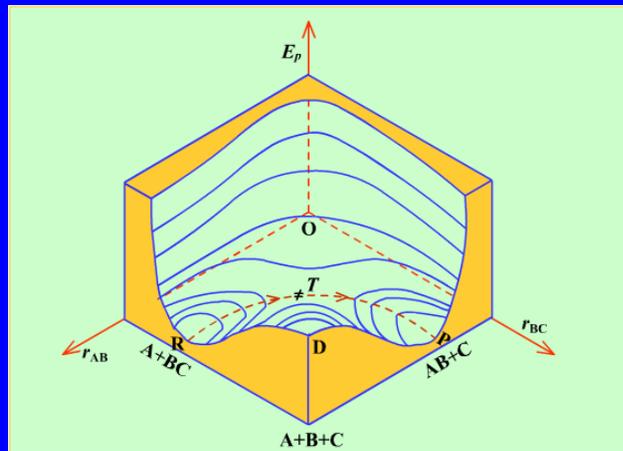
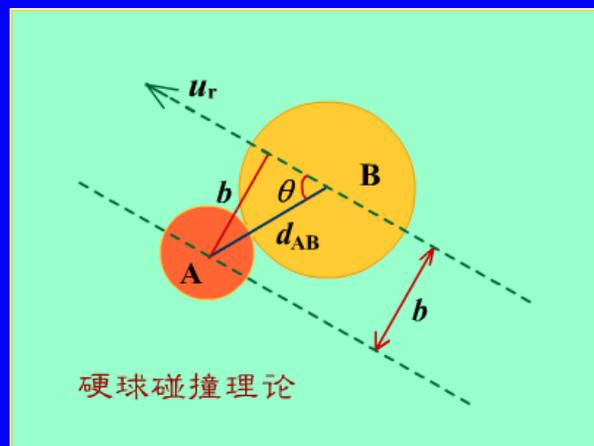


第十一章 化学动力学

chemical kinetics



化学动力学发展简史

•1891年 Arrhenius $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$



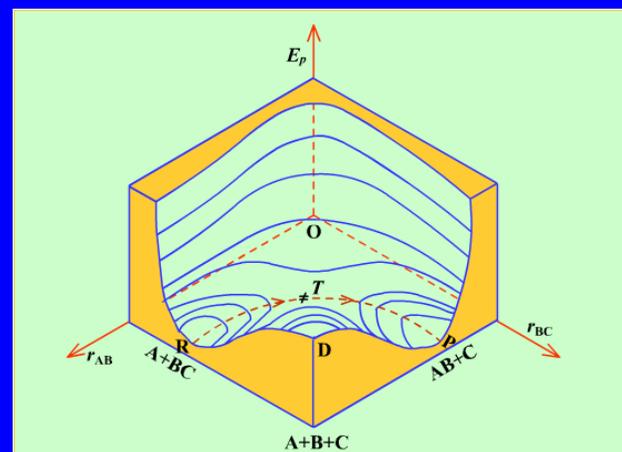
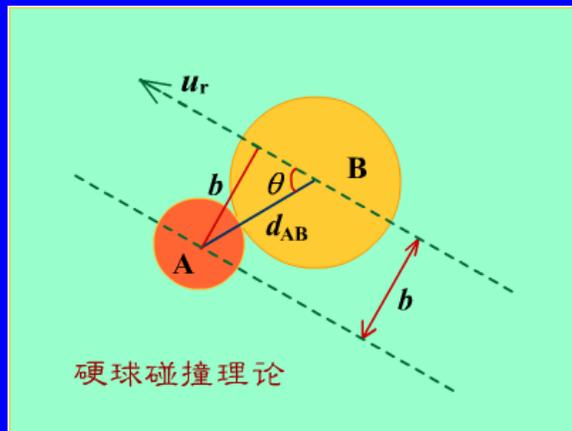
Svante August Arrhenius阿累尼乌斯

瑞典化学家(1859--1927)

1903年因他提出了电离理论而获Nobel
化学奖

•1921年 Lewis提出简单碰撞理论

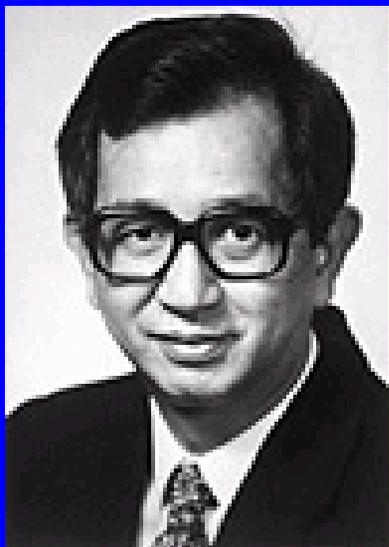
•1935年 Eyring等提出过渡态理论



Gilbert Newton Lewis
路易斯
1875-1946年

Henry Eyring
1901-1981

李远哲 (1936年11月-----)

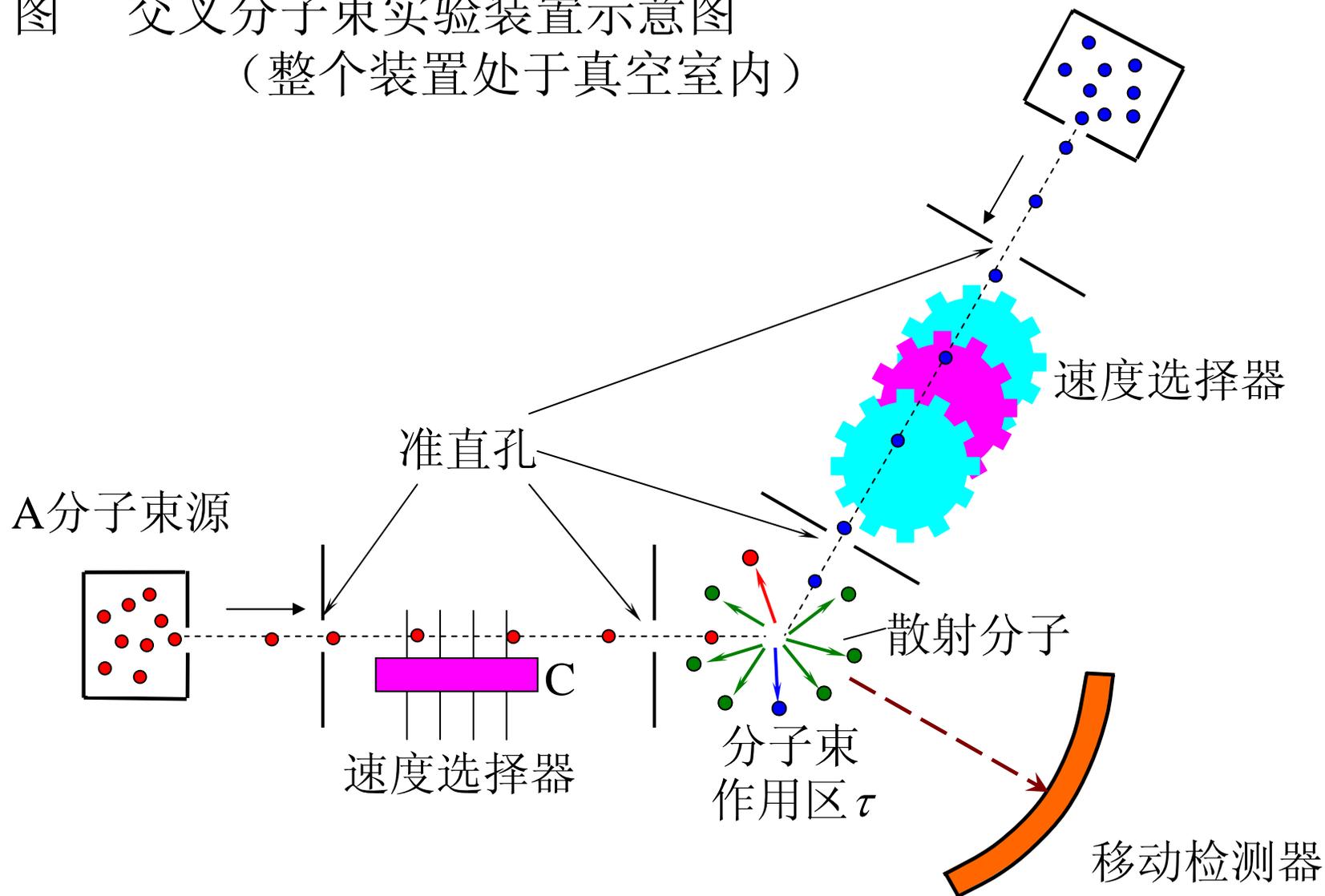


1967-1968年间，李远哲自己设计了一台交叉分子束实验装置建立了起来。他的导师赫希巴哈（1957年与李远哲同获诺贝尔奖）看后称赞李远哲是“化学中的莫扎特”。

1960年 交叉分子束反应，李远哲等人1986年获诺贝尔化学奖

B分子束源

图 交叉分子束实验装置示意图
(整个装置处于真空室内)



11.0 化学动力学研究的内容与方法

11.0.1 化学动力学研究的内容

- 研究浓度、温度、催化剂、溶剂、离子强度、光照等对**化学反应速率**(*chemical reaction rate*)影响的规律；
- 研究化学反应经历的具体步骤，即**反应机理**(**反应历程**)(*mechanism of reaction*)。

11.0.2 化学动力学与化学热力学的关系

化学热力学 — 研究物质变化过程的能量效应及过程的方向与限度，即有关平衡的规律；

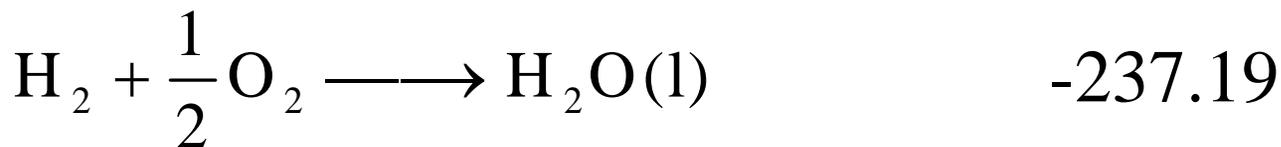
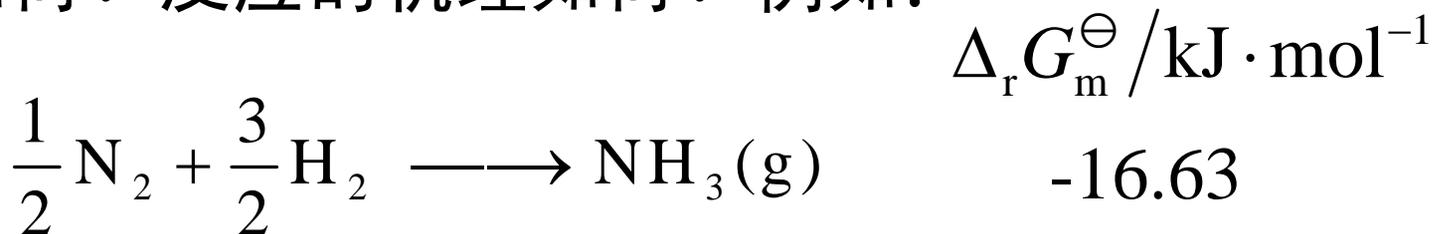
解决 物质变化过程的可能性

化学动力学 — 研究完成该过程所需要的时间以及实现这一过程的具体步骤，即有关速率的规律；

解决 如何把这种可能性变为现实性。

化学热力学的研究对象和局限性

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：



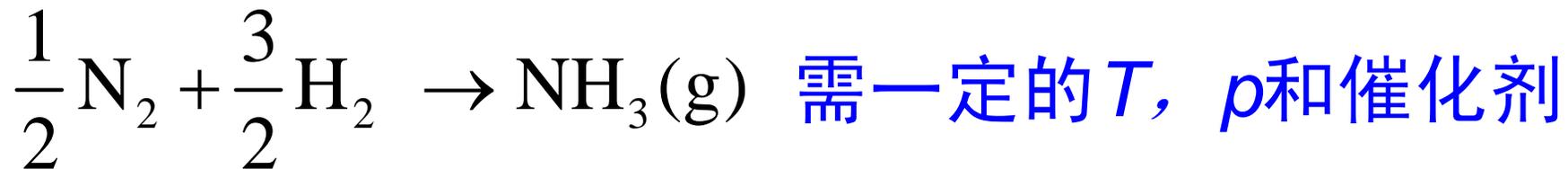
热力学只能判断这两个反应都能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。

化学动力学的研究对象

化学动力学研究化学反应的速率和反应的机理以及温度、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：



11.0.3 化学动力学的研究方法

- 宏观反应动力学(*macroscopic reaction kinetics*)
- 微观反应动力学(*microscopic reaction kinetics*)
- 分子反应动态学(*molecular reaction dynamics*)

11.0.4 反应机理与基元反应

(1) 反应机理

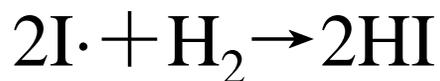
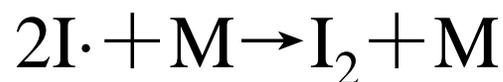
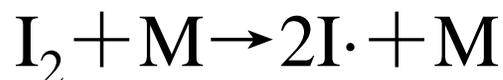
一个化学反应由反应物到生成物的反应过程中经历的真实反应步骤，这些真实反应步骤的集合构成**反应机理**。

总包反应(*overall reaction*)

复合反应(*complex reaction*)



该反应的反应机理为：



(2) 基元反应

基元反应(*elementary reaction*) 就是指能够在一次化学行为中完成的反应。

从体系的复杂程度来看，化学反应动力学有三个层次：

1. 仅就化学反应本身而言，从反应物到产物要经历许多步骤，这些化学反应在一起构成**总包反应**；
2. 总包反应可以分解成一系列不同时刻发生的分子间相互作用事件，称为**基元反应**；
3. 基元反应是许多不同微观状态的分子运动、变化，即**态-态反应**的统计平均结果。

(3) 反应分子数

在基元反应中，实际参与反应的反应物的分子数目称为**反应分子数**(*molecularity reaction*)。

- **单分子反应**(*unimolecular reaction*)
- **双分子反应**(*bimolecular reaction*)
- **三分子反应**(*termolecular reaction*)

11.1 化学反应速率

11.1.1 化学反应转化速率的定义

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$$

反应的**转化速率**(*rate of conversion*)定义为:

$$\dot{\xi} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d\xi}{dt} \quad \dot{\xi} \text{ 的SI制单位: } \text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$d\xi = dn_{\text{B}} / \nu_{\text{B}}$$

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

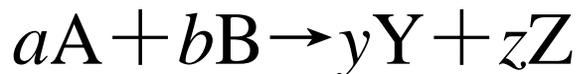
11.1.2 定容反应的反应速率

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{V}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

反应速率(*rate of reaction*):

$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

反应速率 v 的单位: $[c] \cdot [t]^{-1}$



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dc_Y}{dt} = \frac{1}{z} \frac{dc_Z}{dt}$$

反应物A、B的**消耗速率**(*dissipate rate*):

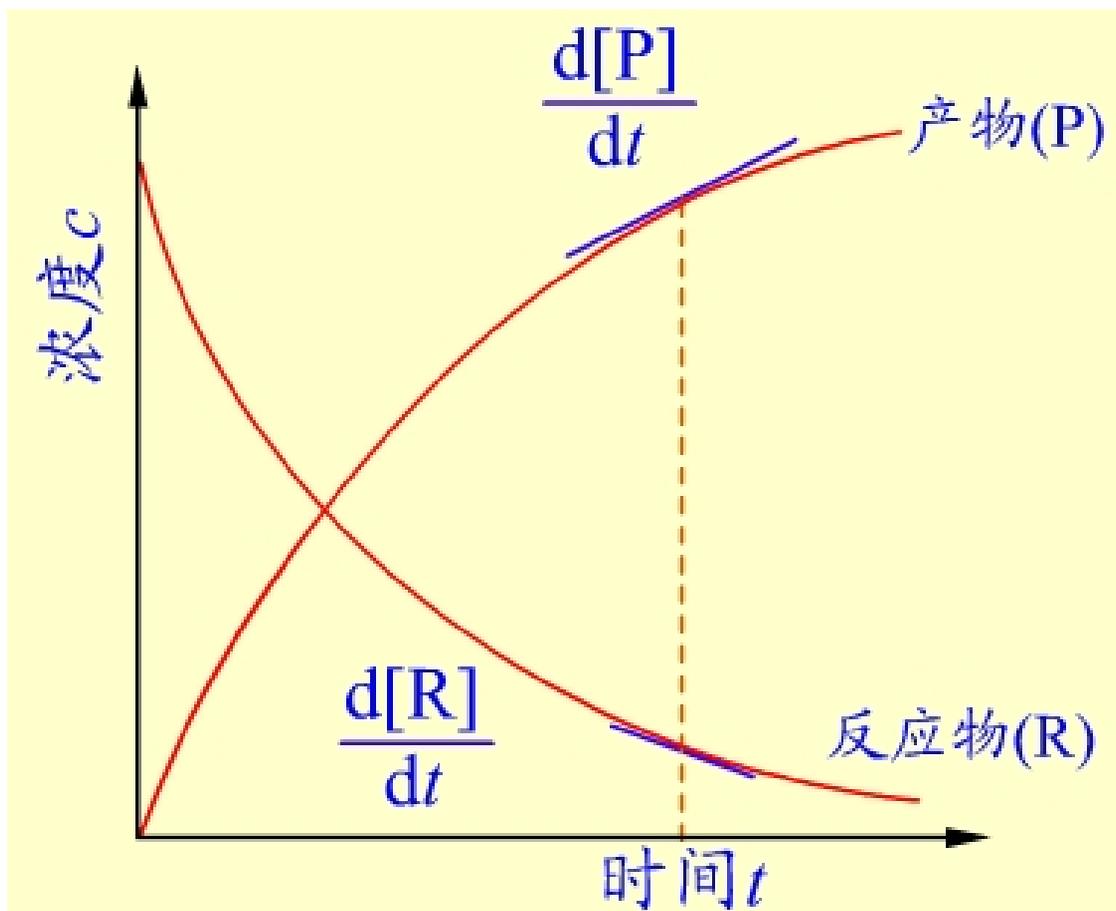
$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad v_B = -\frac{dc_B}{dt}$$

生成物Y、Z的**增长速率**(*increase rate*):

$$v_Y = \frac{dc_Y}{dt} \quad v_Z = \frac{dc_Z}{dt}$$

反应速率与反应物A、B的消耗速率和生成物Y、Z的增长速率之间的关系:

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_Y}{y} = \frac{v_Z}{z}$$



反应物和产物的浓度随时间的变化

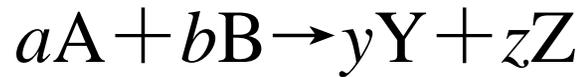
在气相反应中

对于理想混合气体, $p_B = c_B RT$

$$v_{B,(p)} = \pm \frac{dp_B}{dt} = \pm RT \frac{dc_B}{dt}$$

11.2 反应速率的积分方程

11.2.1 反应速率与浓度关系的经验方程



$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_Y^\gamma c_Z^\delta$$

化学反应的速率方程(*rate equation of chemical reaction*)

(1) 反应级数

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_Y^\gamma c_Z^\delta$$

反应级数(*order of reaction*) $n = \alpha + \beta + \gamma + \delta$

反应级数 n 的量纲为一，其SI单位为1

在一般情况下

$$\alpha \neq a, \beta \neq b, \gamma \neq y, \delta \neq z$$

n 可以是正数或负数，可以是整数或小数，也可以是零

在大多数情况下， $\gamma=0$ ， $\delta=0$

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

有的反应速率方程没有简单的反应级数



$$v = \frac{k c(\text{H}_2) \sqrt{c(\text{Br}_2)}}{1 + \frac{k' c(\text{HBr})}{c(\text{Br}_2)}}$$

准级数反应(*pseudo order reaction*)

$$v = k c_A c_B$$

当反应物B大大过量时，该反应为准一级反应

$$v = k' c_A$$

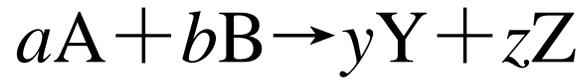
(2) 反应速率系数

反应速率系数(*rate coefficient of reaction*) k

反应比速率(*specific rate of reaction*)

k 是一个与浓度无关的比例系数，它和温度、反应介质、催化剂等因素有关。

反应速率系数 k 的单位： $[k] = [c]^{1-n} \cdot [t]^{-1}$



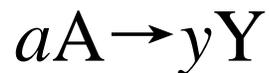
$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta$$

$$v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta \quad v_B = k_B c_A^\alpha c_B^\beta$$

$$v_Y = k_Y c_A^\alpha c_B^\beta \quad v_Z = k_Z c_A^\alpha c_B^\beta$$

$$k = \frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_Y}{y} = \frac{k_Z}{z}$$

以混合气体组分分压表示气相反应的速率方程



$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

$$v_{A,(p)} = -\frac{dp_A}{dt} = k_{A,(p)} p_A^n$$

$$k_{A,(p)} = k_A (RT)^{1-n}$$

11.2.2 基元反应的质量作用定律

质量作用定律(*mass action law*): 对于基元反应, 它的反应速率与基元反应中各反应物浓度的幂指数成正比, 其中各反应物浓度的幂指数为基元反应计量方程中各反应物的反应分子数。

11.2.3 反应速率方程的积分形式(动力学方程)

(1) 一级反应(*first order reaction*)



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A$$

常见的一级反应有放射性元素的蜕变、分子重排、五氧化二氮的分解等。

① 一级反应的动力学方程

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k_A dt$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k_A dt$$

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

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_A t}$$

$$\text{令: } c_A = c_{A,0}(1 - x_A), \quad dc_A = -c_{A,0}dx_A$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k_A(1 - x_A)$$

$$\frac{dx_A}{1 - x_A} = k_A dt$$

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} = \int_0^t k_A dt$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k_A t$$

一级反应的动力学方程(*kinetic equation*)

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

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_A t}$$

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = k_A t$$

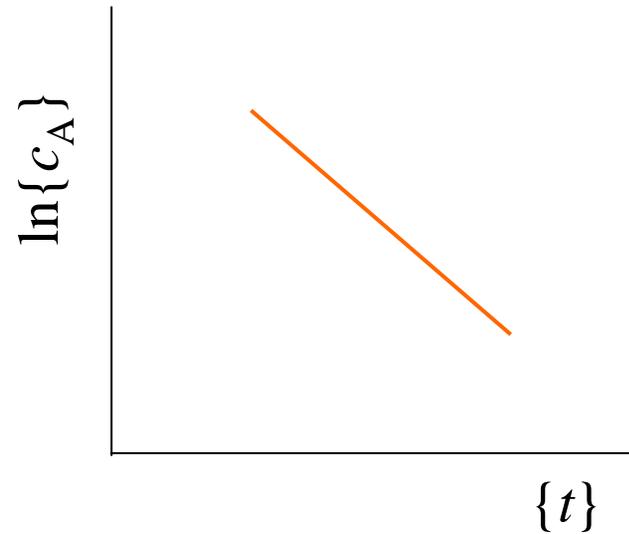


图11-1 一级反应的 $\ln\{c_A\} \sim \{t\}$ 关系

②一级反应的半衰期

反应的半衰期(*half-life of reaction*) $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_A$$

③一级反应的动力学特征

- 一级反应的 k_A 的单位： $[t]^{-1}$ 。
- 一级反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与 k_A 成反比，而与反应物A的初始浓度 $c_{A,0}$ 无关。
- 以 $\ln\{c_A\} \sim \{t\}$ 作图为一一直线，直线的斜率为 $-k_A$ 。

(2) 二级反应(second order reaction)

① 只有一种反应物的情况



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2$$

常见的二级反应有乙烯、丙烯的二聚作用，乙酸乙酯的皂化，碘化氢的热分解反应等。

(i) 只有一种反应物的二级反应的动力学方程

$$-\frac{dc_A}{c_A^2} = k_A dt$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t k_A dt$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A t$$

或者，

$$\frac{dx_A}{dt} = k_A c_{A,0} (1 - x_A)^2$$

$$\frac{dx_A}{c_{A,0} (1 - x_A)^2} = k_A dt$$

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{c_{A,0} (1 - x_A)^2} = \int_0^t k_A dt$$

$$\frac{1}{c_{A,0} (1 - x_A)} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A t$$

$$\frac{x_A}{c_{A,0} (1 - x_A)} = k_A t$$

只有一种反应物的二级反应的动力学方程

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A t$$

$$\frac{x_A}{c_{A,0}(1-x_A)} = k_A t$$

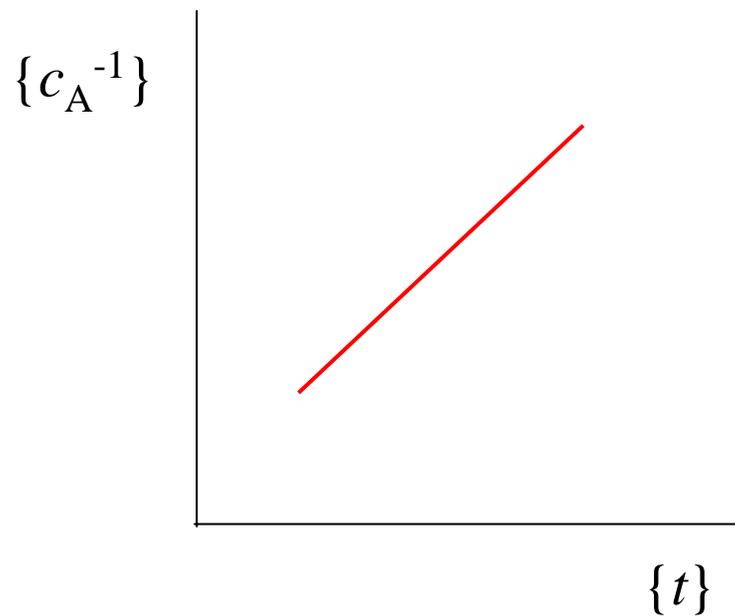


图11-2 二级反应的 $1/\{c_A\} \sim \{t\}$ 关系

(ii) 只有一种反应物的二级反应的半衰期

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_{A,0}}$$

(iii) 只有一种反应物的二级反应的动力学特征

- 二级反应的 k_A 的单位： $[c]^{-1} \cdot [t]^{-1}$ 。
- 只有一种反应物的二级反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物A的初始浓度 $c_{A,0}$ 和 k_A 成反比。
- 以 $1 / \{c_A\} \sim \{t\}$ 作图为一一直线，直线的斜率为 k_A 。

②反应物有两种的情况



$$c_A = c_{A,0} + \nu_A x c_{A,0} = c_{A,0}(1 + \nu_A x)$$

$$c_B = c_{B,0} + \nu_B x c_{A,0}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B = k_A c_{A,0}(1 + \nu_A x)(c_{B,0} + \nu_B x c_{A,0})$$

这时又有三种情况：

(i) 当 $v_A = v_B$, $c_{A,0} = c_{B,0}$ 时, 必然有 $c_A = c_B$,

$$v_A = k_A c_A c_B = k_A c_A^2$$

(ii) 当 $v_A = v_B$, 而 $c_{A,0} \neq c_{B,0}$ 时,

$$-v_A x = x_A = -v_B x$$

$$c_A = c_{A,0}(1 - x_A)$$

$$c_B = c_{B,0} - x_A c_{A,0}$$

$$dc_A = -c_{A,0} dx_A$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k_A (1 - x_A)(c_{B,0} - x_A c_{A,0})$$

$$\frac{dx_A}{(1 - x_A)(c_{B,0} - x_A c_{A,0})} = k_A dt$$

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)(c_{B,0} - x_A c_{A,0})} = \int_0^t k_A dt$$

$$\frac{1}{c_{B,0} - c_{A,0}} \ln \frac{c_{B,0} - x_A c_{A,0}}{c_{B,0}(1 - x_A)} = k_A t$$

当 $v_A = v_B$, $c_{A,0} \neq c_{B,0}$ 时的二级反应的动力学方程:

$$\frac{1}{c_{B,0} - c_{A,0}} \ln \frac{c_{B,0} - x_A c_{A,0}}{c_{B,0} (1 - x_A)} = k_A t$$

$$\frac{1}{c_{B,0} - c_{A,0}} \ln \frac{c_{B,0} - x_A c_{A,0}}{c_{B,0} (1 - x_A)} \sim t$$

直线的斜率为 k_A

(iii) 当 $\nu_A \neq \nu_B$, 而 $c_{A,0} \neq c_{B,0}$ 时的二级反应的动力学方程

$$\frac{1}{c_{B,0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A,0}} \ln \frac{c_{B,0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A c_{A,0}}{c_{B,0} (1 - x_A)} = k_A t$$

(3) 零级反应 (zero order reaction)



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A$$

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。

①零级反应的动力学方程

$$-dc_A = k_A dt$$

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} dc_A = \int_0^t k_A dt$$

$$c_{A,0} - c_A = k_A t$$

$$x_A c_{A,0} = k_A t$$

零级反应的动力学方程

$$c_{A,0} - c_A = k_A t$$

$$x_A c_{A,0} = k_A t$$

②零级反应的半衰期

$$t_{1/2} = \frac{c_A}{2k_A}$$

③零级反应的动力学特征

- 零级反应的 k_A 的单位： $[c] \cdot [t]^{-1}$
- 零级反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物A的初始浓度 $c_{A,0}$ 成正比，而与 k_A 成反比
- 以 $\{c_A\} \sim \{t\}$ 作图为一一直线，直线的斜率为 $-k_A$ 。

(4) n 级反应



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

① n 级反应的动力学方程

$$-\frac{dc_A}{c_A^n} = k_A dt \quad \int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^t k_A dt$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = k_A t, \quad (n \neq 1)$$

② n 级反应的半衰期

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_A c_{A,0}^{n-1}} \quad (n \neq 1)$$

③ n 级反应的动力学特征

- n 级反应的 k_A 的单位： $[c]^{1-n} \cdot [t]^{-1}$
- n 级反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物A的初始浓度 $c_{A,0}$ 的 $(n-1)$ 次方和 k_A 成反比
- 以 $\{c_A^{n-1}\} \sim \{t\}$ 作图为一一直线，直线的斜率为 $(n-1)k_A$

11.3 反应速率方程的建立方法

11.3.1 建立反应速率方程的方法

(I)浓度~时间曲线(动力学实验数据)的实验测定

① $c_A \sim t$ 曲线与反应速率

②测定反应速率的静态法和流动态法

静态法(*stop state method*)

流动态法(*flow state method*)

间歇式反应器(*batch reactor*)

连续式反应器(*continuous reactor*)

连续管式反应器(*continuous plug flow reactor*)

连续槽式反应器(*continuous feed stirred tank reactor*)

微分反应器(*differential reactor*)

积分反应器(*integral reactor*)

③温度的控制

④反应物(或生成物)浓度的监测

- 化学法

降温冻结法、酸碱中和法、试剂稀释法、加入阻化剂法等

- 物理法

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

⑤物理性质与浓度的互相关系

两个基本要求：

- 被测的物理性质从反应物到产物要有明显的差别；
- 该物理性质以某种简单的形式随反应物和产物的浓度而变化，最普遍和最有用的关系是物理性质为浓度的线性函数

$$0 = \nu_A A + \nu_B B + \nu_Y Y + \nu_Z Z$$

$t=0$	$c_{A,0}$	$c_{B,0}$		
$t=t$	$c_{A,0}(1 + \nu_A x)$	$c_{B,0} + \nu_B c_{A,0} x$	$\nu_Y x c_{A,0}$	$\nu_Z x c_{A,0}$
$t=\infty$	0	$c_{B,0} - \nu_B c_{A,0} / \nu_A$	$-\nu_Y c_{A,0} / \nu_A$	$-\nu_Z c_{A,0} / \nu_A$

$$L = L_M + L_A + L_B + L_Y + L_Z$$

$$L_A = \lambda_A c_A$$

$$L_B = \lambda_B c_B$$

$$L_Y = \lambda_Y c_Y$$

$$L_Z = \lambda_Z c_Z$$

$$L_0 = L_M + \lambda_A c_{A,0} + \lambda_B c_{B,0}$$

$$L_t = L_M + \lambda_A c_{A,0}(1 + \nu_A x) + \lambda_B (c_{B,0} + \nu_B x c_{A,0}) + \lambda_Y (\nu_Y x c_{A,0}) + \lambda_Z (\nu_Z x c_{A,0})$$

$$L_\infty = L_M + \lambda_B (c_{B,0} - \nu_B c_{A,0} / \nu_A) + \lambda_Y (-\nu_Y c_{A,0} / \nu_A) + \lambda_Z (-\nu_Z c_{A,0} / \nu_A)$$

$$L_\infty - L_0 = - \left(\frac{\nu_Y}{\nu_A} \lambda_Y + \frac{\nu_Z}{\nu_A} \lambda_Z + \frac{\nu_B}{\nu_A} \lambda_B + \lambda_A \right) c_{A,0}$$

$$L_\infty - L_t = - \left(\frac{\nu_Y}{\nu_A} \lambda_Y + \frac{\nu_Z}{\nu_A} \lambda_Z + \frac{\nu_B}{\nu_A} \lambda_B + \lambda_A \right) c_{A,0} (1 - x_A)$$

$$L_t - L_0 = - \left(\frac{\nu_Y}{\nu_A} \lambda_Y + \frac{\nu_Z}{\nu_A} \lambda_Z + \frac{\nu_B}{\nu_A} \lambda_B + \lambda_A \right) x_A c_{A,0}$$

对于零级反应, $x_A c_{A,0} = k_A t$,

或 $x_A c_{A,0} / c_{A,0} = k_A t / c_{A,0}$,

$$\frac{L_t - L_0}{L_\infty - L_0} = \frac{k_A t}{c_{A,0}}$$

一级反应, $\ln[1 / (1 - x_A)] = k_A t$,

$$\ln \frac{L_\infty - L_0}{L_\infty - L_t} = k_A t$$

对于二级反应, 当 $\nu_A = \nu_B$, $c_{A,0} = c_{B,0}$ 时,

$$\frac{x_A}{c_{A,0}(1 - x_A)} = k_A t$$

$$\frac{L_t - L_0}{L_\infty - L_t} = c_{A,0} k_A t$$

11.3.2 速率方程的确定

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta \cdots$$

对于只有一种反应物的系统：

$$v = kc_A^\alpha$$

当实验测得了 $c_A \sim t$ 或 $x_A \sim t$ 动力学数据，确定所测定的反应的级数 n ：

①尝试法(积分法或作图法)

- 零级反应：以 $c_A \sim t$ 作图
- 一级反应：以 $\ln\{c_A\} \sim t$ 作图
- 二级反应：以 $1/c_A \sim t$ 作图

用计算机模拟动力学方程，确定反应级数 n 值

- 一级反应：以 $\ln\{c_A\} \sim t$ 作图
- n 级反应：以 $c_A^{1-n} \sim t$ 作图(当 $n \neq 1$ 时)

②微分法

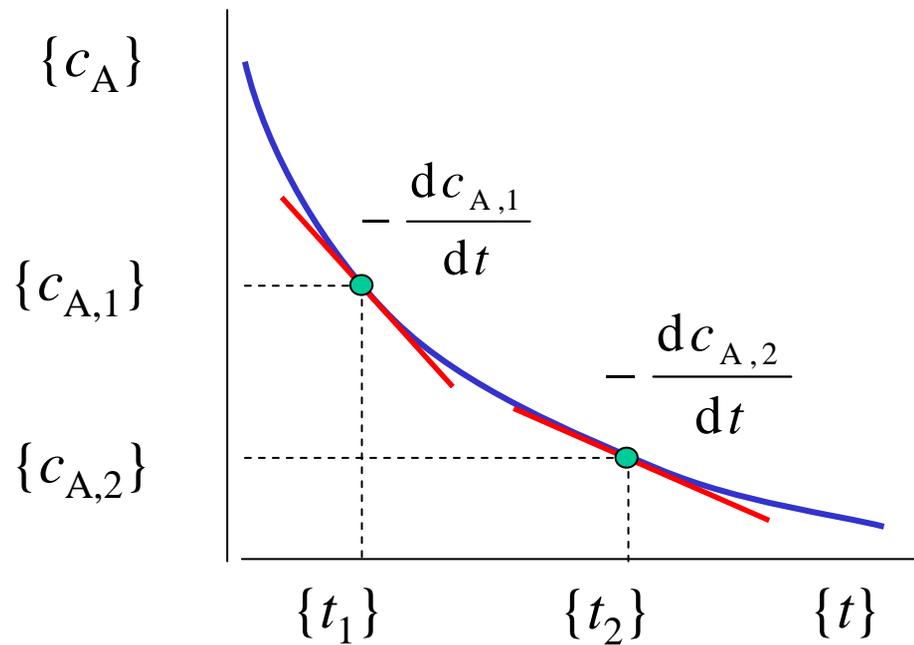


图8-4 t_1, t_2 时刻的瞬时速率

$$v_{A,1} = -\frac{dc_{A,1}}{dt} = k_A c_{A,1}^n$$

$$v_{A,2} = -\frac{dc_{A,2}}{dt} = k_A c_{A,2}^n$$

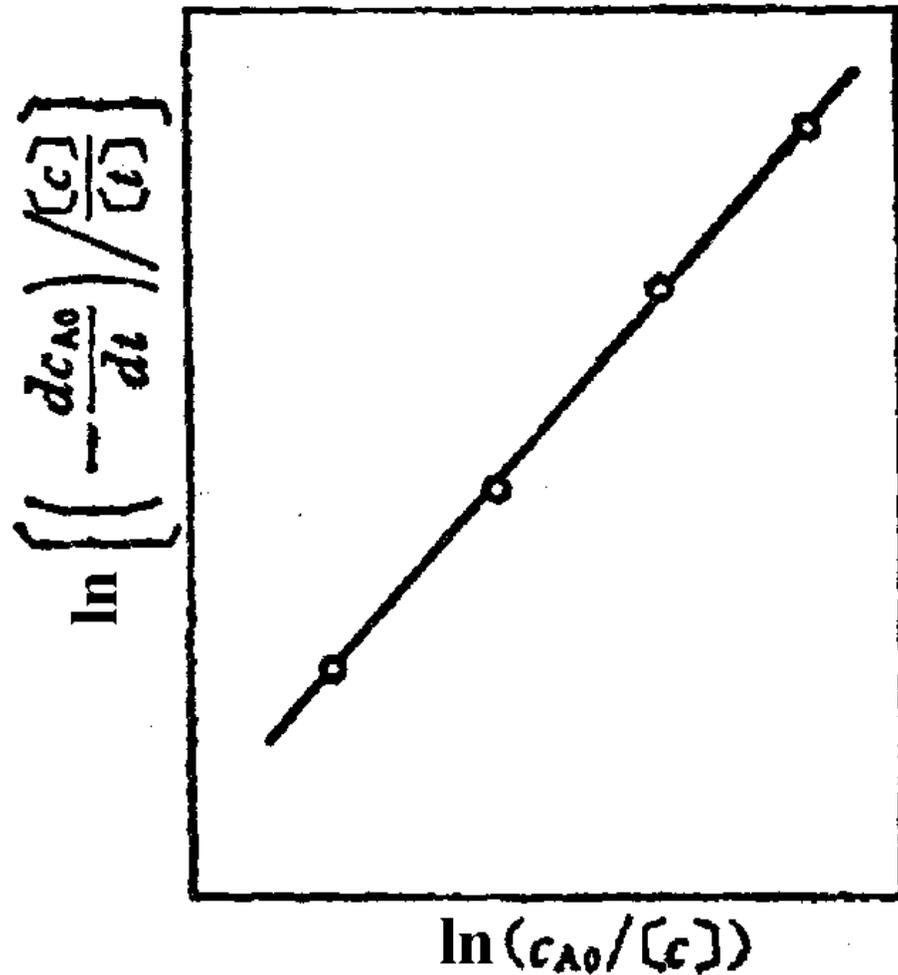
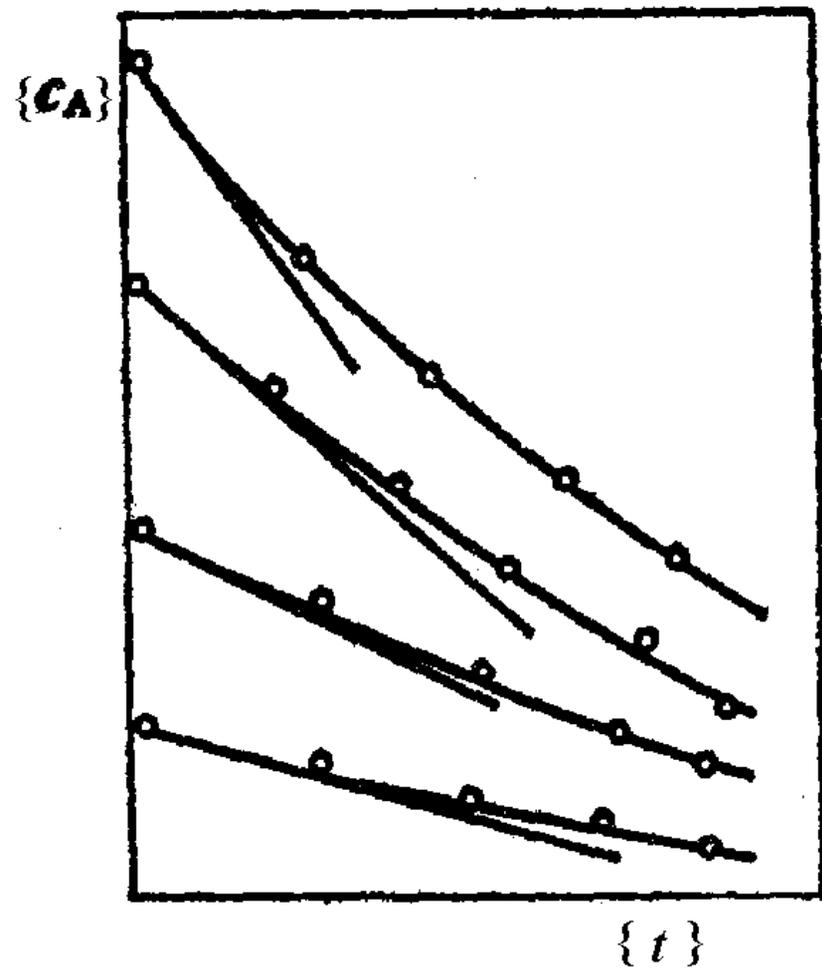
$$\ln\{v_{A,1}\} = \ln\{k_A\} + n\ln\{c_{A,1}\}$$

$$\ln\{v_{A,2}\} = \ln\{k_A\} + n\ln\{c_{A,2}\}$$

$$n = \frac{\ln\{v_{A,2}\} - \ln\{v_{A,1}\}}{\ln\{c_{A,2}\} - \ln\{c_{A,1}\}}$$

也可以用 $\ln\{v_A\} \sim \ln\{c_A\}$ 数据作图，得到一条直线，直线的斜率为： n

初速率(*initial teaction rate*)法



③半衰期法

若半衰期 $t_{1/2}$ 与初始浓度 $c_{A,0}$ 无关为一级反应，当 $n \neq 1$ 时

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/2} = (1-n) \ln c_{A,0} + \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A}$$

用 $\ln\{t_{1/2}\} \sim \ln\{c_{A,0}\}$ 数据作图，得到一条直线，直线的斜率为： $1-n$ 。

如果以两个不同的初始浓度 $\{c_{A,0}\}_1$ 和 $\{c_{A,0}\}_2$ 进行实验，分别测定其半衰期为 $\{t_{1/2}\}_1$ 和 $\{t_{1/2}\}_2$ ，则：

$$n = 1 + \frac{\ln\{t_{1/2}\}_1 - \ln\{t_{1/2}\}_2}{\ln\{c_{A,0}\}_2 - \ln\{c_{A,0}\}_1}$$

当反应物多于一种时，

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

④隔离法

$$v = k' c_A^\alpha$$

$$v = k'' c_B^\beta$$

⑤初始浓度法

$$(v_0)_1 = kc_{A,0}^\alpha c_{B,0}^\beta \dots$$

$$(v_0)_2 = k \left(\frac{c_{A,0}}{2} \right)^\alpha c_{B,0}^\beta \dots$$

$$(v_0)_1 / (v_0)_2 = 2^\alpha$$

例11—1 1,3-丁二烯(g)在较高温度下能进行二聚反应:



将1,3-丁二烯(g)放在326°C的容器中, 不同时间测得系统的总压 p 如下:

t/min	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	110.00
p/kPa	79.90	77.88	75.63	72.89	70.36	67.90	65.35	63.27	60.43	57.69

实验开始时($t=0$), 丁二烯在容器中的压力是84.25 kPa。

- (1)求反应级数;
- (2)求反应速系数。

解：(1)求反应级数：设A代表1,3-丁二烯(g)：

$$v_{A,(p)} = -\frac{dp_A}{dt} = k_{A,(p)} p_A^n$$

$$\ln\{v_{A,(p)}\} = n \ln\{p_A\} + \ln\{k_{A,(p)}\}$$

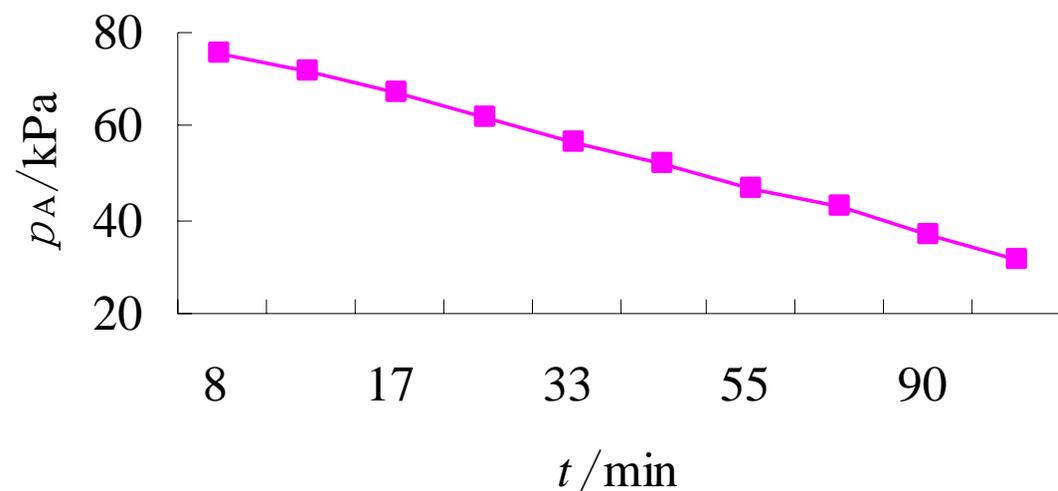
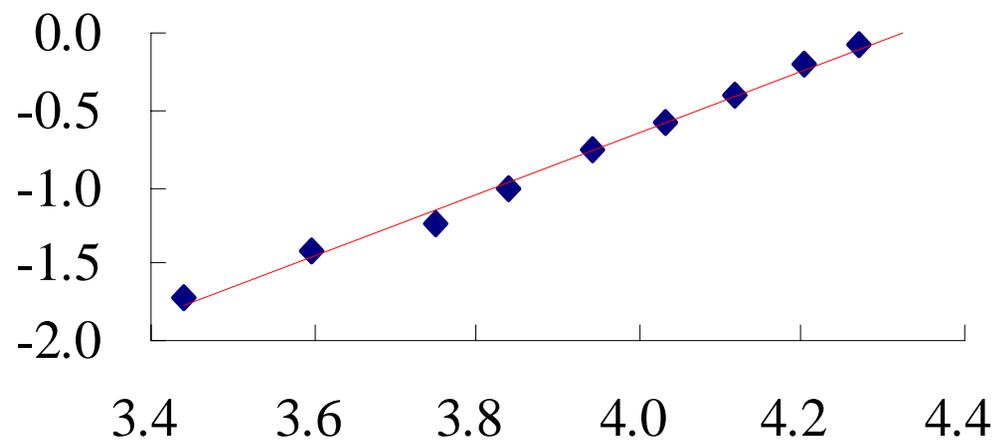
用 $\ln\{v_{A,(p)}\} \sim \ln\{p_A\}$ 作图可得一直线，直线斜率即为反应级数 n 。



$t=0$	$p_{A,0} = 84.25 \text{ kPa}$	0	$p = p_{A,0}$
$t=t$	p_A	$(p_{A,0} - p_A)/2$	$p = (p_{A,0} + p_A)/2$

$$p_A = 2p - p_{A,0} = 2p - 84.25 \text{ kPa}$$

t/min	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	110.00
p/kPa	79.90	77.88	75.63	72.89	70.36	67.90	65.35	63.27	60.43	57.69
p_A/kPa	75.56	71.51	67.01	61.53	56.47	51.54	46.46	42.49	36.57	31.14
$\{v_{A,(p)}\}$	1.02	0.92	0.81	0.67	0.56	0.47	0.36	0.29	0.24	0.18
$\ln\{v_{A,(p)}\}$.01980	-.0834	-.2107	-.4005	-.5798	-.7550	-1.0217	-1.2379	-1.4271	-1.7148
$\ln\{p_A\}$	4.3249	4.2698	4.2048	4.1195	4.0337	3.9424	3.8386	3.7493	3.5992	3.4385

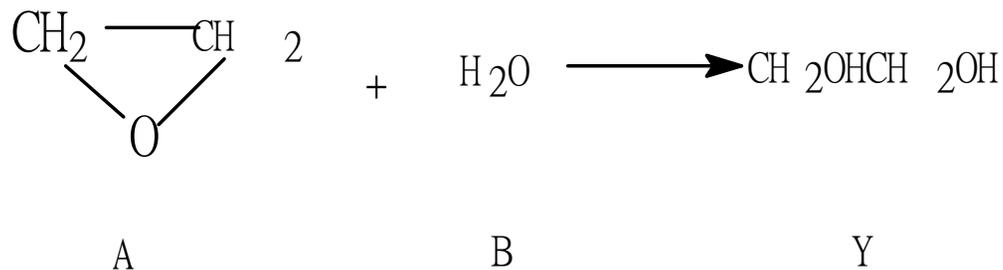


斜率 = $n = 2.013 \approx 2$, 该反应为二级反应。

$$(2) \text{截据} = \ln\{k_{A,(p)}\} = -8.69577$$

$$k_{A,(p)} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

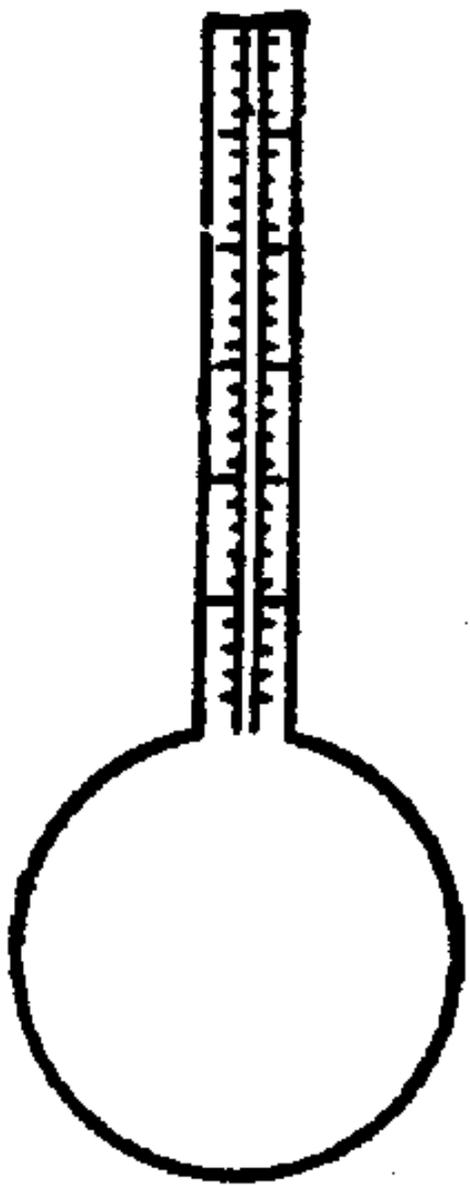
例11-2 环氧己烷在水溶液中的水合反应如下：



在20°C时，不同时间 t 记录毛细管中液面高度 h_t ，如下表：

t/min	0	30	60	90	120	240	300	360	390	∞
$\{h_t\}$	18.48	18.05	17.62	17.25	16.89	15.70	15.22	14.80	15.62	12.30

求反应级数和反应速率常数。

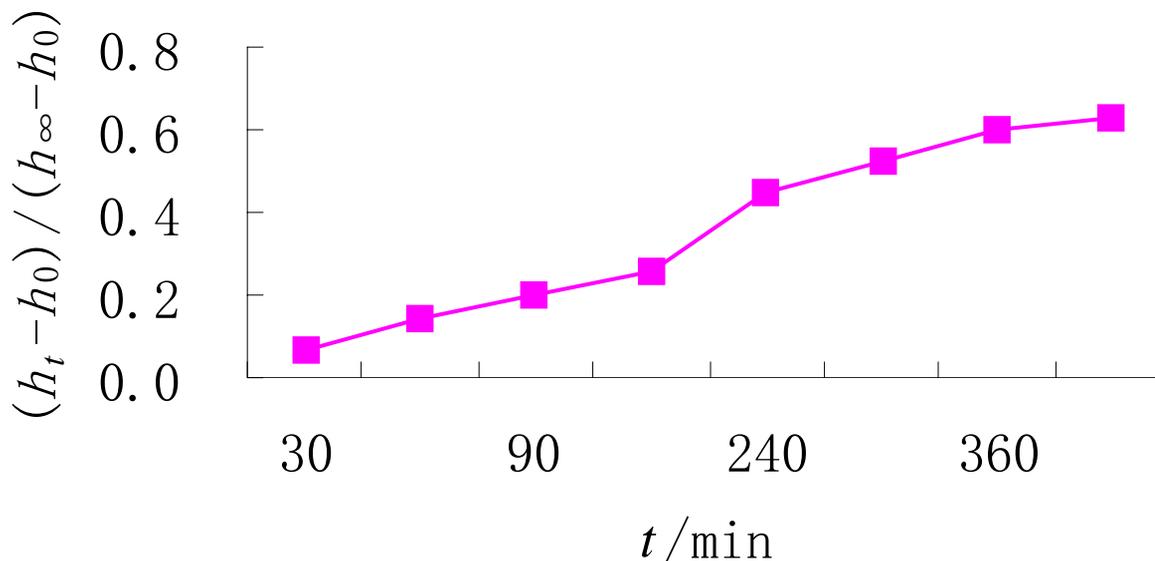


此液相反反应放在膨胀计中进行

解：设反应为零级反应：

t/min	30	60	90	120	240	300	360	390
$(h_t-h_0)/(h_\infty-h_0)$.06958	.13916	.19903	.25728	.44984	.52751	.59547	.62460

以 $\frac{h_t - h_0}{h_\infty - h_0} \sim t$ 作图

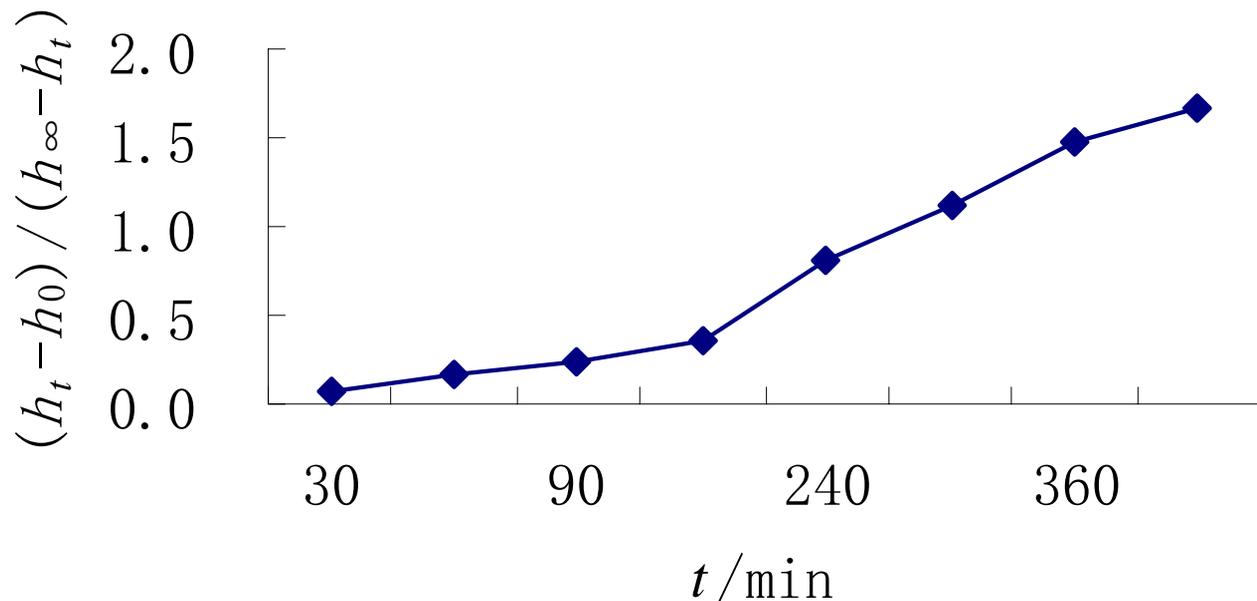


线性相关因子 $r=0.990327$ ，不是直线，所以 $n \neq 0$ 。

设反应为二级反应：

t/min	30	60	90	120	240	300	360	390
$(h_t - h_0)/(h_\infty - h_t)$.07478	.16165	.24849	.34641	.8176	1.1164	1.4720	1.6638

以 $\frac{h_t - h_0}{h_\infty - h_t} \sim t$ 作图

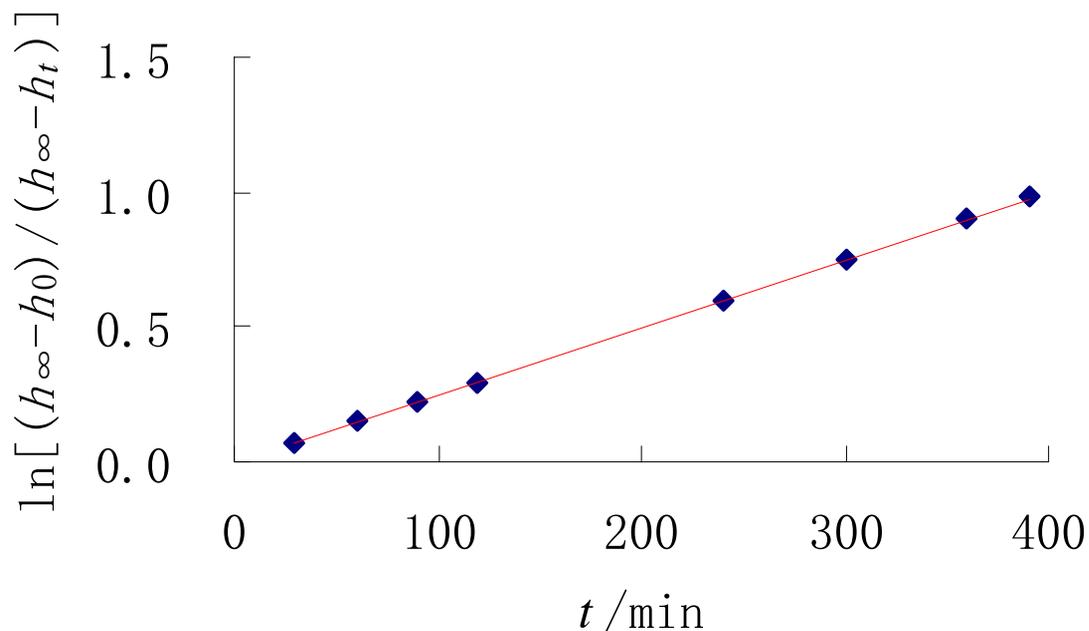


线性相关因子 $r=0.988175$ ，不是直线，所以 $n \neq 2$ 。

设反应为一级反应：

t/min	30	60	90	120	240	300	360	390
$\ln[(h_\infty-h_0)/(h_\infty-h_t)]$.07212	.14985	.22193	.29744	.59754	.74974	.90503	.97975

以 $\ln \frac{h_\infty - h_0}{h_\infty - h_t} \sim t$ 作图



线性相关因子 $r=0.999968$ ，是直线，所以 $n=1$ 。斜率 = $\{k\} = 0.00252$ ， $k = 0.00252 \text{ min}^{-1}$

11.4 温度对反应速率的影响

11.4.1 温度对反应速率影响的类型

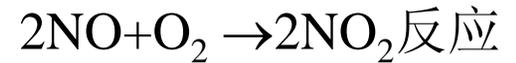
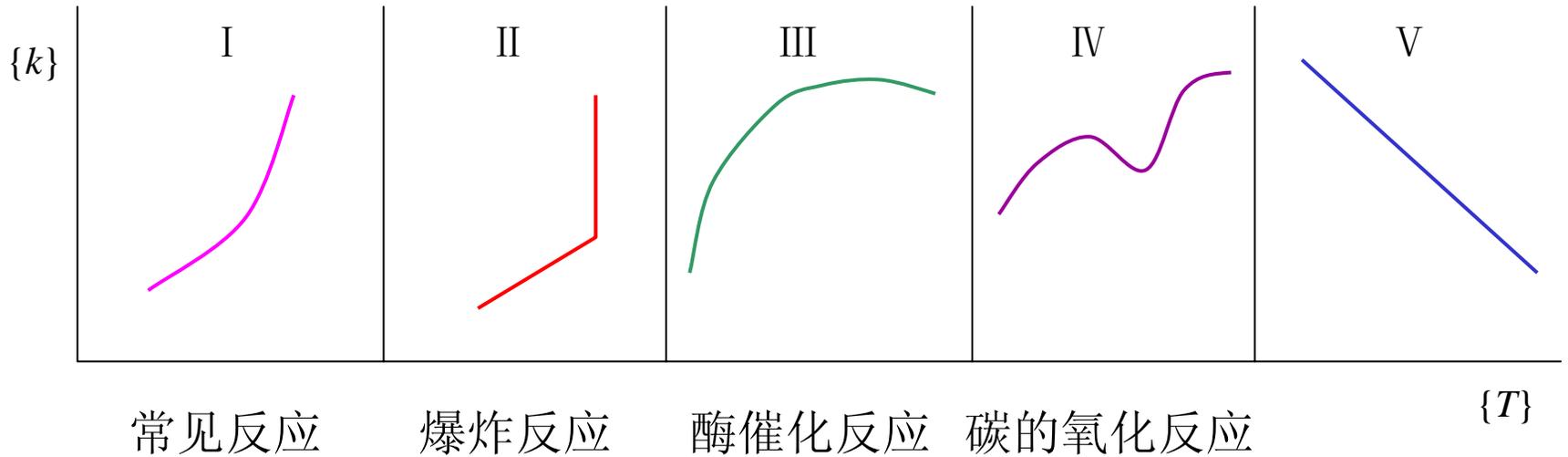


图8-5 $k_A - T$ 关系的五种情况

11.4.2 Van't Hoff规则

$$\frac{k(T + 10\text{K})}{k(T)} \approx 2 \sim 4$$

例11-3 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。

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

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

11.4.3 阿仑尼乌斯方程(Arrhenius equation)

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

E_a : 阿仑尼乌斯活化能(Arrhenius activation energy), 简称活化能(activation energy)

在温度范围不太宽时, 假定与 E_a 温度无关

$$\ln\{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\{k_0\} \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

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

k_0 称为指前参量(pre-exponential parameter)

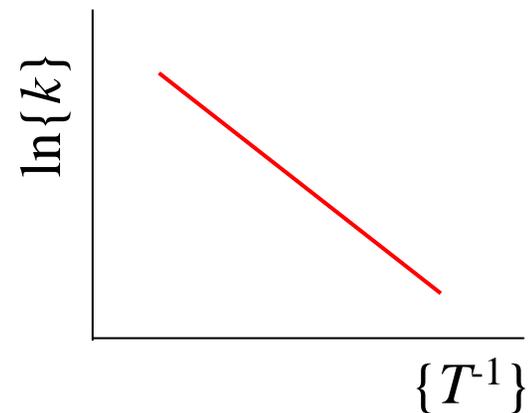


图8-6 $\ln\{k\} \sim \{1/T\}$ 关系

11.4.4 指前参量 k_0 $k_0 \stackrel{\text{def}}{=} k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$

指前参量 k_0 的单位为： $[c]^{1-n} \cdot [t]^{-1}$

11.4.5 阿仑尼乌斯活化能

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

E_a 的单位为： $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

托尔曼(Tolman)的统计解释：

活化分子的平均能量 $\langle E^\ddagger \rangle$ 与反应物分子的平均能量 $\langle E \rangle$ 的差值为基元反应的阿仑尼乌斯活化能 E_a 。

$$E_a = \langle E^\ddagger \rangle - \langle E \rangle$$

对基元反应 $A \rightarrow Y$ ，若反应是可逆的，则正、逆基元反应的活化能及其反应的热力学能[变]的关系，可表示为

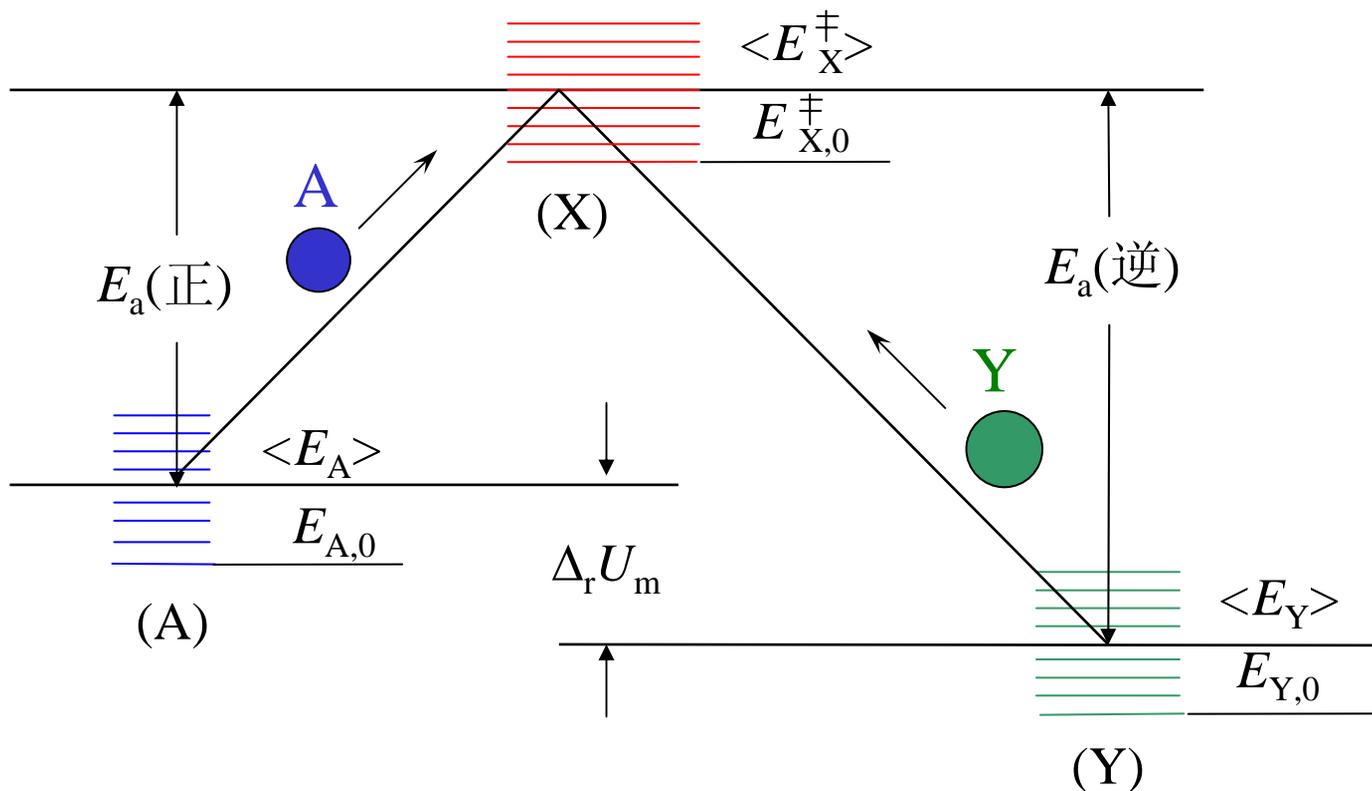


图8-7 活化能的统计解释

$$E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) = \langle E_A \rangle - \langle E_Y \rangle = \Delta_r U_m$$

为反应的定容反应的热力学能[变]。

在较宽的温度范围内，阿仑尼乌斯活化能 E_a 是一个与温度有关的量。

$$k = BT^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

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

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2}$$

$$E_a = E + mRT$$

$$k_0 = Be^{mT}$$

例11-4 已知在 $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{A})$ 水溶液中的分解反应的速率系数在 60°C 和 10°C 时分别为 $5.484 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ 和 $1.080 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 。

(1)求该反应的阿仑尼乌斯活化能 E_a ;

(2)该反应在 30°C 时进行1000 s, 问A的转化率 x_A 为若干?

解: (1)

$$\ln \frac{1.080 \times 10^{-4}}{5.484 \times 10^{-2}} = \frac{-E_a}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{283.15 \text{K}} - \frac{1}{333.15 \text{K}} \right)$$

$$E_a = 97.73 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)

$$\ln \frac{k(303.15\text{K})}{5.484 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}} = \frac{-97730 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{303.15\text{K}} - \frac{1}{333.15\text{K}} \right)$$

$$k(303.15\text{K}) = 1.67 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

对于一级反应,

$$\ln \frac{1}{1 - x_{\text{A}}} = kt$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_{\text{A}}} = (1.67 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}) \times (1000\text{s})$$

$$x_{\text{A}} = 0.812 = 81.2\%$$

11.5 典型复合反应

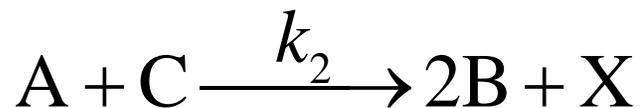
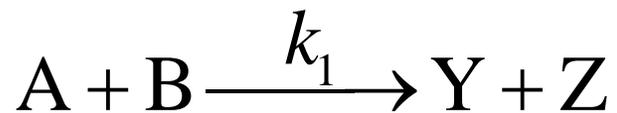
复合反应(*complex reaction*)通常是指两个或两个以上基元反应的组合。

- **平行反应**(*parallel reaction*)
- **对行反应**(*opposing reaction*)
- **连串反应**(*consecutive reaction*)

*11.5.1 反应独立共存原理(*independent coexistence principle*)

任一基元反应的反应速率系数和服从的动力学规律不因其它基元反应的存在与否而有所不同。

考虑如下两个基元反应：



$$v_1 = k_1 c_A c_B$$

$$v_2 = k_2 c_A c_C$$

当 $c_C = 0$ 时，

$$v_A = v_B = v_1 = k_1 c_A c_B$$

$$v_2 = 0$$

当 $c_C \neq 0$ 时，

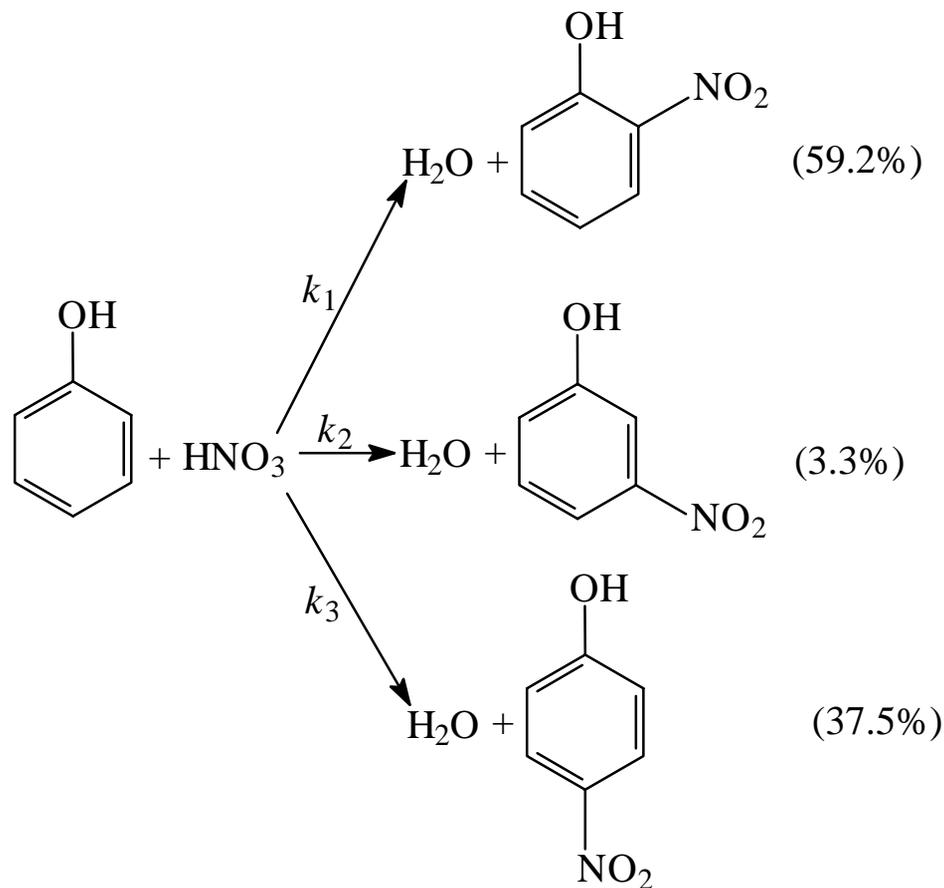
$$v_A = v_1 + v_2 = k_1 c_A c_B + k_2 c_A c_C$$

$$v_B = v_1 - 2v_2 = k_1 c_A c_B - 2k_2 c_A c_C$$

11.5.2 平行反应

相同反应物**同时进行**若干个不同的反应称为平行反应。

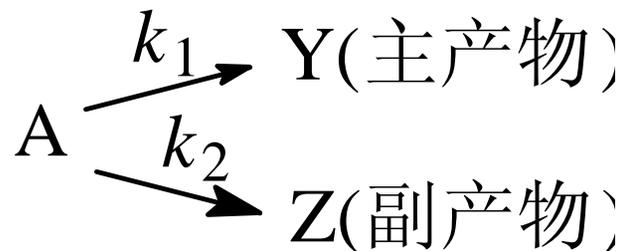
平行反应在有机反应中较多，通常将生成期望产物的一个反应称为**主反应**，其余为**副反应**。



总的反应速率等于所有平行反应速率之和。

(1) 平行反应的速率方程和动力学方程

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。



$$v_Y = dc_Y / dt = k_1 c_A$$

$$v_Z = dc_Z / dt = k_2 c_A$$

$$\begin{aligned} v_A &= -dc_A / dt = v_Y + v_Z = k_1 c_A + k_2 c_A \\ &= (k_1 + k_2) c_A \end{aligned}$$

由两个一级反应组成的平行反应的速率方程

$$v_A = -dc_A / dt = (k_1 + k_2)c_A$$

$$v_Y = dc_Y / dt = k_1c_A$$

$$v_Z = dc_Z / dt = k_2c_A$$

由两个一级反应组成的平行反应的动力学方程

$$c_A = c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

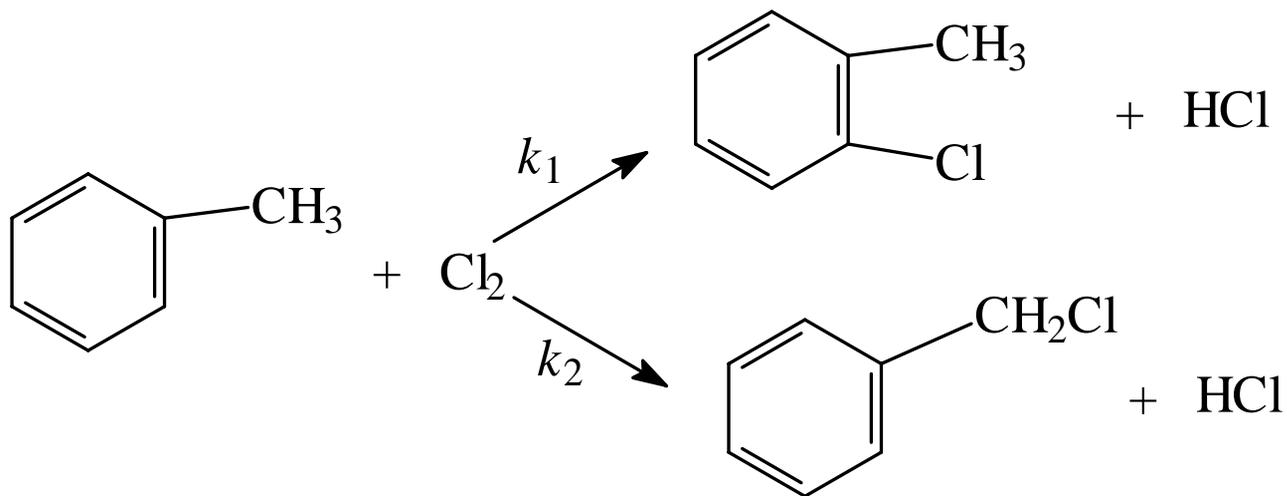
$$c_Y = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$c_Z = \frac{k_2 c_{A,0}}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

(2) 平行反应中主副反应的竞争

$$\frac{v_Y}{v_Z} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_Y}{c_Z}$$

例如甲苯的氯化



在低温(30~50℃)下, 以FeCl₃为催化剂, 主要是苯环上的取代; 在高温(120~130℃)下, 用光激发, 则主要是侧链甲基上取代

(3) 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. 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，

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

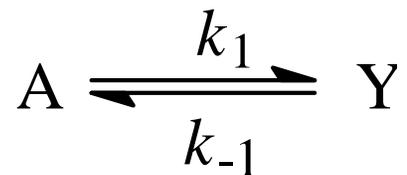
若各平行反应的级数不同，则无此特点。

4. 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。
5. 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。

11.5.3 对行反应

在正、逆两个方向同时进行的反应称为对行反应，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。

(1)对行反应的速率方程和动力学方程

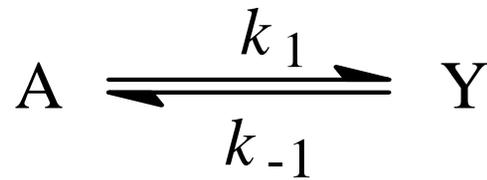


$$v_1 = k_1 c_A$$

$$v_{-1} = k_{-1} c_Y$$

$$v_A = -dc_A / dt = k_1 c_A - k_{-1} c_Y$$

设:



$$\begin{array}{lll} t=0 & c_{A,0} & 0 \\ t=t & c_A = c_{A,0}(1-x_A) & c_Y = c_{A,0}x_A \\ t=\infty & c_A^{\text{eq}} = c_{A,0}(1-x_A^{\text{eq}}) & c_Y^{\text{eq}} = c_{A,0}x_A^{\text{eq}} \end{array}$$

$$-dc_A = c_{A,0}dx_A$$

$$dx_A / dt = k_1(1-x_A) - k_{-1}x_A = k_1 - (k_1 + k_{-1})x_A$$

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_1 - (k_1 + k_{-1})x_A} = \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{k_1}{k_1 - (k_1 + k_{-1})x_A} = (k_1 + k_{-1})t$$

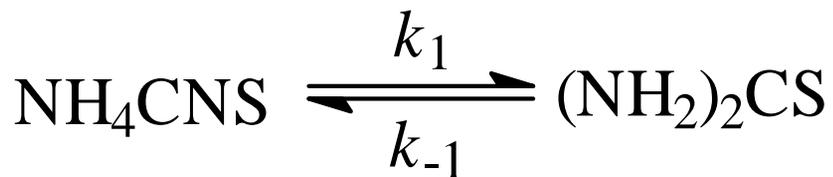
当反应达到平衡时，

$$k_1 c_A^{\text{eq}} = k_{-1} c_Y^{\text{eq}} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_Y^{\text{eq}}}{c_A^{\text{eq}}} = K_c$$

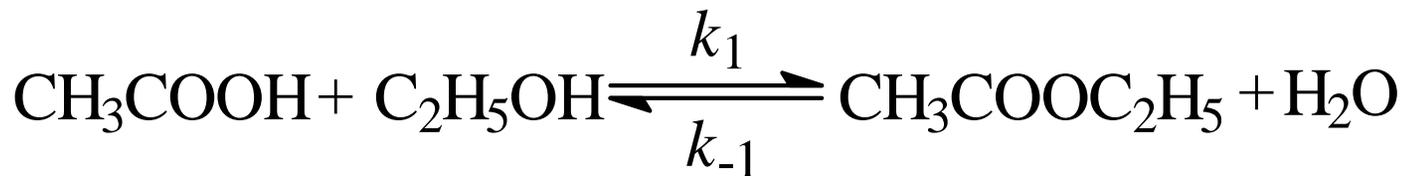
正、逆反应均为一级反应的对行反应的动力学方程

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

一些分子内重排或异构化反应：



醋酸和乙醇的反应：



(2)放热对行反应的最佳反应温度

$$v_A = k_1 c_A - k_{-1} c_Y = k_1 (c_A - c_Y / K_c)$$

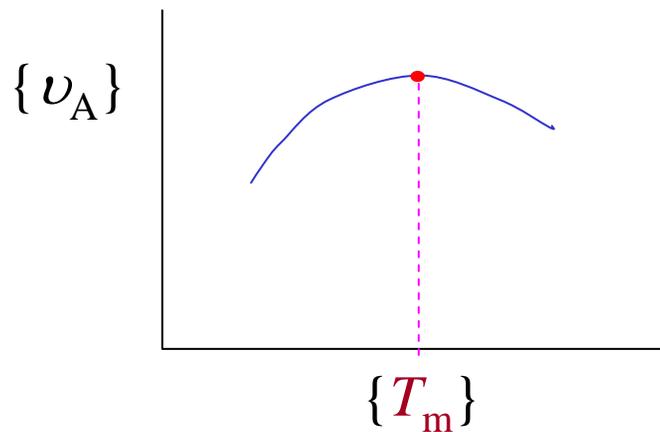
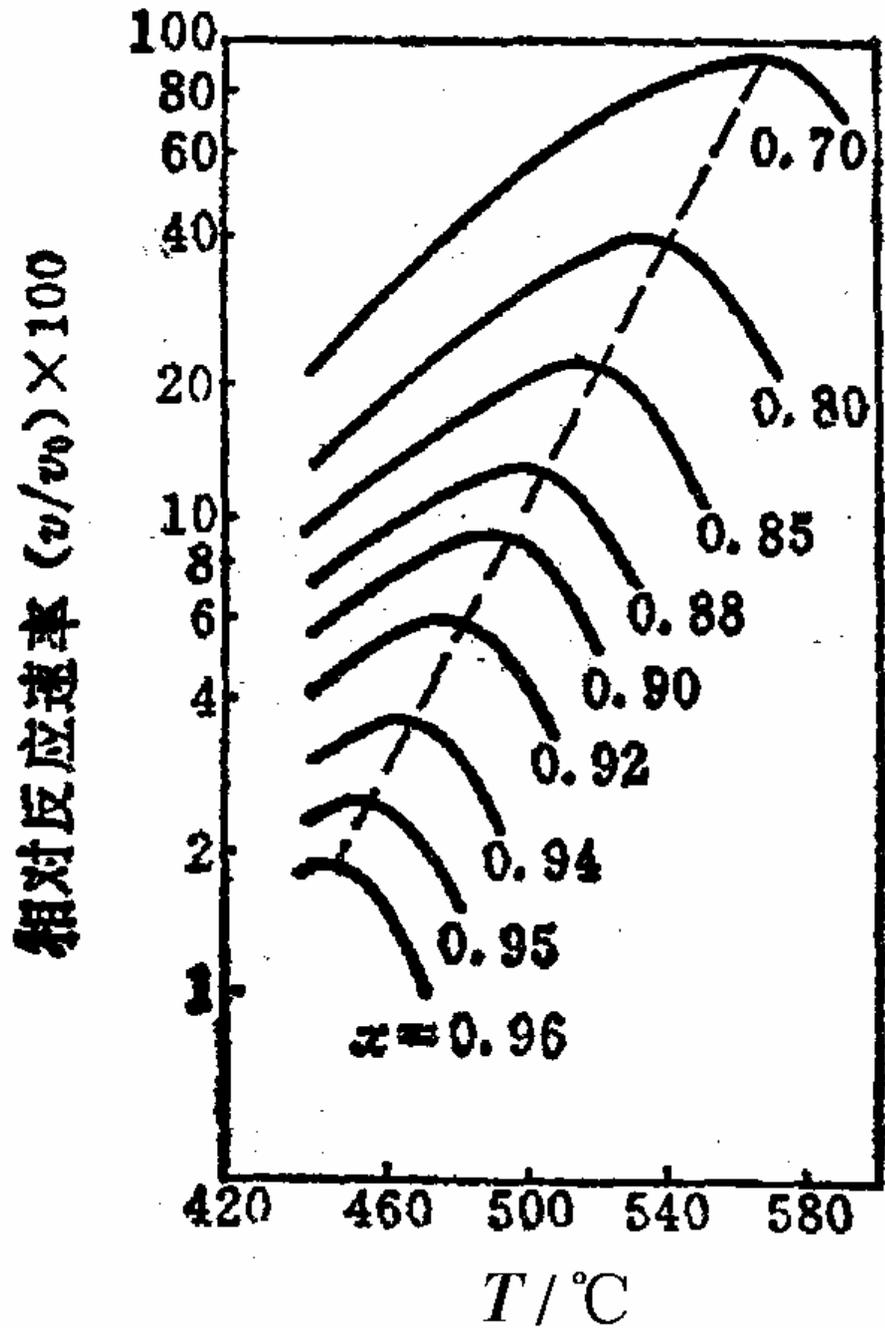


图8-8 最佳反应温度

SO₂氧化反应



•热力学观点

根据van't Hoff公式
$$\frac{d\ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

1.对于吸热反应, $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 温度升高, K^\ominus 增大, $k_1 c_A / k_{-1}$ 亦增大, 有利于正向反应。

2.对于放热反应, $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 温度升高, K^\ominus 下降, $k_1 c_A / k_{-1}$ 亦下降, 不利于正向反应。

•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。

(3)对行反应的特点

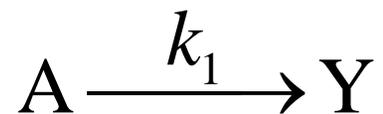
- 1.净速率等于正、逆反应速率之差值
- 2.达到平衡时，反应净速率等于零
- 3.正、逆速率系数之比等于平衡常数 $K^{\ominus}=k_1/k_{-1}$
- 4.在 $c \sim t$ 图上，达到平衡后，反应物和产物的浓度不再随时间而改变

*(4)详细平衡原理与微观可逆性原理

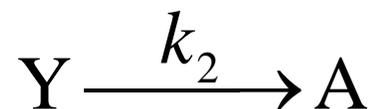
详细平衡原理(*principle of detailed balancing*): 在任一达到反应平衡的系统中, 每一基元反应的反应速率必等于其逆反应的反应速率。

微观可逆性原理(*principle of microscopic reversibility*): 微观粒子系统具有时间反演的对称性。将微观可逆性原理应用于大量微观粒子构成的宏观系统: 任一基元反应与其逆向的基元反应具有相同(但是反向进行)的反应途径。

对于某一基元反应:

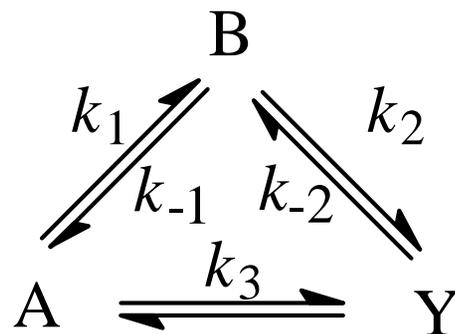
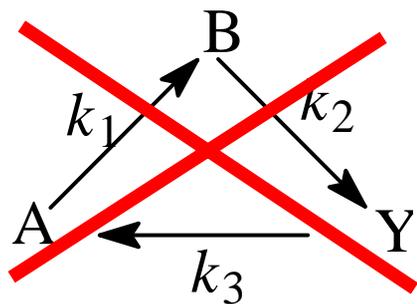


必有其逆向的基元反应:

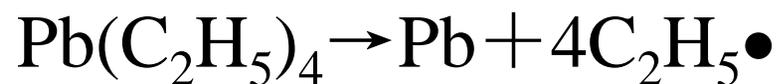


当反应达到平衡时, $v_1 = v_2$

三角反应(*triangular reaction*)



例如，有人认为反应：

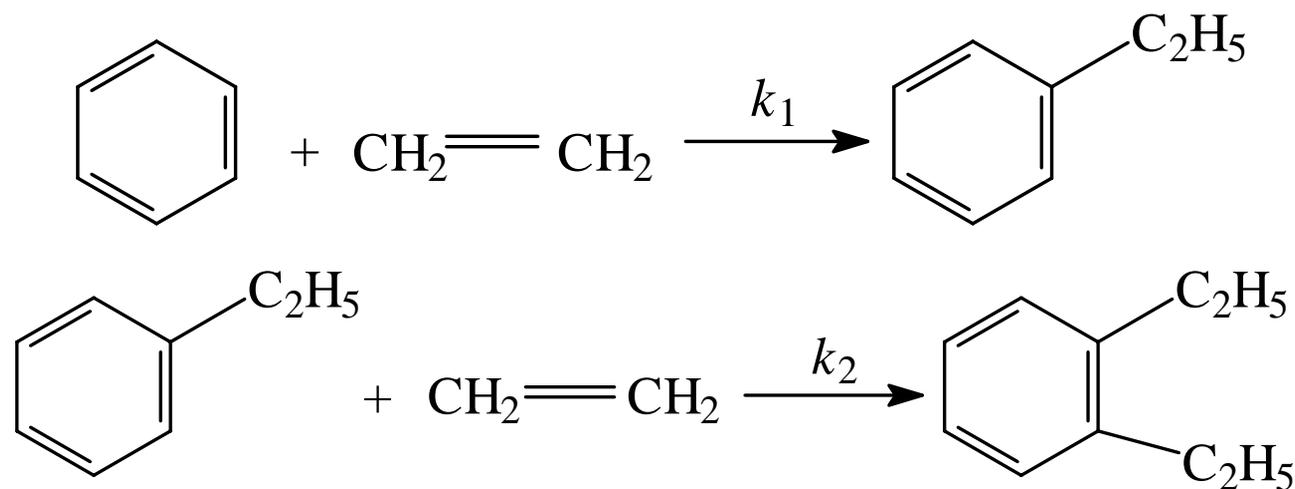


为一基元反应。

结论是错误的，该反应不是基元反应。

11.5.4 连串反应

有很多化学反应是经过连续几步才完成的，前一步生成物中的一部分或全部作为下一步反应的部分或全部反应物，依次连续进行，这种反应称为**连串反应** (*consecutive reaction*)。或连续反应。



连串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。

(1) 连串反应的速率方程和动力学方程



$$v_A = k_1 c_A$$

$$v_B = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$v_C = k_2 c_B$$

$$c_A + c_B + c_Y = c_A, 0$$

$$\frac{dc_A}{dt} + \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_Y}{dt} = 0$$

连串反应的动力学方程组

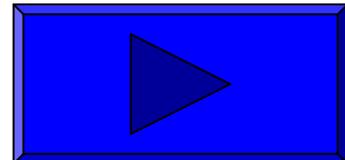
$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t}$$

证明

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

证明

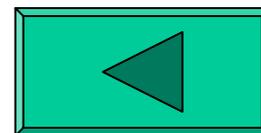
$$c_Y = c_{A,0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right]$$



反应物A的动力学方程

$$v_A = -dc_A / dt = k_1 c_A$$

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t}$$



中间产物B的动力学方程

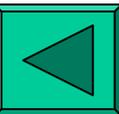
$$v_B = dc_B / dt = k_1 c_A - k_2 c_B$$

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

$$y' + P(x)y = Q(x)$$

$$y = e^{-\int P dx} \left(\int Q e^{\int P dx} dx + C \right)$$

$$c_Y = c_{A,0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right]$$



(2) 速率控制步骤

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。

当 c_B 为极大值时： $dc_B / dt = 0$

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

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

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

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：

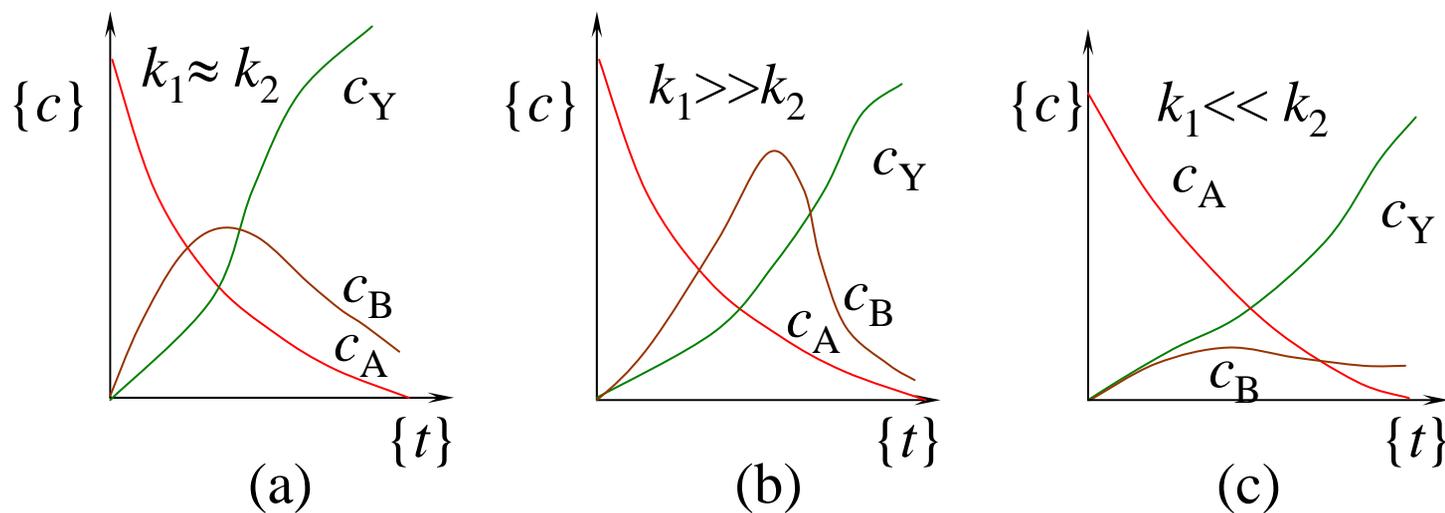


图8-9 连串反应的 $c \sim t$ 关系

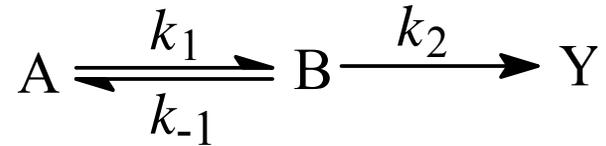
在连串反应中，若其中有一步速率系数对总反应速率起着决定性影响，即称之为**速率控制步骤**(*rate determining step*)，简称**速控步**。



- 当 $k_1 \gg k_2$ 时，反应经过一段时间后，反应总速率由第二步控制； $v \approx k_2 c_B$
- 当 $k_1 \ll k_2$ 时，反应经过一段时间后，反应总速率由第一步控制。 $v \approx k_1 c_A$

11.6 复合反应的近似处理法

11.6.1 稳态近似法



若该反应的 $k_1 \ll (k_{-1} + k_2)$, 当反应经过一段反应的
诱导期(*induction period*)后,

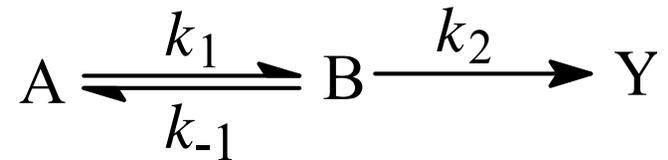
$$dc_B / dt \approx 0$$

当中间物B的浓度不随时间改变而变化时, 称之为**稳态**(*steady state*)。

一种活泼中间物B处于稳态的两个条件是:

- 生成该中间物B的生成速率系数远远小于其消耗速率系数
- 过了反应的诱导期

对复合反应，从反应物生成最终产物的过程中，可能经历一系列生成中间物的中间步骤，如果这些中间物符合以上两个条件，为了便于数学处理，常常假定这些中间物的浓度保持不变。这种处理法称为**稳态近似法** (*steady-state approximation method*)。



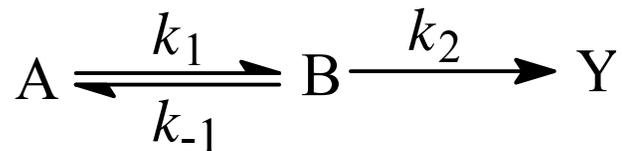
将稳态近似法应用于活泼中间物B

$$v_B = dc_B / dt = k_1 c_A - (k_{-1} + k_2) c_B \approx 0$$

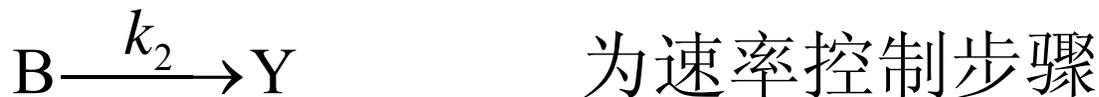
$$c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2}$$

$$v_Y = \frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_B \approx \frac{k_1 k_2 c_A}{k_{-1} + k_2}$$

11.6.2 平衡态近似法(*equilibrium-state approximation method*)



若该反应的 $k_1 \gg k_2$ 及 $k_{-1} \gg k_2$ ，当反应经过一段足够长的时间后，



在此速率控制步骤之前的对行反应可预先较快地达到平衡

$$\frac{c_B}{c_A} \approx K_c \quad c_B = c_A K_c$$

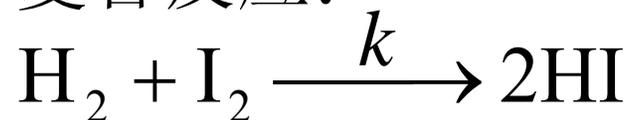
$$\text{式中, } K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$v_Y = \frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_B \approx k_2 K_c c_A$$

11.6.3 复合反应的表观活化能

对于复合反应的阿仑尼乌斯活化能称为**表观活化能** (*apparent activation energy*)。

例如，复合反应：

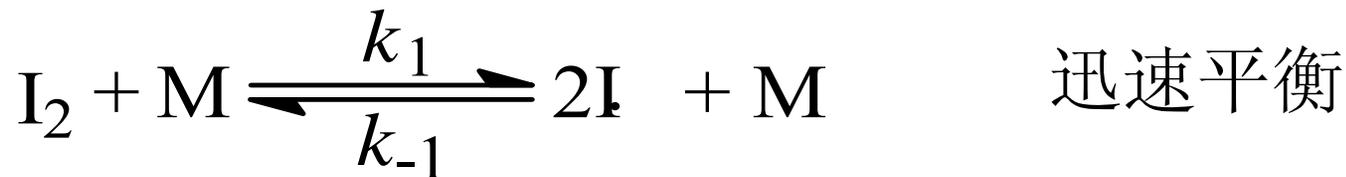


$$v = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$$

表观速率系数 (*apparent rate coefficient*) k

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

该复合反应的反应机理如下：



$$\frac{k_1}{k_{-1}} \approx \frac{c^2(\text{I} \cdot)}{c(\text{I}_2)}$$

$$v \approx k_2 c(\text{H}_2) c^2(\text{I} \cdot) \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)$$

将各基元反应的反应速率系数代入阿仑尼乌斯方程

$$k_1 = k_{0,1} e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} \quad k_{-1} = k_{0,-1} e^{-\frac{E_{a,-1}}{RT}} \quad k_2 = k_{0,2} e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}$$

各基元反应的反应速率系数与其表观速率系数 k 的关系

$$k = k_1 k_2 / k_{-1}$$

各基元反应的阿仑尼乌斯活化能与其表观活化能 E_a 的关系如下：

$$E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

各基元反应的指前参量与其表观指前参量的关系如下：

$$k_0 = k_{0,1} k_{0,2} / k_{0,-1}$$

11.7 链反应

链反应(*chain reaction*)又称为连锁反应, 主要是由大量反复循环的连串反应所组成。

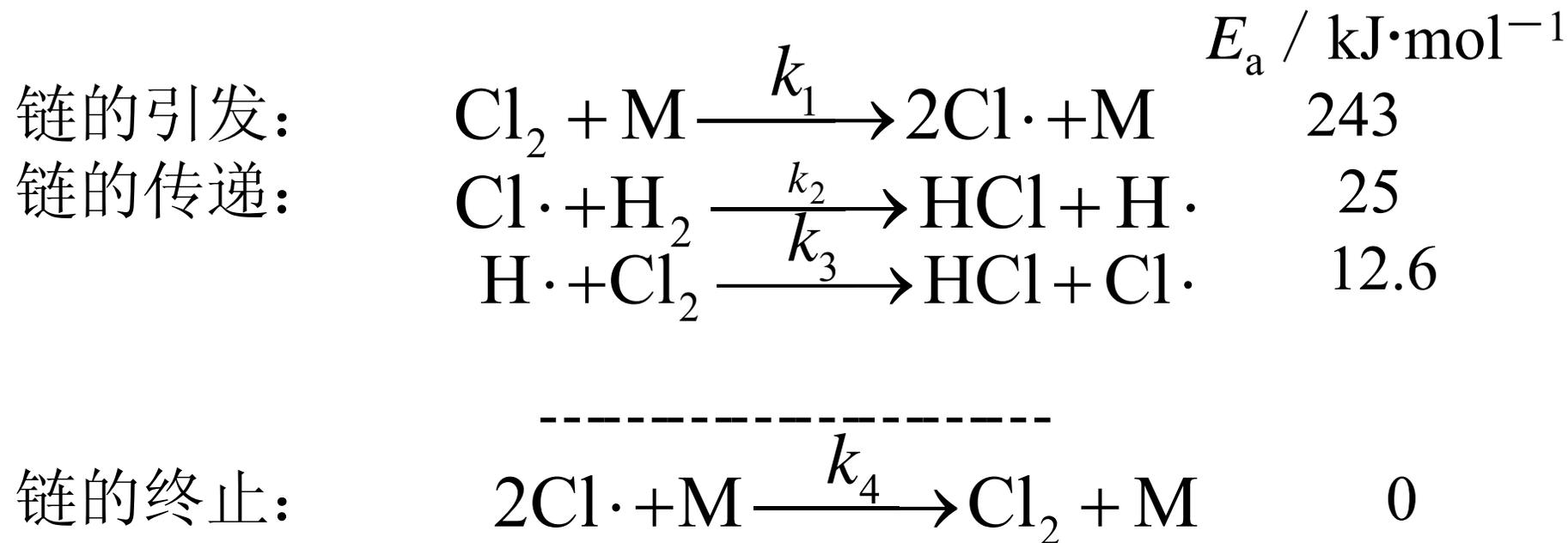
- 直链反应(*straight chain reaction*)
- 支链反应(*side chain reaction*)

11.7.1 直链反应的特征



$$v(\text{HCl}) = \frac{dc(\text{HCl})}{dt} = kc(\text{Cl}_2)^{1/2}c(\text{H}_2)$$

反应机理:



链反应的三个基本步骤:

- **链的引发**(*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。
- **链的传递**(*chain transfer*)或**链的增长**(*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。
- **链的终止**(*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。

11.7.2 直链反应的速率方程

$$dc(\text{HCl}) / dt = k_2 c(\text{Cl}\cdot) c(\text{H}_2) + k_3 c(\text{H}\cdot) c(\text{Cl}_2)$$

$$dc(\text{H}\cdot) / dt = k_2 c(\text{Cl}\cdot) c(\text{H}_2) - k_3 c(\text{H}\cdot) c(\text{Cl}_2) = 0$$

$$dc(\text{Cl}\cdot) / dt = 2k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{M}) - k_2 c(\text{Cl}\cdot) c(\text{H}_2) + k_3 c(\text{H}\cdot) c(\text{Cl}_2) - 2k_4 c^2(\text{Cl}\cdot) c(\text{M}) = 0$$

$$dc(\text{HCl}) / dt = 2k_2 (k_1 / k_4)^{1/2} c(\text{Cl}_2)^{1/2} c(\text{H}_2)$$

反应的表观反应速率系数 k 与各基元反应的反应速率系数的关系为：

$$dc(\text{HCl}) / dt = k c(\text{Cl}_2)^{1/2} c(\text{H}_2)$$

$$dc(\text{HCl}) / dt = k_2 c(\text{Cl}\cdot) c(\text{H}_2) + k_3 c(\text{H}\cdot) c(\text{Cl}_2)$$

$$k = 2k_2 (k_1 / k_4)^{1/2}$$

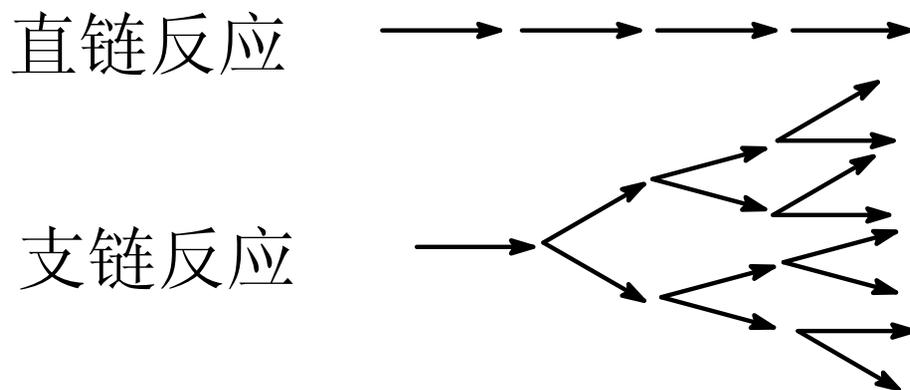
$$E_a = E_{a,2} + (E_{a,1} - E_{a,4}) / 2$$

$$= 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (243 - 0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} / 2$$

$$= 146.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

11.7.3 支链反应与爆炸界限

- 直链反应(*straight chain reaction*)
- 支链反应(*side chain reaction*)

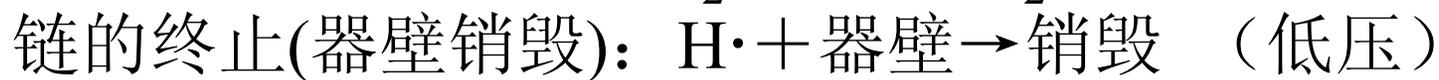
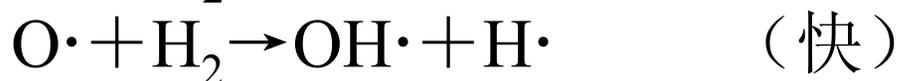
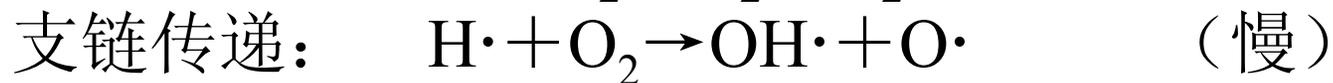
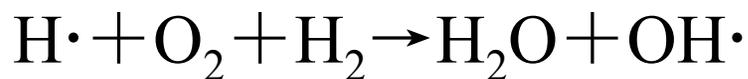
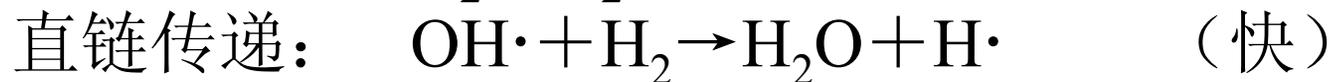
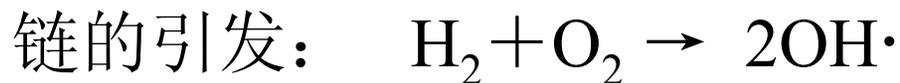


- 热爆炸(*thermal explosion*)
- 支链爆炸(*branched chain explosion*)

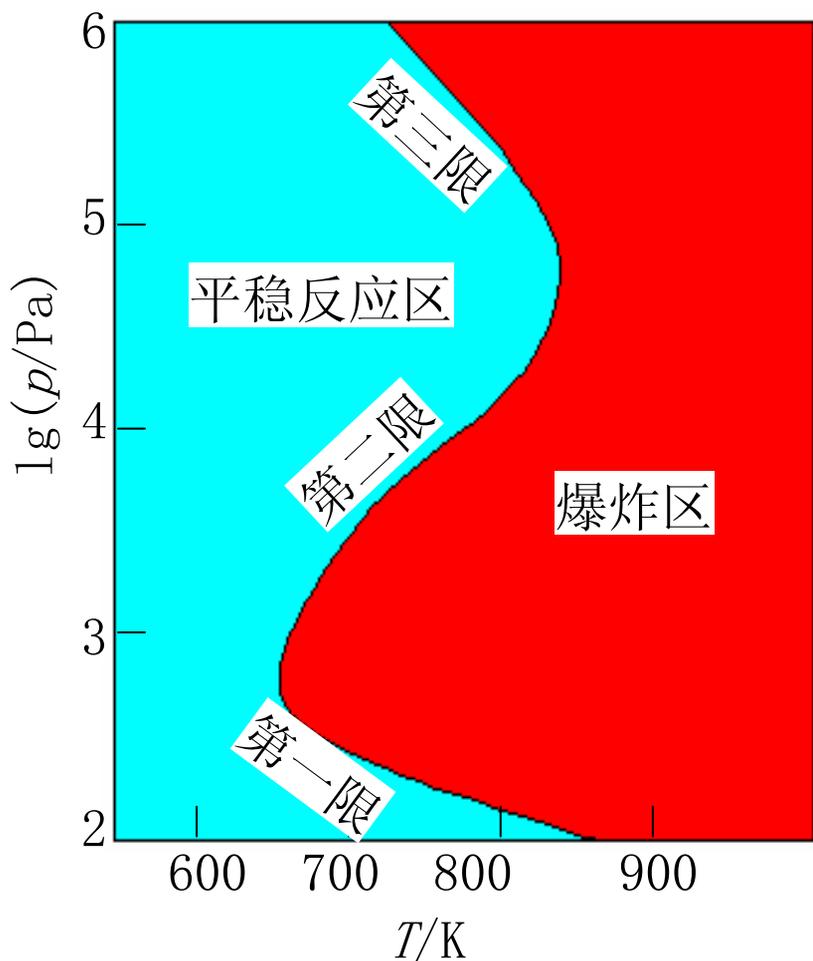
H₂和O₂发生支链反应时，其反应机理为：



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HO₂等活性物质。



按 $n(\text{H}_2): n(\text{O}_2)=2:1$ 混合时的爆炸界限



温度

低于673K时，系统在任何压力下都不爆炸，在有火花引发的情况下， H_2 和 O_2 将平稳地反应。

高于673K就有爆炸的可能，这要看产生支链和断链作用的相对大小。下面以800K时的反应情况分析。实验中可观测到有三个爆炸界限。

压力

低于第一限时反应极慢；

在第一限和第二限之间时，发生爆炸；压力高于第二限后反应又平稳进行，但速率随压力增高而增大；

达到和超过第三限后则又发生爆炸。

图8-11 H_2 与 O_2 按安2:1混合的爆炸界限

表 一些可燃气体常温常压下在空气中的爆炸界限
(用体积分数表示 ϕ_B)

可燃气体	爆炸界限 $\phi_B \times 100$	可燃气体	爆炸界限 $\phi_B \times 100$
H ₂	4~74	CO	12.5~74
NH ₃	16~27	CH ₄	5.3~14
CS ₂	1.25~14	C ₂ H ₆	3.2~12.5
C ₂ H ₄	3.0~29	C ₆ H ₆	1.4~6.7
C ₂ H ₂	2.5~80	CH ₃ OH	7.3~36
C ₂ H ₈	2.4~9.5	C ₂ H ₅ OH	4.3~19
C ₄ H ₁₀	1.9~8.4	(C ₂ H ₅) ₂ O	1.9~48
C ₅ H ₁₂	1.6~7.8	CH ₃ COOC ₂ H ₅	2.1~8.5

11.8 简单碰撞理论 (SCT)

简单碰撞理论 (Simple Collision Theory) 是计算双分子反应速率常数 k 最早的理论。该理论用分子碰撞频率的概念来解释并计算 k_0 ，但未能从理论上解决计算参量 E 的问题。

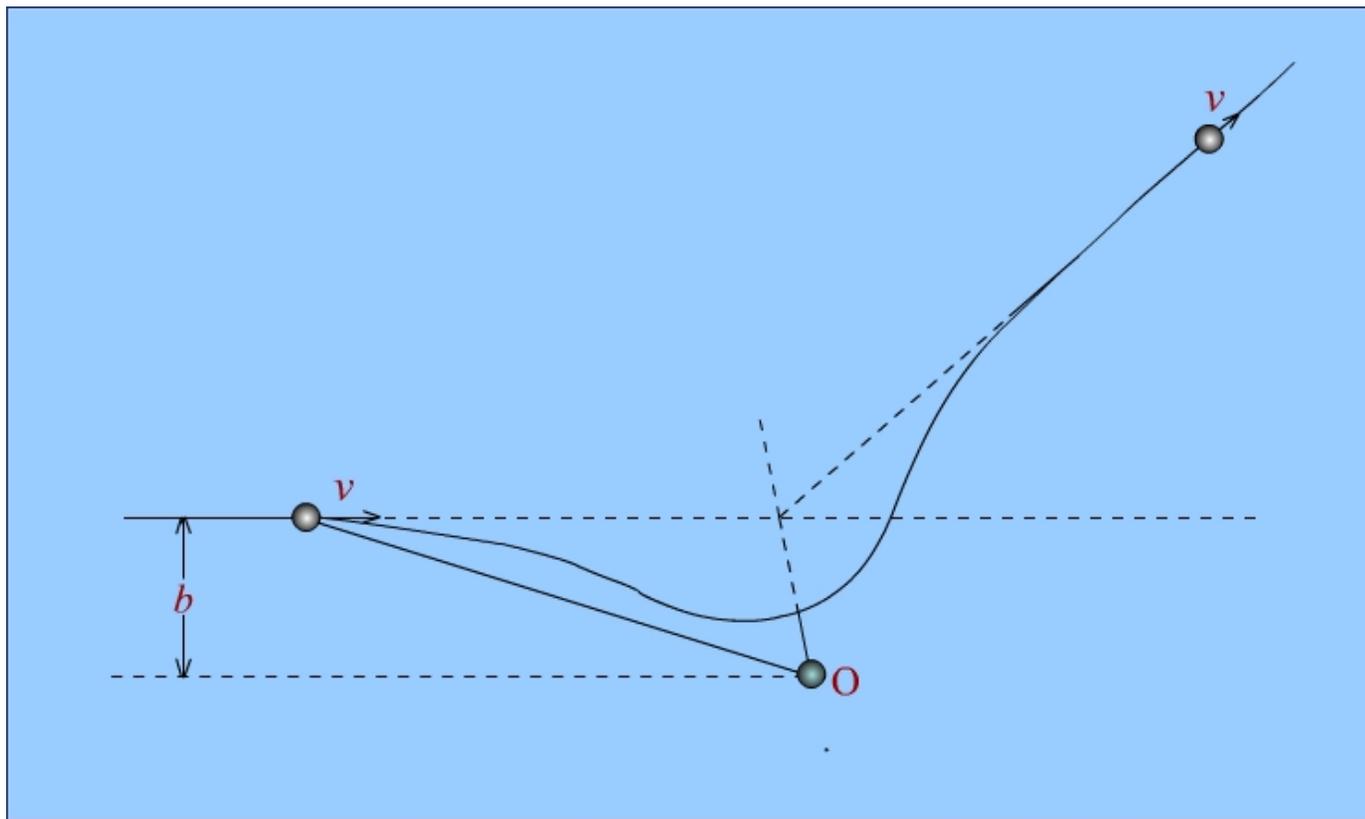
11.8.1 SCT 该理论的基本假设：

- (i) 反应物分子可看作简单的**硬球**，无内部结构和相互作用；
- (ii) 反应分子必须通过**碰撞**才可能发生反应；
- (iii) 并非所有碰撞都能发生反应，相互碰撞的两个分子——**碰撞分子对**的能量达到或超过某一定值 ε_0 ——称为**阈能**时，反应才能发生，这样的碰撞叫**活化碰撞**；
- (iv) 在反应过程中，反应分子的速率分布始终遵守**麦克斯韦—玻耳兹曼** (Maxwell-Boltzmann) 分布。

11.8.2 有效碰撞直径和碰撞截面

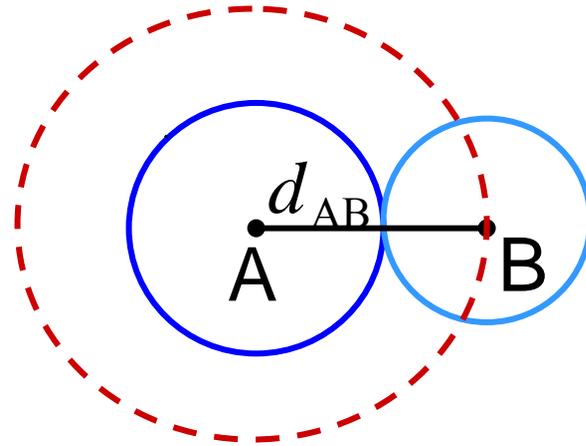
两个分子在相互的作用力下，先是互相接近，接近到一定距离，分子间的斥力随着距离的减小而很快增大，分子就改变原来的方向而相互远离，完成了一次碰撞过程。

粒子在质心体系中的碰撞轨线可用示意图表示为：



运动着的A分子和B分子，两者质心的投影落在直径为 d_{AB} 的圆截面之内，都有可能发生碰撞。

d_{AB} 称为**有效碰撞直径**，数值上等于A分子和B分子的半径之和。



分子间的碰撞和有效直径

虚线圆的面积称为**碰撞截面**（collision cross section） σ_{AB} 。

$$\sigma_{AB} = \pi d_{AB}^2$$

11.8.3 碰撞频率

将A和B分子看作硬球，根据气体分子运动论，它们以一定角度相碰。

相对速度为：

$$u_r = [u_A^2 + u_B^2]^{1/2}$$

$$u_A = \left(\frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$

$$u_B = \left(\frac{8RT}{\pi M_B}\right)^{1/2}$$

碰撞频率为：

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

或

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} c_A c_B$$

式中 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

$$\frac{N_A}{V} = c_A L$$

$$\frac{N_B}{V} = c_B L$$

当体系中只有一种A分子，两个A分子互碰的相对速度为：

$$u_r = \left(2 \times \frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$

每次碰撞需要两个A分子，为防止重复计算，在碰撞频率中除以2，所以两个A分子互碰频率为：

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{AA}^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$

$$= 2\pi d_{AA}^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 \left(\frac{RT}{\pi M_A}\right)^{1/2}$$

或

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \left(\frac{RT}{\pi M_A}\right)^{\frac{1}{2}} c_A^2$$

设A和B为没有结构的硬球分子，质量分别为 m_A 和 m_B ，折合质量为 μ ，运动速度分别为 u_A 和 u_B ，总的动能为

$$E = \frac{1}{2} m_A u_A^2 + \frac{1}{2} m_B u_B^2$$

将总的动能表示为质心整体运动的动能 ε_g 和分子相对运动的动能 ε_r ，

$$E = \varepsilon_g + \varepsilon_r = \frac{1}{2} (m_A + m_B) u_g^2 + \frac{1}{2} \mu u_r^2$$

两个分子在空间整体运动的动能 ε_g 对化学反应没有贡献，而**相对动能 ε_r** 可以衡量两个分子相互趋近时能量的大小，有可能发生**化学反应**。

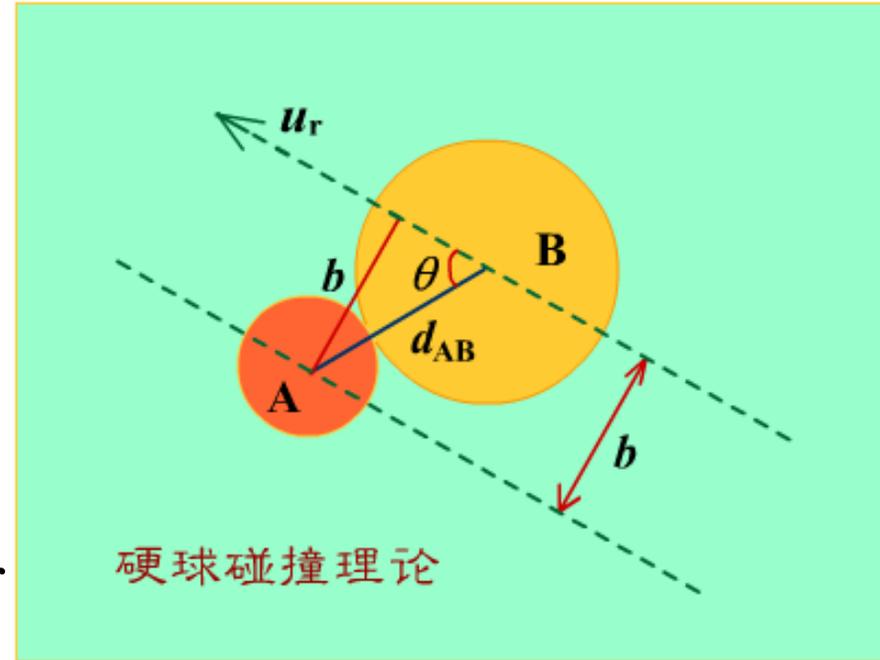
11.8.4 碰撞参数 (impact parameter)

碰撞参数用来描述粒子碰撞激烈的程度，通常用字母 **b** 表示。

在硬球碰撞示意图上，A和B两个球的连心线 d_{AB} 等于两个球的半径之和，它与相对速度 u_r 之间的夹角为 θ 。

通过A球质心，画平行于 u_r 的平行线，两平行线间的距离就是碰撞参数 b 。数值上： $b = d_{AB} \cdot \sin \theta$ $b_{\max} = d_{AB}$

b 值越小，碰撞越激烈。 $b = 0$ 迎头碰撞，最激烈。



11.8.5 有效碰撞分数

分子互碰并不是每次都发生反应，只有相对平动能在连心线上的分量**大于阈能**的碰撞才是有效的，所以绝大部分的碰撞是无效的。

要在碰撞频率项上乘以有效碰撞分数 q 。

$$q = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$$

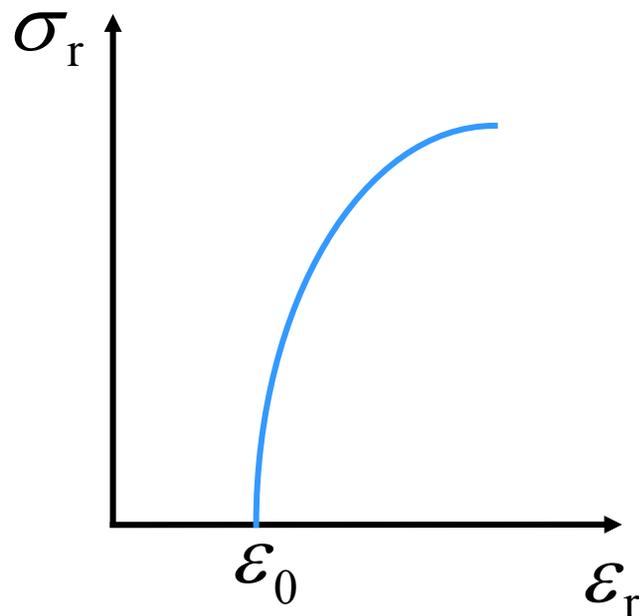
11.8.6 反应截面 (cross section of reaction)

反应截面 σ_r 的定义式为:

$$\sigma_r = \pi b_r^2 = \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_r}\right)$$

式中 b_r 是碰撞参数临界值，只有碰撞参数小于 b_r 的碰撞才是有效的。

ε_0 为反应阈能，从图上可以看出，反应截面是相对平动能的函数，相对平动能至少大于阈能，才有反应的可能性，相对平动能越大，反应截面也越大。



11.8.7 反应阈能(threshold energy of reaction)

反应阈能又称为反应临界能。两个分子相撞，**相对动能在连心线上的分量**必须大于一个临界值 E_c ，这种碰撞才有可能引发化学反应，这临界值 E_c 称为**反应阈能**。

E_0 值与温度无关，实验尚无法测定，而是从实验活化能 E_a 计算。

$$E_0 = E_a - \frac{1}{2} RT$$

11.8.8 碰撞理论计算速率系数的公式



$$-\frac{dC_A}{dt} = Z_{AB} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \pi d_{AB}^2 L^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} c_A c_B e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

同理，得：

$$2A \longrightarrow P \quad k = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d_{AA}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

11.8.9 反应阈能与实验活化能的关系

$$k = \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad \frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{E_0}{RT^2} + \frac{1}{2T}$$

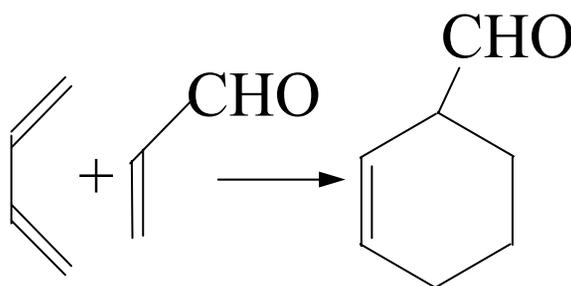
实验活化能的定义：

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln \{k\}}{dT} \quad E_a = E_0 + \frac{1}{2} RT$$

总结： 阈能 E_0 与温度无关，但无法测定，要从实验活化能 E_a 计算。在温度不太高时，

$$E_a \approx E_0$$

表11-2 碰撞理论计算值与实验值的比较

反 应	$\frac{T}{K}$	$\frac{E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	k_0		$P = \frac{k_0(\text{理论})}{k_0(\text{实验})}$
			$10^{11} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
			实验值	理论值	
$\text{K} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	600	0	10	2.1	4.8
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	300	0	0.24	1.1	0.22
$2\text{NOCl} \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	470	102	0.094	0.59	0.16
	500	83	1.5×10^{-5}	3.0	5×10^{-6}
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	800	180	1.24×10^{-5}	7.3	1.7×10^{-6}

11.8.10 概率因子 (probability factor)

由于简单碰撞理论所采用的模型过于简单，没有考虑分子的结构与性质，所以用概率因子来校正理论计算值与实验值的偏差。

$$P = k(\text{实验}) / k(\text{理论})$$

概率因子又称为空间因子或方位因子。

$$k = P \pi d_{AB}^2 L \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

理论计算值与实验值发生偏差的原因主要有：

(1)从理论计算认为分子已被活化，但由于有的分子只有在某一方向相撞才有效；

(2)有的分子从相撞到反应中间有一个能量传递过程，若这时又与另外的分子相撞而失去能量，则反应仍不会发生；

(3)有的分子在能引发反应的化学键附近有较大的原子团，由于位阻效应，减少了这个键与其它分子相撞的机会等等。

11.8.11 碰撞理论的优缺点

优点： 碰撞理论为我们描述了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像，在反应速率理论的发展中起了很大作用。

对阿仑尼乌斯公式中的指数项、指前因子和阈能都提出了较明确的物理意义，认为指数项相当于有效碰撞分数，指前因子 A 相当于碰撞频率。

它解释了一部分实验事实，理论所计算的速率系数 k 值与较简单的反应的实验值相符。

缺点： 但模型过于简单，所以要引入概率因子，且概率因子的值很难具体计算。阈能还必须从实验活化能求得，所以碰撞理论还是半经验的。

11.9 活化络合物理论(ACT)

活化络合物理论 (*activated complex theory*) 又称为过渡态理论 (*transition state theory*) 是1935年由艾林 (Eyring) 和波兰尼 (Polanyi) 等人在统计热力学和量子力学的基础上提出来的。

他们认为由反应物分子变成生成物分子, 中间一定要经过一个过渡态, 而形成这个过渡态必须吸取一定的活化能, 这个过渡态就称为活化络合物。

用该理论, 只要知道分子的振动频率、质量、核间距等基本物性, 就能计算反应的速率系数, 所以又称为绝对反应速率理论 (*absolute rate theory*)。

11.9.1 双原子分子的莫尔斯势能曲线

该理论认为反应物分子间相互作用的势能是分子间相对位置的函数。

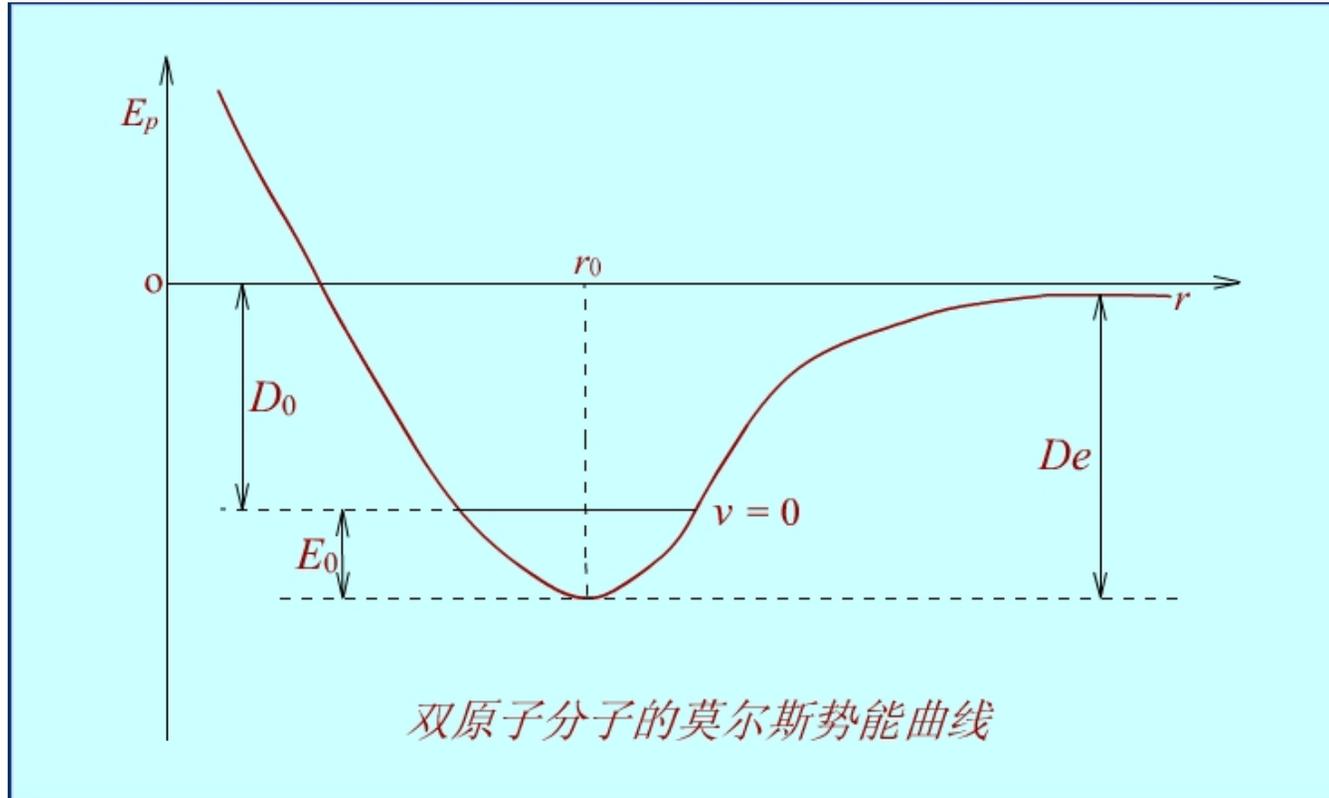
莫尔斯 (Morse) 公式是对双原子分子最常用的计算势能 E_p 的经验公式:

$$E_p(r) = D_e [\exp\{-2a(r - r_0)\} - 2 \exp\{-a(r - r_0)\}]$$

式中 r_0 是分子中双原子分子间的平衡核间距, D_e 是势能曲线的井深, a 为与分子结构有关的常数.

当 $r > r_0$ 时,有引力,即化学键

当 $r < r_0$ 时,有斥力。



$v = 0$ 时的能级为振动基态能级, E_0 为零点能。

D_0 为把基态分子离解为孤立原子所需的能量, 它的值可从光谱数据得到。

11.9.2 三原子分子的核间距

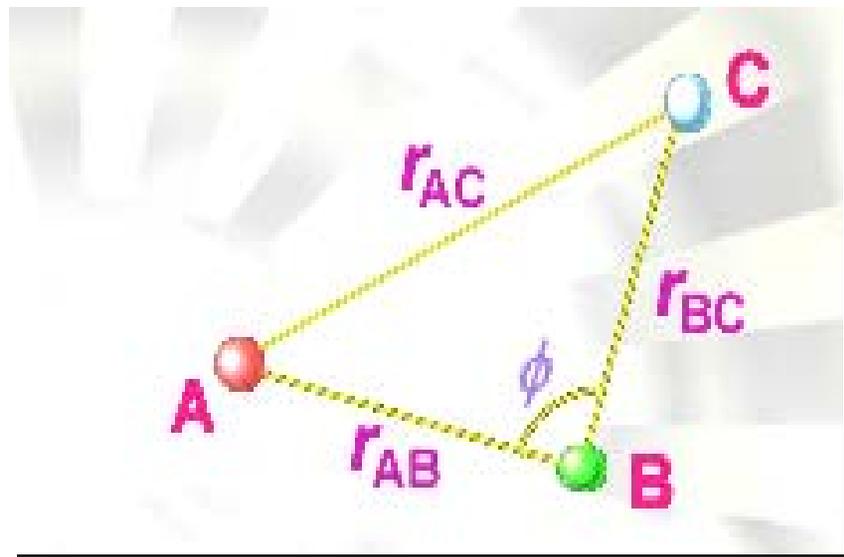
以三原子反应为例:



当A原子与双原子分子BC反应时首先形成三原子分子的活化络合物, 该络合物的势能是3个内坐标的函数:

$$E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA}) \text{ 或 } E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC}, \angle_{ABC})$$

这要用四维图表示, 现在令 $\angle ABC = 180^\circ$, 即A与BC发生共线碰撞, 活化络合物为**线型分子**, 则 $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$, 就可用三维图表示。



11.9.3 势能面

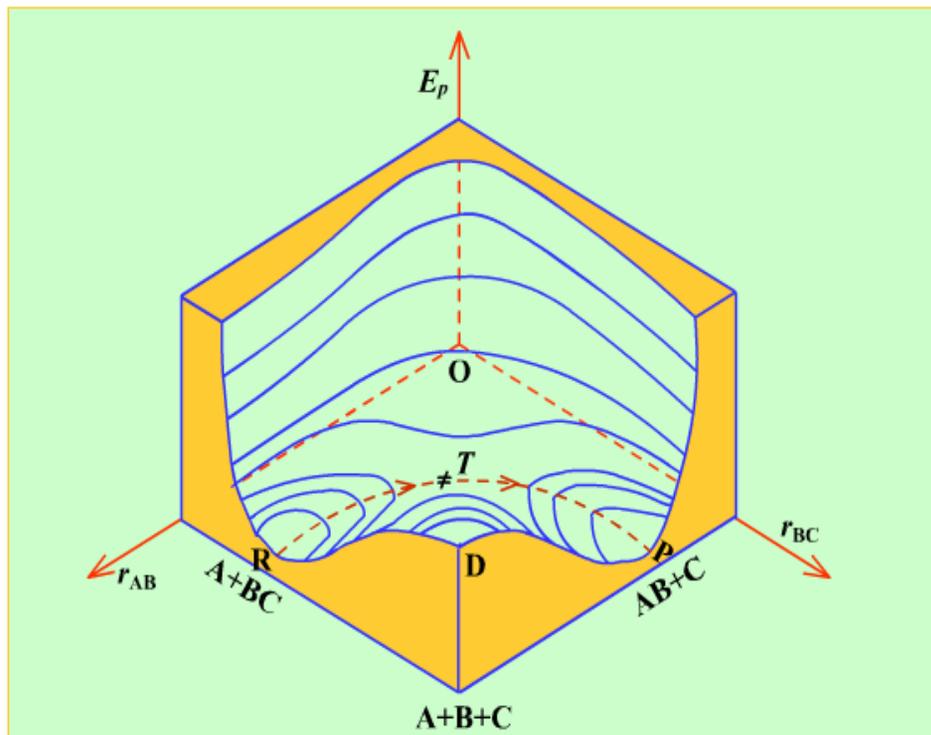
对于反应:



令 $\angle ABC = 180^\circ$, $E_P = E_P(r_{AB}, r_{BC})$ 。

随着核间距 r_{AB} 和 r_{BC} 的变化, 势能也随之改变。

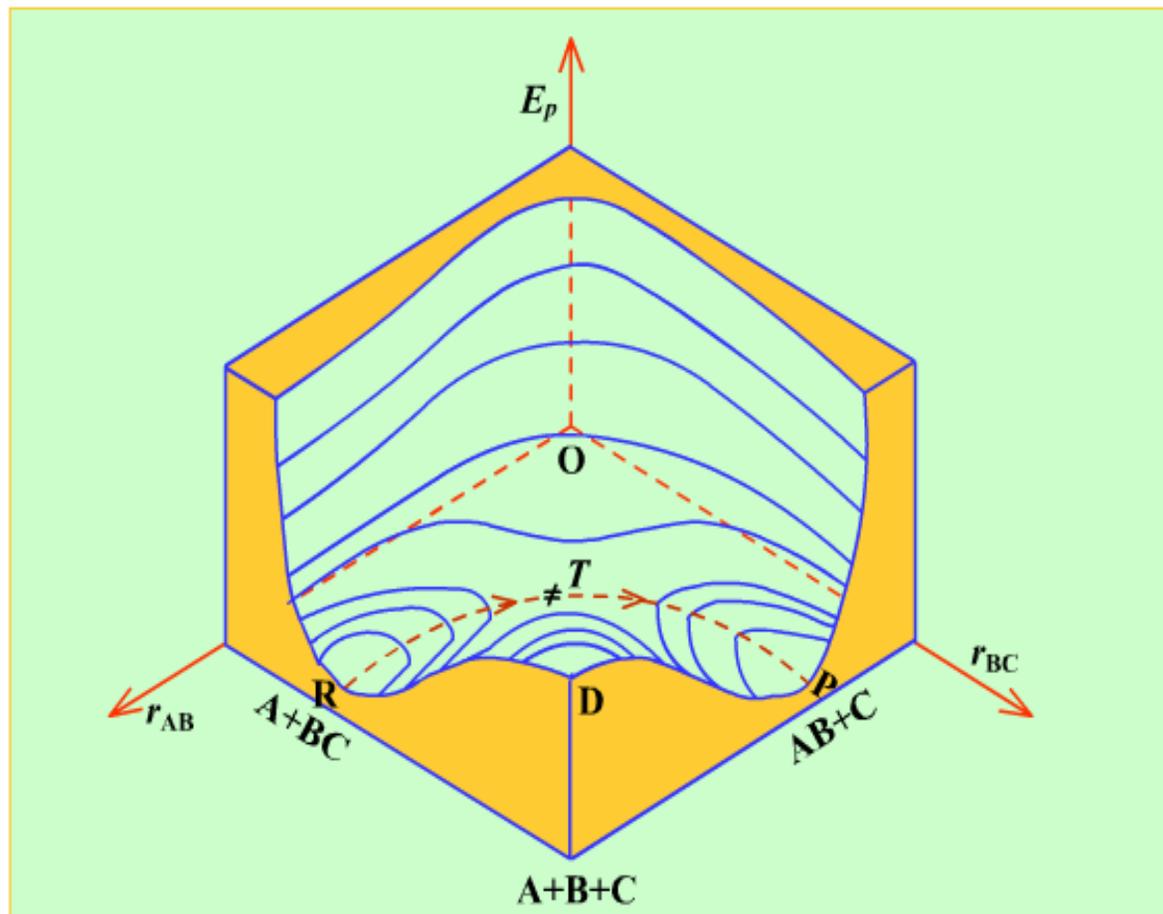
这些不同点在空间构成高低不平的曲面, 称为**势能面**。



图中R点是反应物BC分子的基态,随着A原子的靠近,势能沿着RT线升高,到达T点形成活化络合物。

随着C原子的离去,势能沿着TP线下降,到P点是生成物AB分子的稳态。

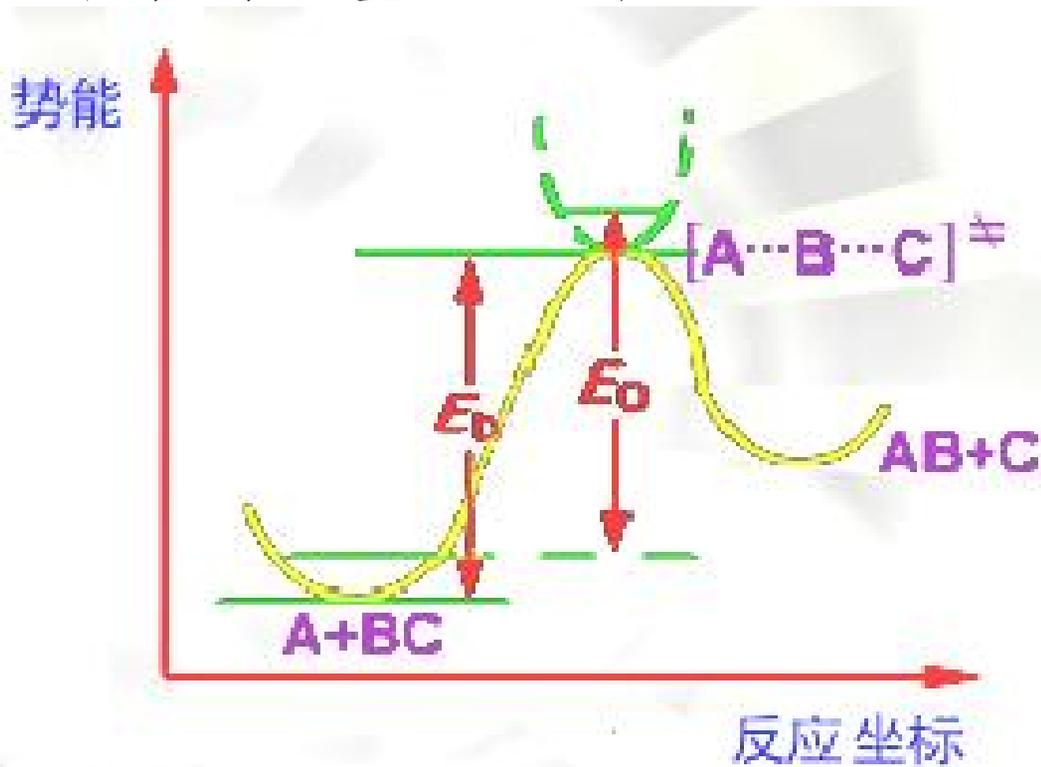
D点是完全离解为A,B,C原子时的势能; OE_p 一侧,是原子间的相斥能,也很高。



11.9.4 反应坐标(reaction coordinate)

反应坐标是一个连续变化的参数，其每一个值都对应于沿反应体系中各原子的相对位置。如在势能面上，反应沿着RT→TP的虚线进行，反应进程不同，各原子间相对位置也不同，体系的能量也不同。

如以势能为纵坐标，反应坐标为横坐标，画出的图可以表示反应过程中体系势能的变化，这是一条**能量最低的途径**。

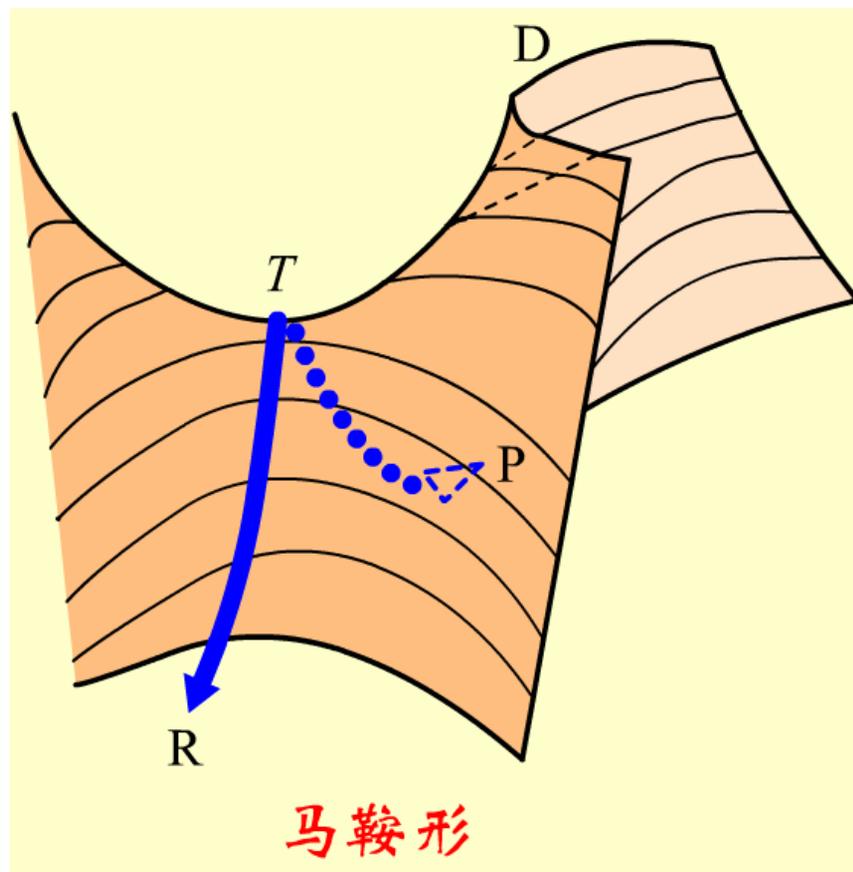


11.9.5 马鞍点(saddle point)

在势能面上，活化络合物所处的位置T点称为**马鞍点**。

该点的势能与反应物和生成物所处的稳定态能量R点和P点相比是**最高点**，但与坐标原点一侧和D点的势能相比又是**最低点**。

如把势能面比作马鞍的话，则马鞍点处在马鞍的中心。从反应物到生成物必须越过一个**能垒**。

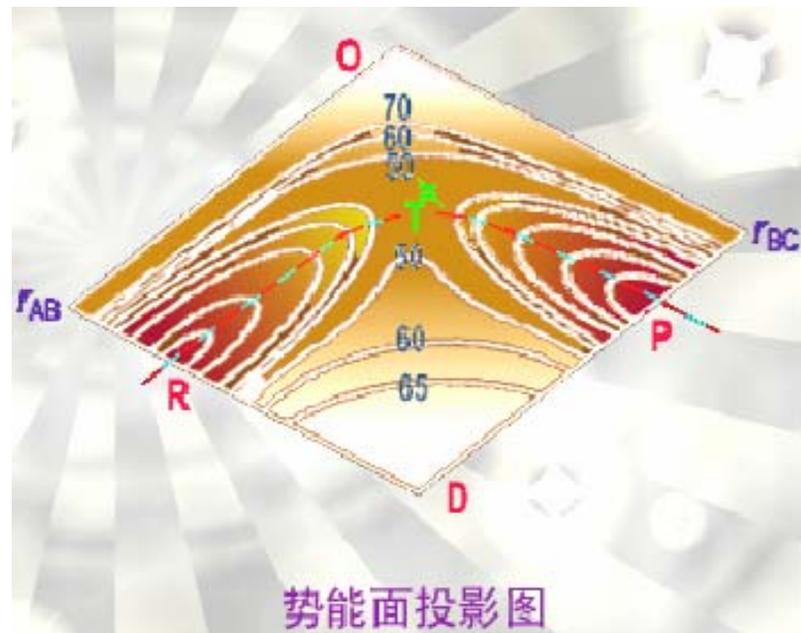


11.9.6 势能面投影图

将三维势能面投影到平面上，就得到势能面的投影图。

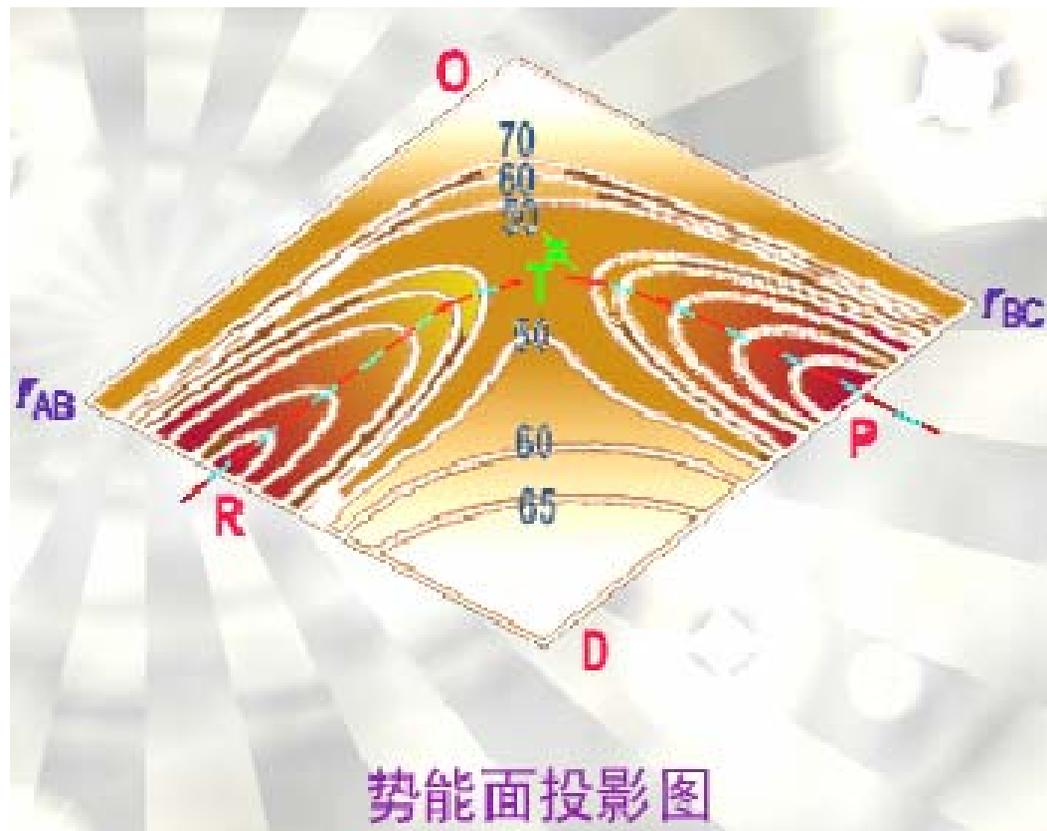
图中曲线是相同势能的投影，称为**等势能线**，线上数字表示等势能线的相对值。

等势能线的密集度表示势能变化的陡度。



靠坐标原点(O点)一方，随着原子核间距变小，势能急剧升高，是一个陡峭的势能峰。

在D点方向，随着 r_{AB} 和 r_{BC} 的增大，势能逐渐升高，这平缓上升的能量高原的顶端是三个孤立原子的势能，即D点。

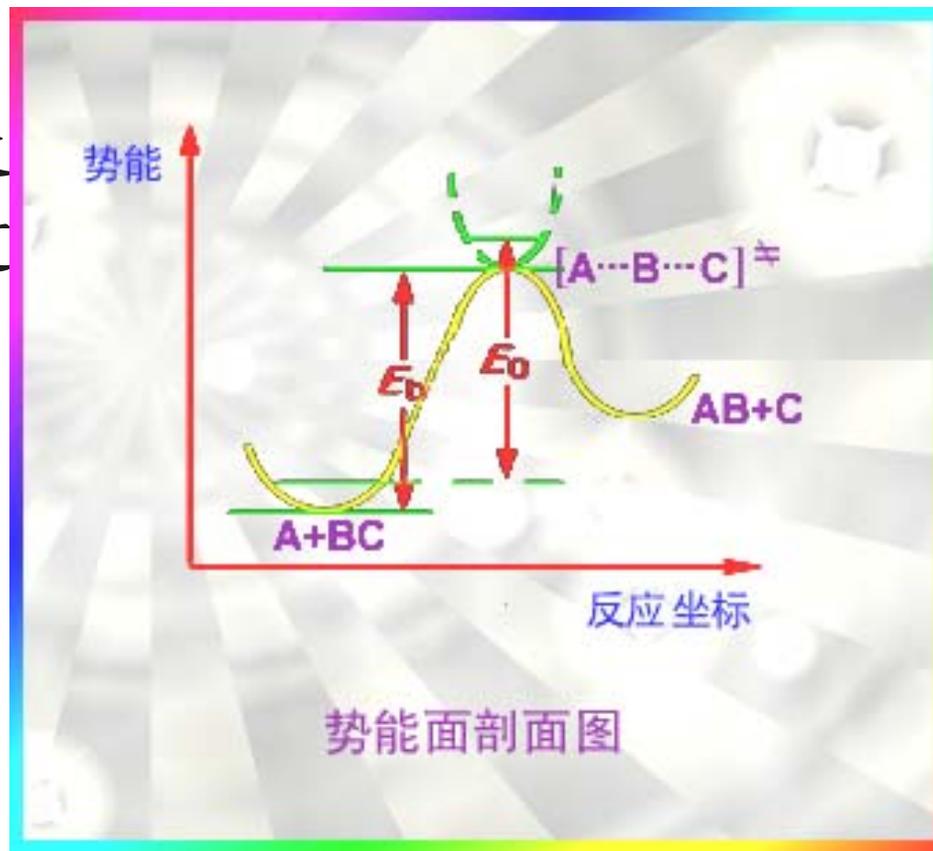


反应物R经过马鞍点T到生成物P，走的是一条能量最低通道。

沿势能面上R-T-P虚线剖面图，把R-T-P曲线作横坐标，这就是反应坐标。以势能作纵坐标，标出反应进程中每一点的势能，就得到势能面的剖面图。

从剖面图可以看出：从反应物A+BC到生成物走的是能量最低通道，但必须越过**势能垒** E_b 。

E_b 是活化络合物与反应物最低势能之差， E_0 是两者零点能之间的差值。



这个势能垒的存在说明了实验活化能的实质。

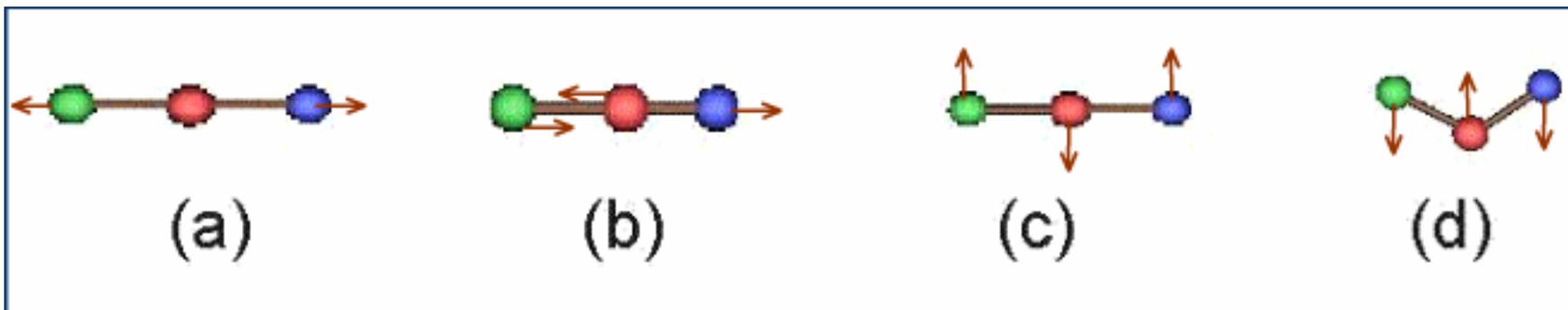
11.9.7 三原子体系振动方式

线性三原子体系有三个平动和两个转动自由度，所以有四个振动自由度：

(a) 为**对称伸缩振动**， r_{AB} 与 r_{BC} 相等；

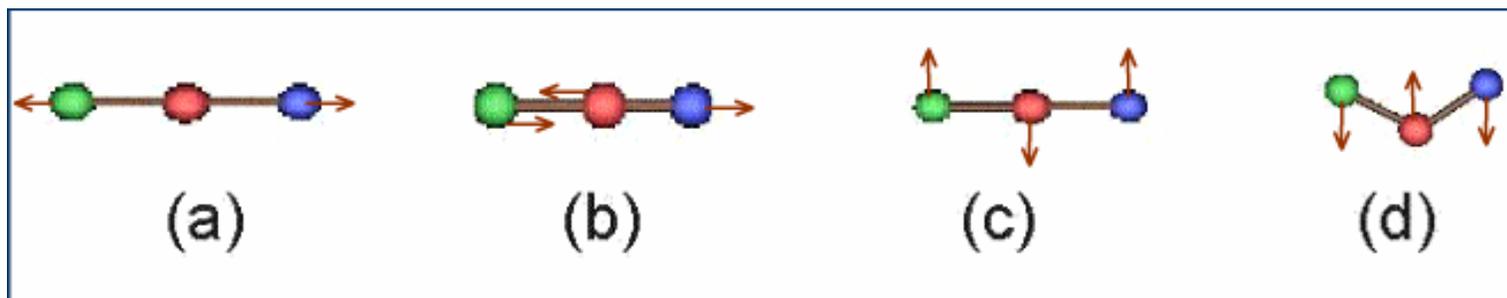
(b) 为**不对称伸缩振动**， r_{AB} 与 r_{BC} 不等；

(c) 和 (d) 为弯曲振动，分别发生在相互垂直的两个平面内，但能量相同。



对于稳定分子，这四种振动方式都不会使分子破坏。
但对于过渡态分子，不对称伸缩振动没有回收力，会导致它越过势垒分解为产物分子。

所以这种不对称伸缩振动每振一次，就使过渡态分子分解，这个振动频率就是过渡态的分解速率系数。

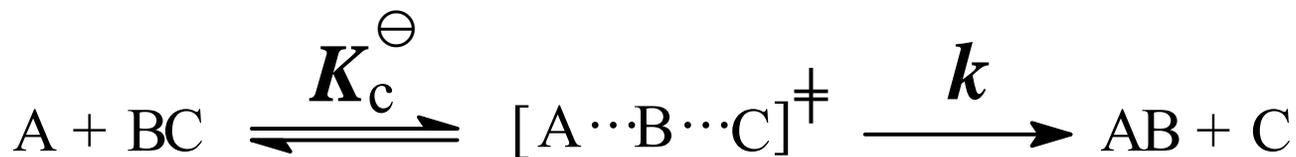


11.9.8 统计热力学方法计算速率系数

过渡态理论假设：

1. 反应物与活化络合物能按达成**热力学平衡**的方式处理；
2. 活化络合物向产物的转化是反应的**速控步**。

以三原子反应为例，设 ν_{\neq} 是导致络合物分解的不对称伸缩振动的频率，其数值很小（可假定 $h\nu_{\neq} \ll k_{\text{B}}T$ ）。



将 $[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$ 记作为 X^\ddagger

$$K_c^\ominus = \frac{c_X/c^\ominus}{(c_A/c^\ominus)(c_{BC}/c^\ominus)} \quad c_X = K_c^\ominus (c^\ominus)^{-1} c_A c_{BC}$$

$$v = \nu_\ddagger c_X = \nu_\ddagger K_c^\ominus (c^\ominus)^{-1} c_A c_{BC}$$

对于理想气体反应：

$$K^\ominus = K_c^\ominus \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B}$$

$$v = \nu_\ddagger K^\ominus \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) c_A c_{BC}$$

$$v = k c_A c_{BC}$$

$$k = \nu_\ddagger K^\ominus \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)$$

$$K^{\ominus} = \left[\prod_{\text{B}} (q_{\text{B}}^{0'})^{\nu_{\text{B}}} \right] \left(\frac{k_{\text{B}}T}{p^{\ominus}} \right)^{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{r}}\varepsilon_0}{k_{\text{B}}T}} \quad k = \nu_{\neq} K^{\ominus} \left(\frac{RT}{p^{\ominus}} \right)$$

$$k = \nu_{\neq} \left[\prod_{\text{B}} (q_{\text{B}}^{0'})^{\nu_{\text{B}}} \right] L e^{-\frac{\Delta_{\text{r}}\varepsilon_0^{\neq}}{k_{\text{B}}T}} \quad k = \nu_{\neq} \frac{q_{\text{X}}^{0'}}{q_{\text{A}}^{0'} q_{\text{BC}}^{0'}} L e^{-\frac{E_0^{\neq}}{RT}}$$

从 $q_{\text{X}}^{0'}$ 中分出不对称伸缩振动的配分函数

$$q_{\text{X}}^{0'} = q_{\neq}^{0'} q_{\text{v}}^0 = q_{\neq}^{0'} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_{\neq}}{k_{\text{B}}T}}} \approx q_{\neq}^{0'} \frac{k_{\text{B}}T}{h\nu_{\neq}} \quad \text{其中: } h\nu_{\neq} \ll k_{\text{B}}T$$

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{q_{\neq}^{0'}}{q_{\text{A}}^{0'} q_{\text{BC}}^{0'}} L e^{-\frac{E_0^{\neq}}{RT}}$$

11.9.9 热力学方法计算速率系数

$$v = \nu_{\neq} c_X = \nu_{\neq} K_c^{\ominus} (c^{\ominus})^{-1} c_A c_{BC}$$

分出不对称伸缩振动的配分函数

$$v = \frac{k_B T}{h} K_c^{\neq \ominus} (c^{\ominus})^{-1} c_A c_{BC} \quad k = \frac{k_B T}{h c^{\ominus}} K_c^{\neq \ominus}$$

$K_c^{\neq \ominus}$ 为不对称伸缩振动的配分函数后的平衡常数

$$-RT \ln K_c^{\neq \ominus} = \Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus} = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} - T \Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}$$

$\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}$ 分别标准摩尔活化焓、标准摩尔活化熵和标准摩尔活化吉布斯函数。

$$k = \frac{k_B T}{h c^{\ominus}} e^{-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}}{RT}} = \frac{k_B T}{h c^{\ominus}} e^{-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}}{RT}} e^{\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}}$$

11.9.10 活化焓与实验活化能的关系

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{hc^{\ominus}} e^{-\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger}H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT}} e^{\frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger}S_{\text{m}}^{\ominus}}{R}} \quad \frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{r}}^{\ddagger}H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT^2} + \frac{1}{T}$$

实验活化能的定义：

$$E_{\text{a}} = RT^2 \frac{d\ln\{k\}}{dT}$$

$$E_{\text{a}} = \Delta_{\text{r}}^{\ddagger}H_{\text{m}}^{\ominus} + RT$$

11.9.11 过渡态理论的优缺点

- 优点：**
1. 形象地描绘了基元反应进展的过程；
 2. 原则上可以从原子结构的光谱数据和势能面计算宏观反应的速率常数；
 3. 对阿仑尼乌斯的指前因子作了理论说明，认为它与反应的活化熵有关；
 4. 形象地说明了反应为什么需要活化能以及反应遵循的能量最低原理。

缺点： 引进的平衡假设和速决步假设并不能符合所有的实验事实；对复杂的多原子反应，绘制势能面有困难，使理论的应用受到一定的限制。

11.10 分子反应动力学

从微观角度亦即从分子水平上来研究基元反应过程，就是研究单个分子发生反应碰撞前后反应物分子及产物分子的动态性质，称为**分子反应动力学**。

微观反应动力学的研究在微观层次上(分子水平上) 提供许多新的动力学信息。例如，

相互碰撞的反应物分子在进攻方位上对反应的成功率影响如何？

相互碰撞的反应物分子在能量形式上(平动、转动、振动能)对反应的成功率何者最为有利？

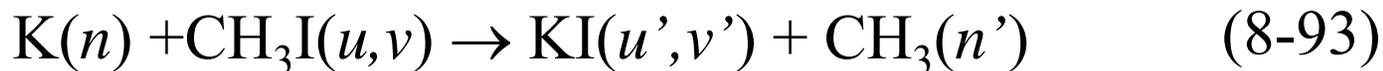
相互碰撞的反应物分子生成的中间络合物寿命如何？

反应物分子相互碰撞后形成的产物分子在各散射方向上的角分布有何规律性？

... ..

11.10.1 态—态反应

微观反应动力学借助交叉分子束的实验技术，来研究真正是分子水平上的单个分子的碰撞行为，即从具有指定能态的反应物分子出发使其发生碰撞生成某一能态的产物分子。例如



式(8-93)叫分子的**态—态反应**。

n, n' —— 表示原子或自由基的能态；

u, u' —— 碰撞分子的相对运动速率(决定分子平动能的大小)；

v, v' —— 振动量子数(决定分子的振动能级)；

$k(n, u, v)$ —— **微观反应速率系数**。

获取了各种可能的微观反应速率系数，便可运用统计方法求出宏观反应的速率系数。

11.10.2 单个反应物分子碰撞轨线的理论计算

两个碰撞气体分子反应的概率与分子的初始能态(平动、转动、振动能态)有关。

有人取一对反应物分子的初始状态，应用量子力学方法解含时薛定谔方程式，来计算这一对初始状态分子发生反应的概率，极为复杂和困难。后来用近似方法，即应用经典力学处理碰撞过程，

图8-3中带箭头的曲线即代表具有一定初始态能量分子的态—态反应的碰撞轨线。

A 、 C — 反应成功的碰撞轨线； B 、 D — 反应失败的碰撞轨线。

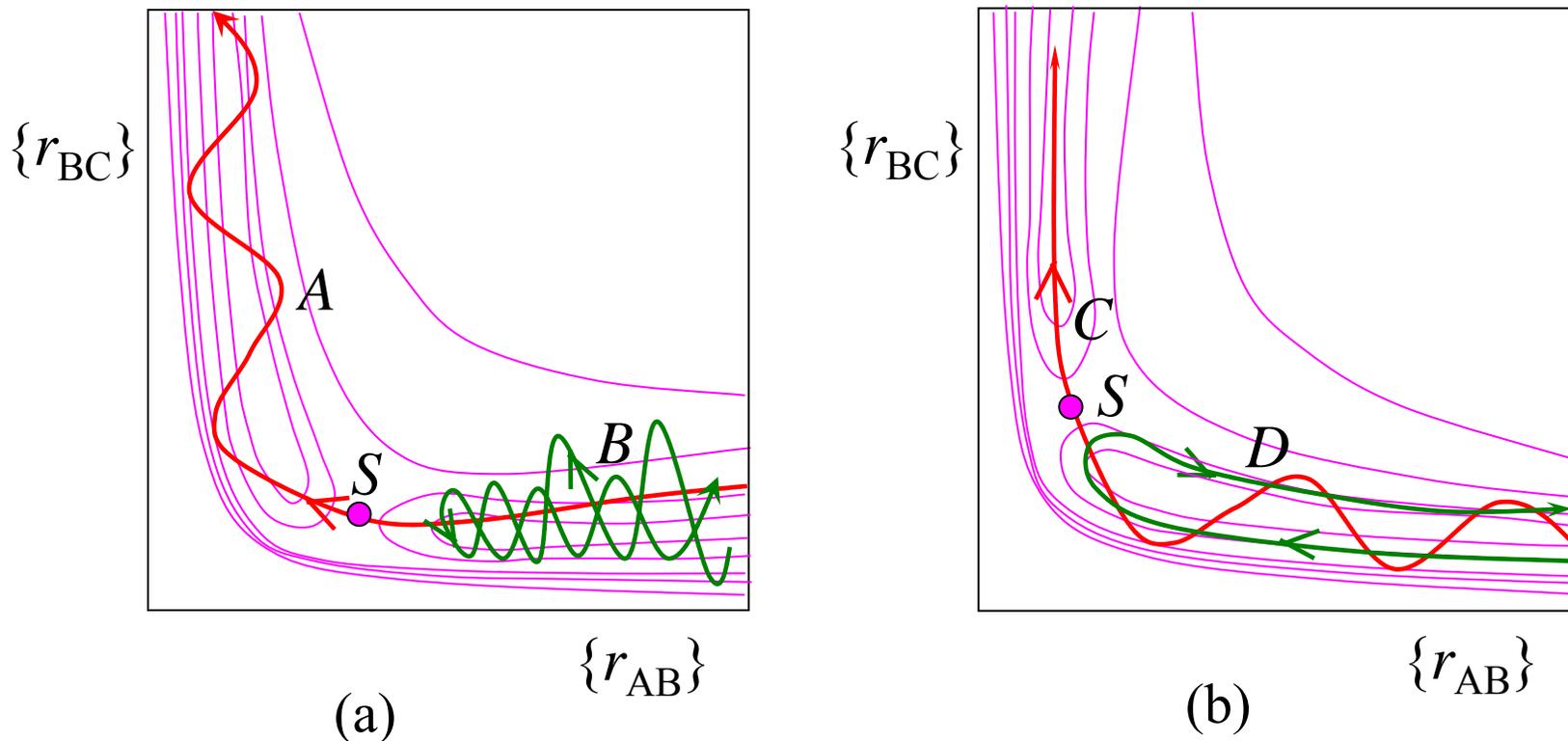


图8-3 理论计算轨线图 [鞍点 S 的出现(a)提前；(b)滞后]

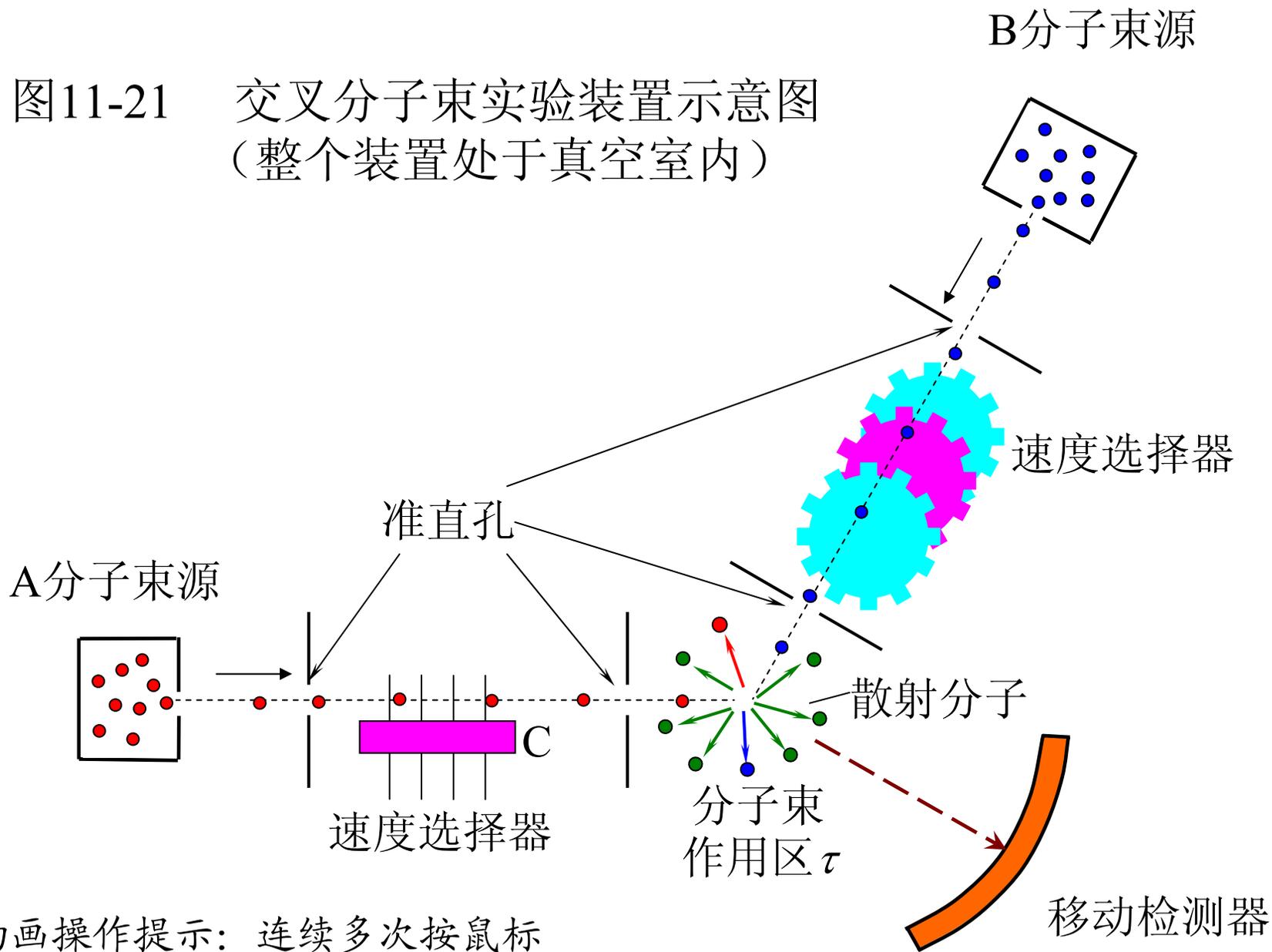
通过这种碰撞轨线的大量的计算机模拟，可计算态—态反应的反应概率，进而可预测哪些是对反应有利的条件(如初始态分子的能量形式、碰撞的方位等)，从而可用来指导如何进行微观反应动力学的实验研究。

11.10.3 交叉分子束实验技术

微观反应动力学的研究，在实验上主要是借助**交叉分子束**实验技术的开发成功才取得进展的。

分子束 — 在抽成高真空的容器中飞行的十分稀薄的一束**分子流**。由A、B两分子束源发射的两束分子束，由束源射出来的一个个分子经过准直狭孔和速度选择器形成了定向的、在进行中无碰撞的、具有指定能态的分子束，在交叉区小体积 τ 内发生交叉碰撞，反应碰撞生成的产物分子以及非反应碰撞未反应的分子以不同的角度散向各处。可用移动式检测器(如质谱仪等)测定产物的**角分布**、**速度分布**和**能量分布**等。

图11-21 交叉分子束实验装置示意图
(整个装置处于真空室内)



动画操作提示: 连续多次按鼠标

11.10.4 由交叉分子束实验得到的动力学信息

交叉分子束实验已证明：

(i) 反应若使K与CH₃I分子的I端相碰撞，较其它方向碰撞可使反应速率加大一倍。

(ii) 曾经用交叉分子束实验证明，对于**获能反应**，反应物分子的振动能可以大大加快反应速率，如反应



当HCl的振动量子数由 $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ ，KCl的产率约增大两个数量级；可是如果增加HCl及K碰撞时的相对平动能，对提高反应速率产生的效率远不如振动能高。又如， $\text{Br} + \text{HCl}(\nu) \xrightarrow{k_\nu} \text{HBr} + \text{Cl}$ 反应

当HCl的振动量子数由 $\nu = 0 \rightarrow \nu = 4$ 时，反应速率常数 k_ν 增加了约 10^{11} 倍。表明了基元反应对反应能形式的选择性。

(iii)交叉分子束实验得到的有关态—态反应的最显著的动力学信息是产物的**角分布**。相对入射原子而言，产物分子的散射方向有向前、向后(这两种叫各向异性散射)和前后对称(各向同性散射)三种类型。图8-22、8-23、8-24分别为这三种类型的角分布的示意图〔用质心坐标〕。

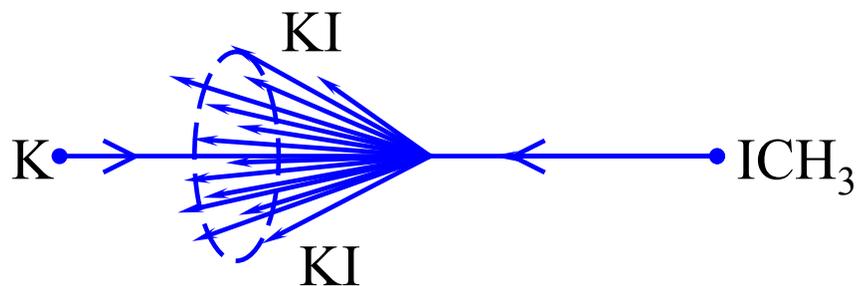
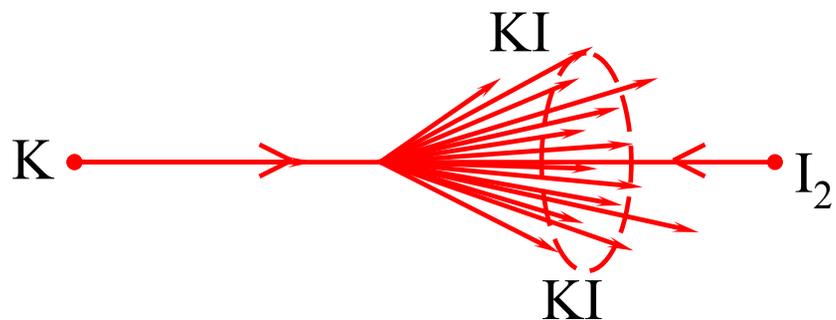


图8-22 反应 $K+I_2 \rightarrow KI + I$ 产物分子KI (向前)散射示意图

图8-23 反应 $K+CH_3I \rightarrow KI + CH_3$ 产物分子KI (向后)散射示意图

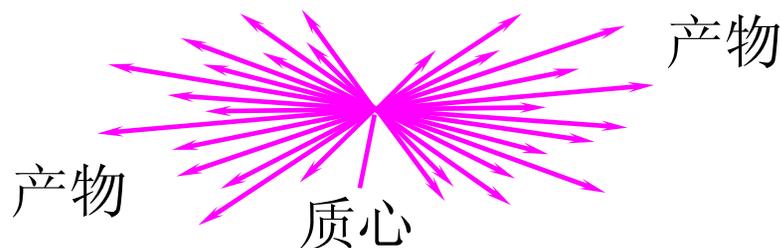


图8-24 反应 $O+Br_2 \rightarrow OBr + Br$ 产物分子(前后)散射示意图

(iV) 对各向同性的散射，两分子碰撞延续的时间 τ_c 大于分子的转动周期 τ_{rot} ($5 \times 10^{-12}\text{s}$)，即 $\tau_c > \tau_{\text{rot}}$ ；而各向异性的散射，则 $\tau_c < \tau_{\text{rot}}$ 。这表明，各向同性的散射形成了长寿命络合物；而各向异性的散射经历的是直接型反应碰撞过程。

11.11 溶液中的反应动力学

11.11.1 溶剂的笼效应和分子遭遇

溶液中的反应物分子由溶剂分子构筑起的**笼**所包围。

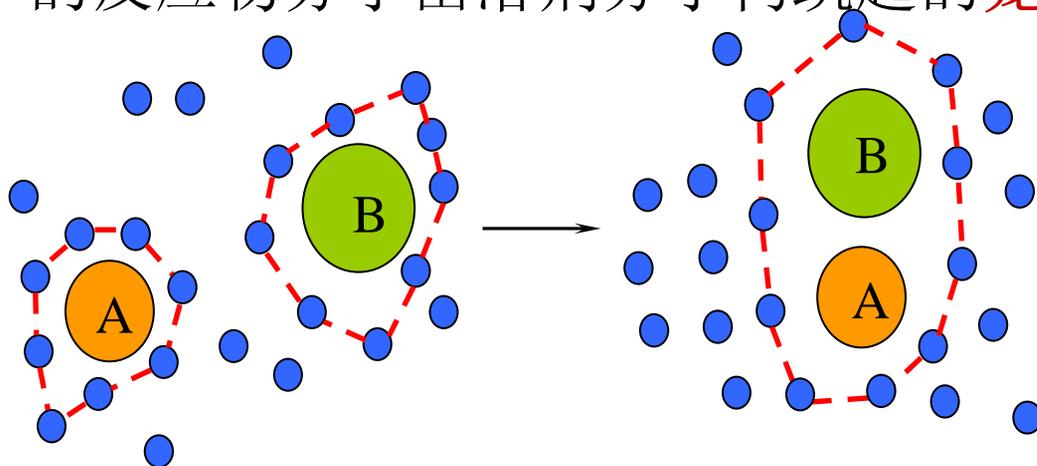
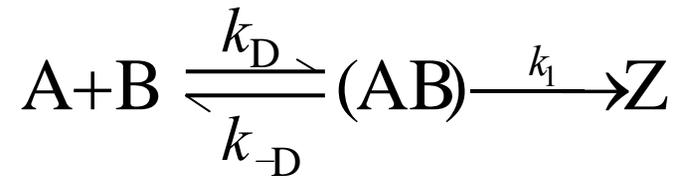


图11-34 笼效应示意图

反应物分子在笼中振动，振动频率约为 10^{13}s^{-1} ，平均停留时间约为 10^{-11}s ，即每个反应物分子与其周围溶剂分子经历 $10^{13}\text{s}^{-1} \times 10^{-11}\text{s} = 100$ 次碰撞才能挤出旧笼，但立即又陷入一个相邻的新笼之中。这称之为**笼效应**。

当处在两个不同的笼中的两个反应物分子A与B分子冲出旧笼而扩散至同一个新笼中时遭遇在一起称为**遭遇**。

11.11.2 扩散控制的反应和活化控制的反应



溶液中反应分两个步骤 { 通过扩散至同一笼中而遭遇;
遭遇分子对发生反应形成产物。

有两种极端情况:

- (i) 对 E_a 小的反应, 如原子、自由基的重合等, 反应物分子一旦遭遇就能反应, 整个反应由扩散步骤控制;
- (ii) 对 E_a 相当大的反应, 反应步骤的速率比扩散步骤慢得多, 整个反应由反应步骤控制, 叫**活化控制**。

产物Z的生成速率为 $\frac{dc_Z}{dt} = k_1 c(\text{AB})$

而分子对(AB)的浓度变化为 $\frac{dc(\text{AB})}{dt} = k_D c_A c_B - k_{-D} c(\text{AB}) - k_1 c(\text{AB})$

按稳态法处理 $\frac{dc(\text{AB})}{dt} = 0$

得 $c(\text{AB}) = \frac{k_D}{k_{-D} + k_1} c_A c_B$

$$v_Z = \frac{dc_Z}{dt} = \frac{k_1 k_D}{k_{-D} + k_1} c_A c_B$$

这是一个二级反应的速率方程 $k = \frac{k_1 k_D}{k_{-D} + k_1}$

(i) 若 $k_1 \gg k_{-D}$, 则 $k \approx k_D$, 即反应由**扩散步骤控制**;

(ii) 若 $k_1 \ll k_{-D}$, 则 $k \approx k_1 \left(\frac{k_D}{k_{-1}} \right)$, 则总反应为**活化步骤**(反应步骤)**控制**。

11.11.3 溶剂性质对反应速率的影响

(i)溶剂物理性质的影响:

产物极性>反应物极性,在极性溶剂中进行有利。

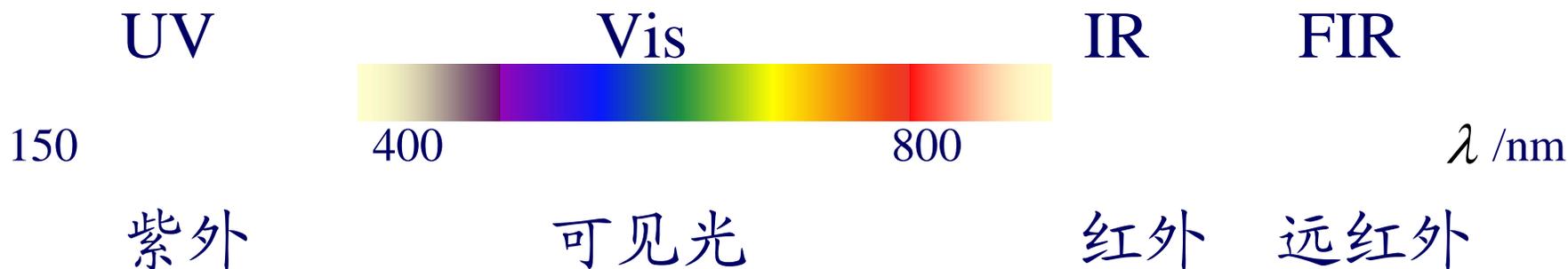
表8-3溶剂对反应 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 的 k 的影响

溶剂		$k(100)/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
己烷	极性 增强 ↓	0.00018
苯		0.0058
氯苯		0.023
硝基苯		70.1

(ii)溶剂化的影响:活化络合物溶剂化强烈,活化络合物与反应物能量差小,则 E_a 小,对反应有利。

11.12 光化学反应

11.12.1 光的波长与能量



$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$$

$$u = Lh\nu$$

一摩尔光量子能量称为一个“Einstein”。波长越短，能量越高。紫外、可见光能引发化学反应。

由于吸收光量子而引起的化学反应称为光化学反应。

11.12.2 光化学基本定律

1. 光化学第一定律（Grotthus-Draper定律）

只有被分子吸收的光才能引发光化学反应。
该定律在1818年由Grotthus和Draper提出。

2. 光化学第二定律（Einstein-Stark定律）

在初级过程中，一个被吸收的光子只活化一个分子。该定律在1908~1912年由Einstein和Stark提出。

3. Beer-Lambert定律

平行的单色光通过浓度为 c ，长度为 d 的均匀介质时，未被吸收的透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之间的关系为（ ε 为摩尔消光系数）

$$I_t = I_0 \exp(-\varepsilon dc)$$

11.12.3 量子效率(quantum efficiency)

$$\Phi' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

当 $\Phi' > 1$ ，是由于初级过程活化了一个分子，而次级过程中又使若干反应物发生反应。

如： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 的反应，1个光子引发了一个链反应，量子效率可达 10^6 。

当 $\Phi' < 1$ ，是由于初级过程被光子活化的分子，尚未来得及反应便发生了分子内或分子间的传能过程而失去活性。

11.12.4 量子产率(quantum yield)

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{生成产物分子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

由于受化学反应式中计量系数的影响，量子效率与量子产率的值有可能不等。例如，下列反应的量子效率为2，量子产率却为1。



在光化反应动力学中，用下式定义量子产率更合适：

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\nu}{I_a}$$

式中 ν 为反应速率，用实验测量， I_a 为吸收光速率，用露光计测量。

11.12.5 分子的重度(multiplicity of molecule)

分子重度 M 的定义为: $M=2S+1$

式中 S 为电子的总自旋量子数, M 则表示分子中电子的总自旋角动量在 Z 轴方向的可能值。

$M=1$ 为单重态或单线态;

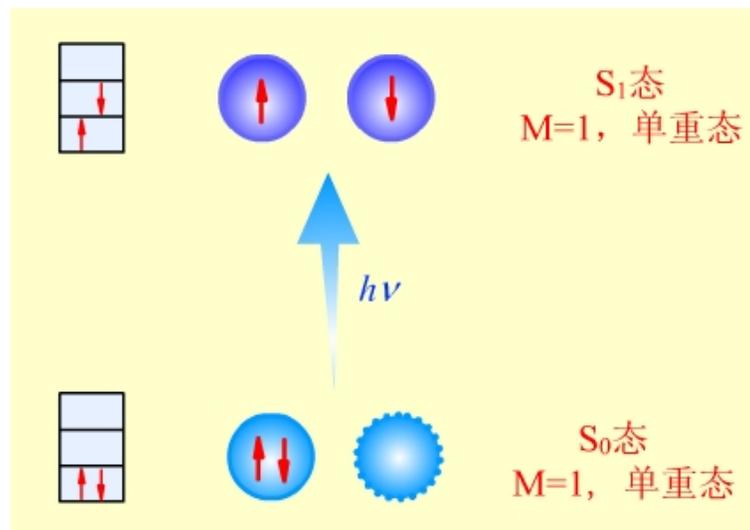
$M=3$ 为三重态或三线态。

1 单重态(singlet state)

如果分子中一对电子为自旋反平行，则 $S=0$ ， $M=1$ ，这种态被称为单重态或单线态，用 S 表示。

大多数化合物分子处于基态时电子自旋总是成对的，所以是单线态，用 S_0 表示。

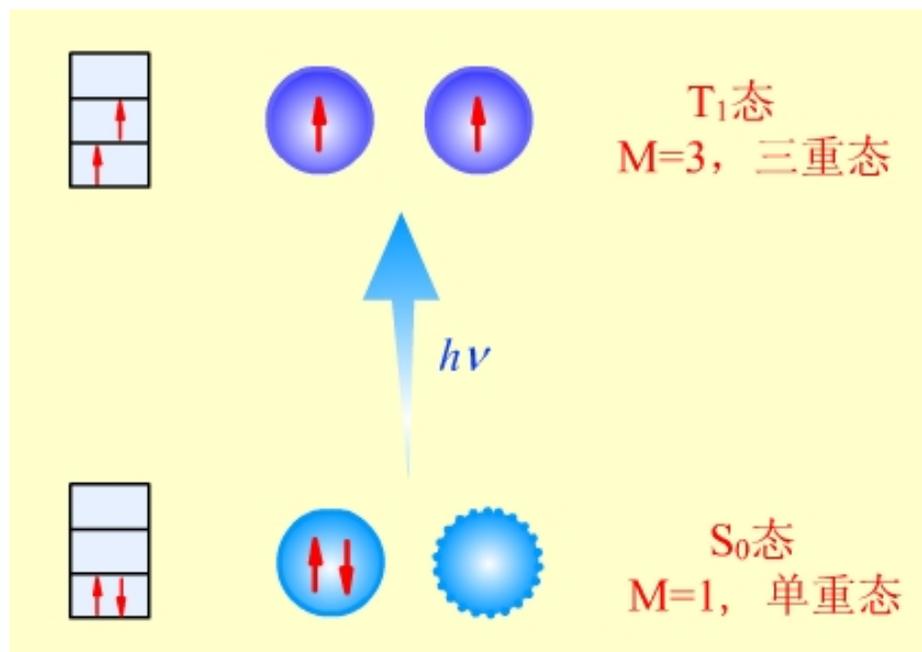
在吸收光子后，被激发到空轨道上的电子，如果仍保持自旋反平行状态，则重数未变，按其能量高低可相应表示为 S_1 态 S_2 态.....。



2 三重态(triplet state)

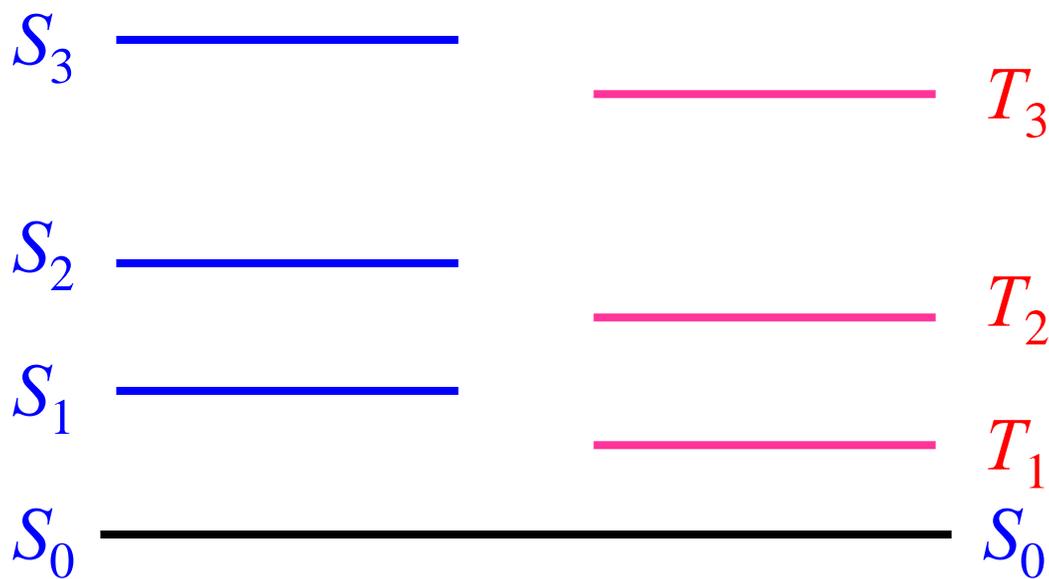
当处于 S_0 态的一对电子吸收光子受激后，产生了在两个轨道中自旋方向平行的电子，这时 $S=1$ ， $M=3$ ，这种状态称为三重态或三线态。

因为在磁场中，电子的总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同值的分量，是三度简并的状态，用 T 表示。按能量高低可表示为 T_1 ， T_2 ……激发态。



3 单重态与三重态的能级比较

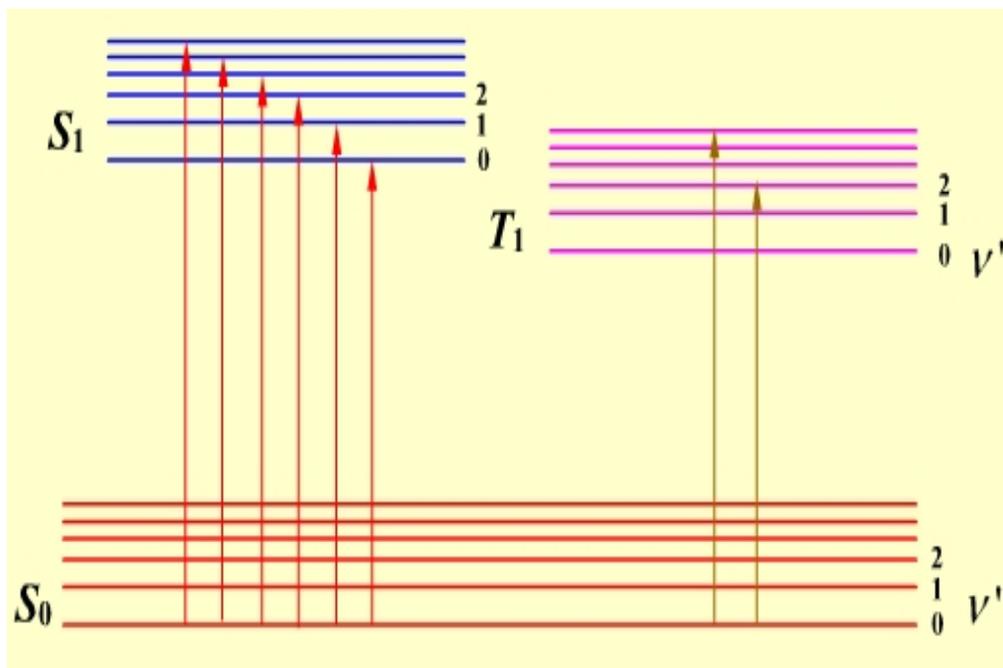
在三重态中，处于不同轨道的两个电子自旋平行，两个电子轨道在空间的交盖较少，电子的平均间距变长，因而相互排斥的作用减低，所以 T 态的能量总是低于相同激发态的 S 态能量。



4 激发到 S_1 和 T_1 态的概率

电子由 S_0 态激发到 S_1 态或 T_1 态的概率是很不相同的。

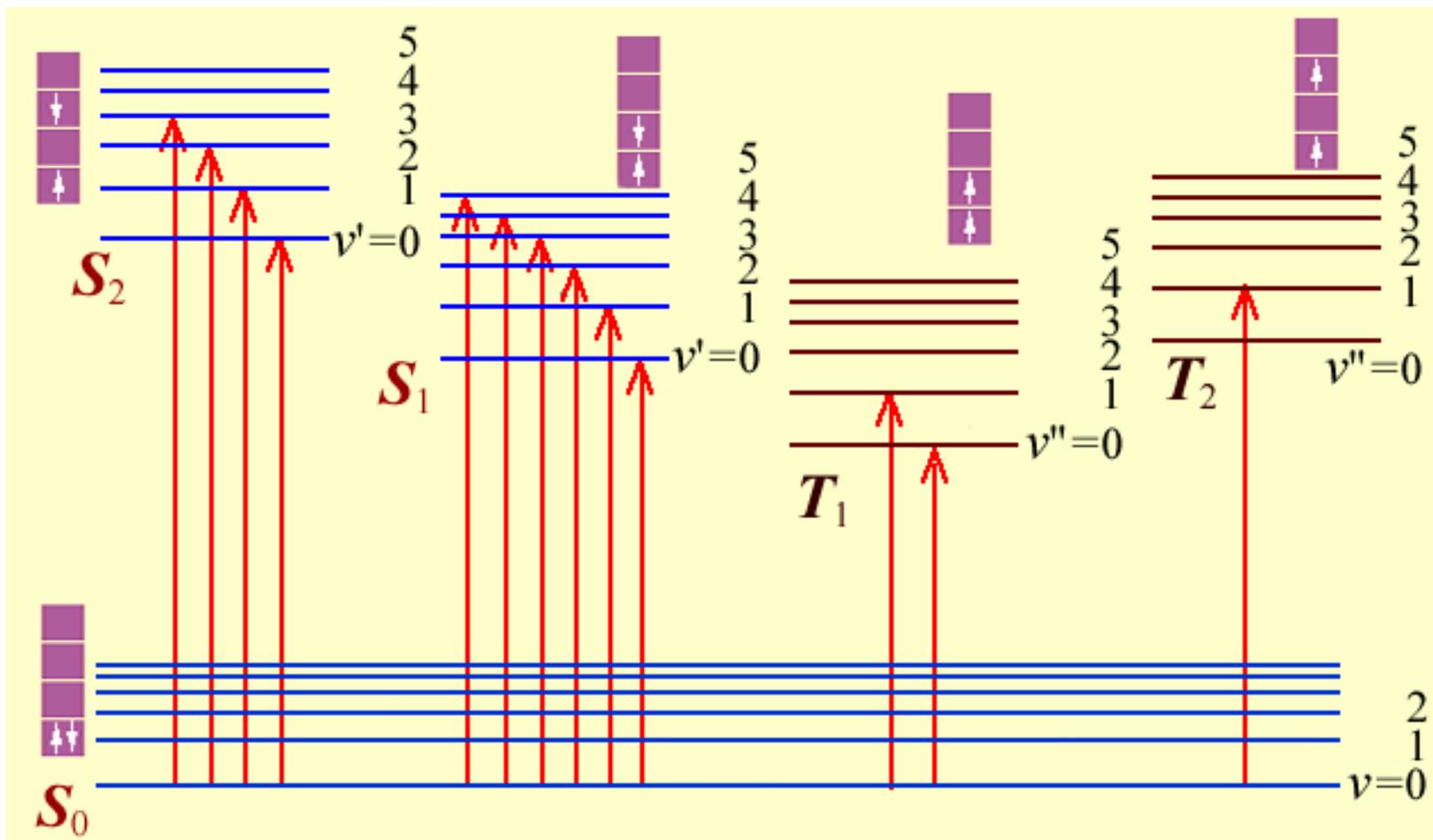
从光谱带的强弱看，从 S_0 态激发到 S_1 态是自旋允许的，因而谱带很宽；而从 S_0 态激发到 T_1 态是自旋禁阻的，一般很难发生，它的概率是 10^{-5} 数量级。



但对于顺磁物质，激发到 T_1 态的概率将明显增加。

11.12.6 雅布伦斯基(Jablonski)图

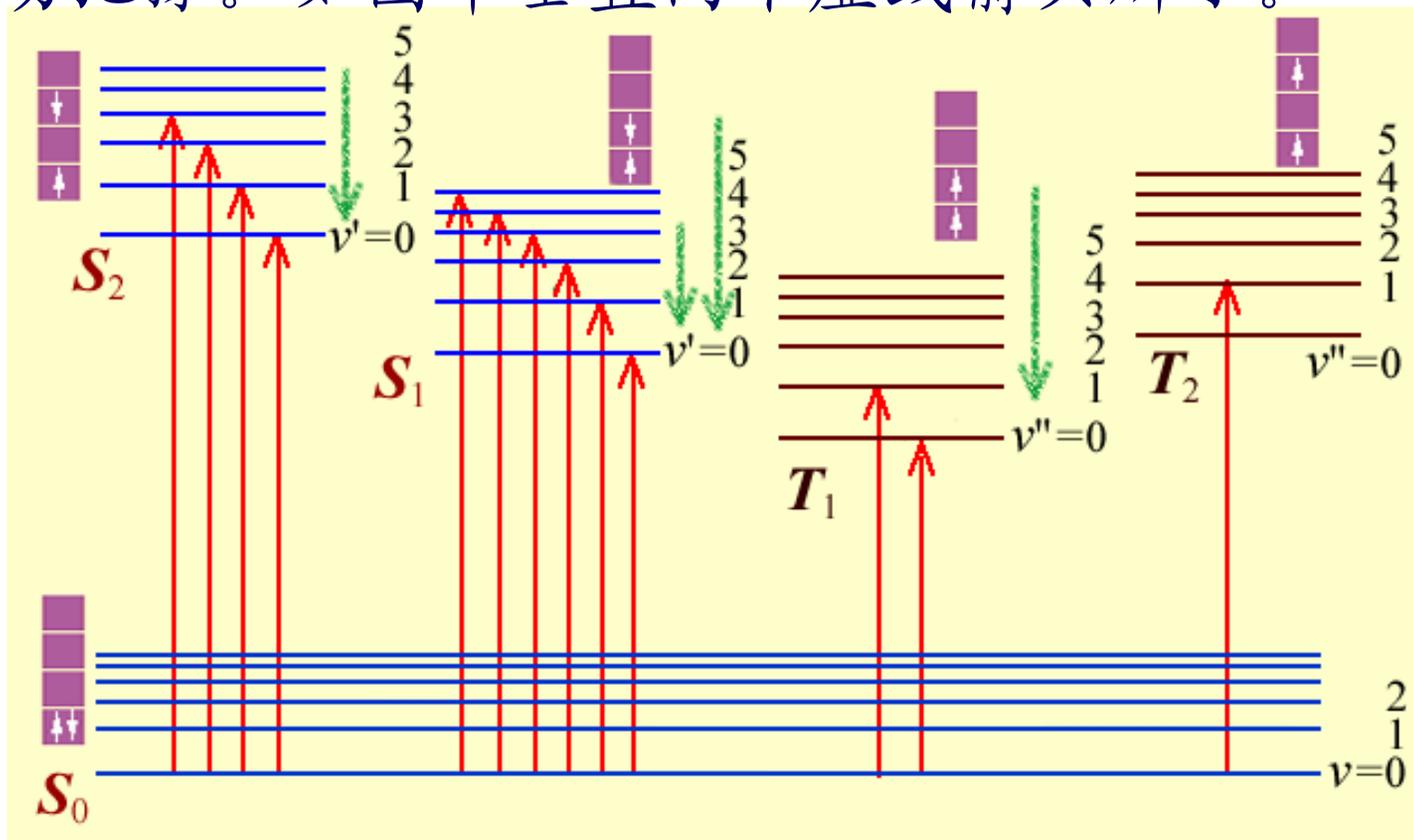
分子吸收光子后各种光物理过程可用Jablonski图表示。当分子得到能量后，可能激发到各种 S 和 T 态，到 S 态的电子多于到 T 态的电子。



激发态电子能量衰减有多种方式：

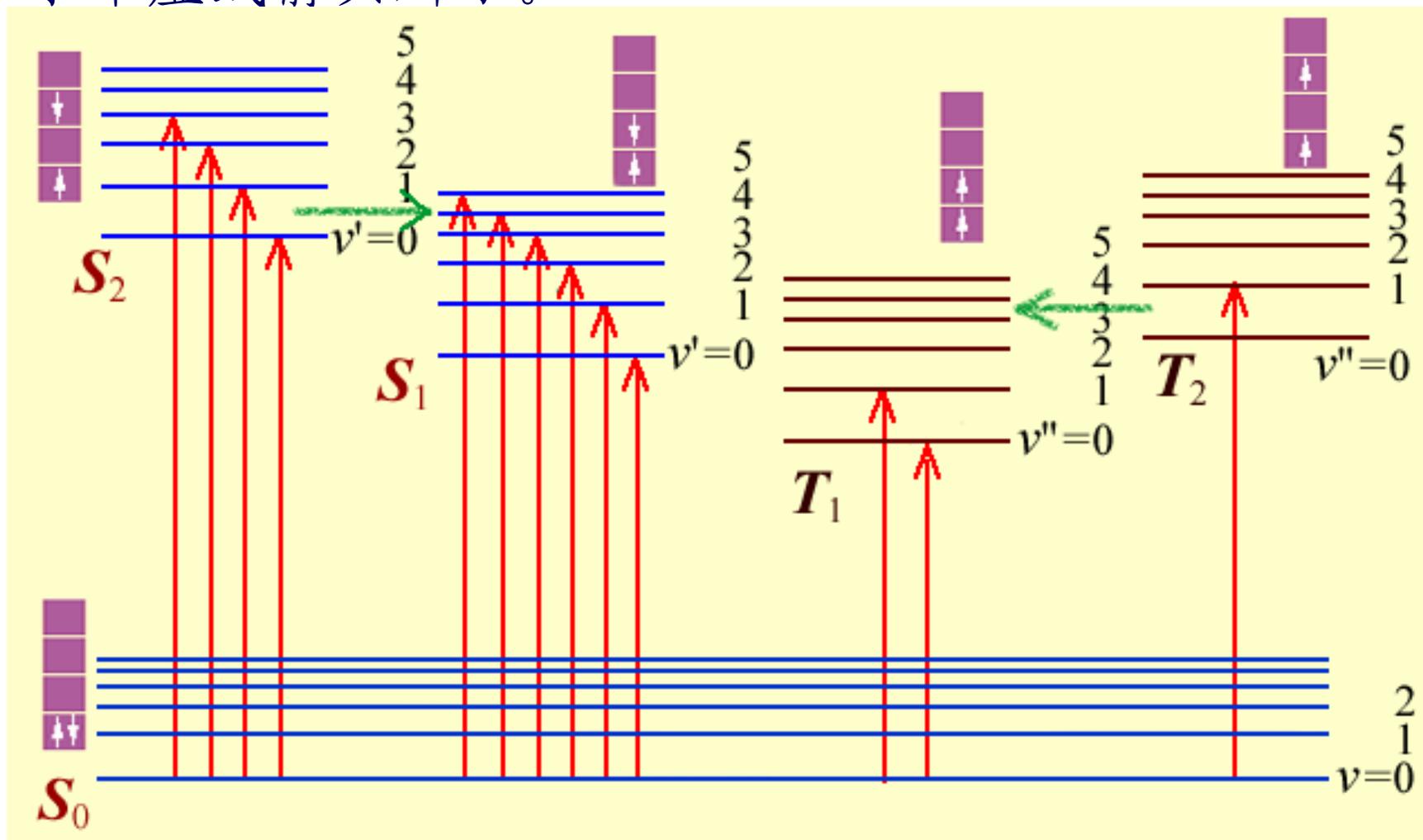
1. 振动弛豫 (vibration relaxation)

在同一电子能级中，处于较高振动能级的电子将能量变为平动能或快速传递给介质，自己迅速降到能量较低的振动能级，这过程只需几次分子碰撞即可完成，称为振动弛豫。如图中垂直向下虚线箭头所示。



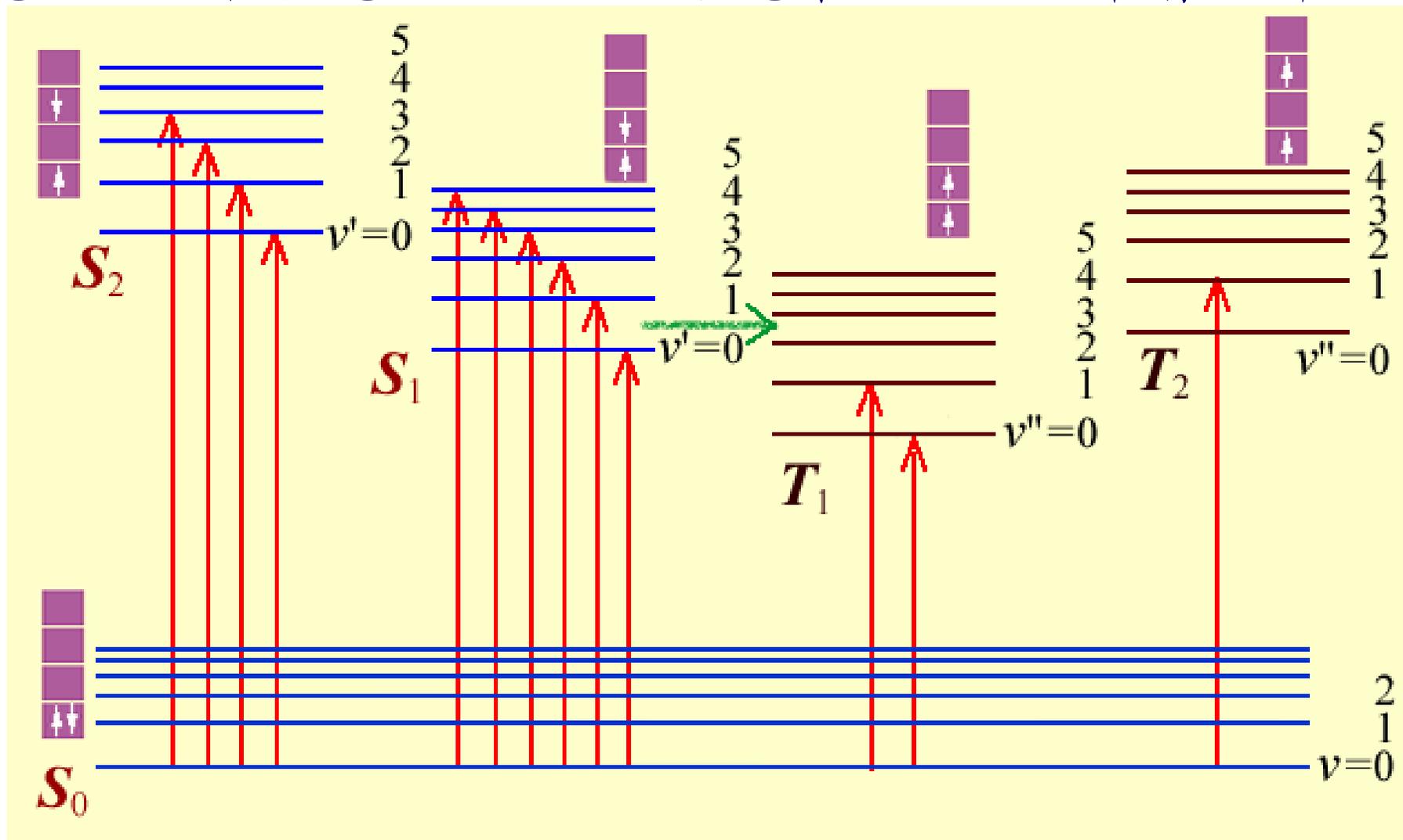
2. 内部转变 (internal conversion)

在相同的重态中，电子从某一能级的低能态按水平方向窜到下一能级的高能级，这过程中能态未变，如图中水平虚线箭头所示。



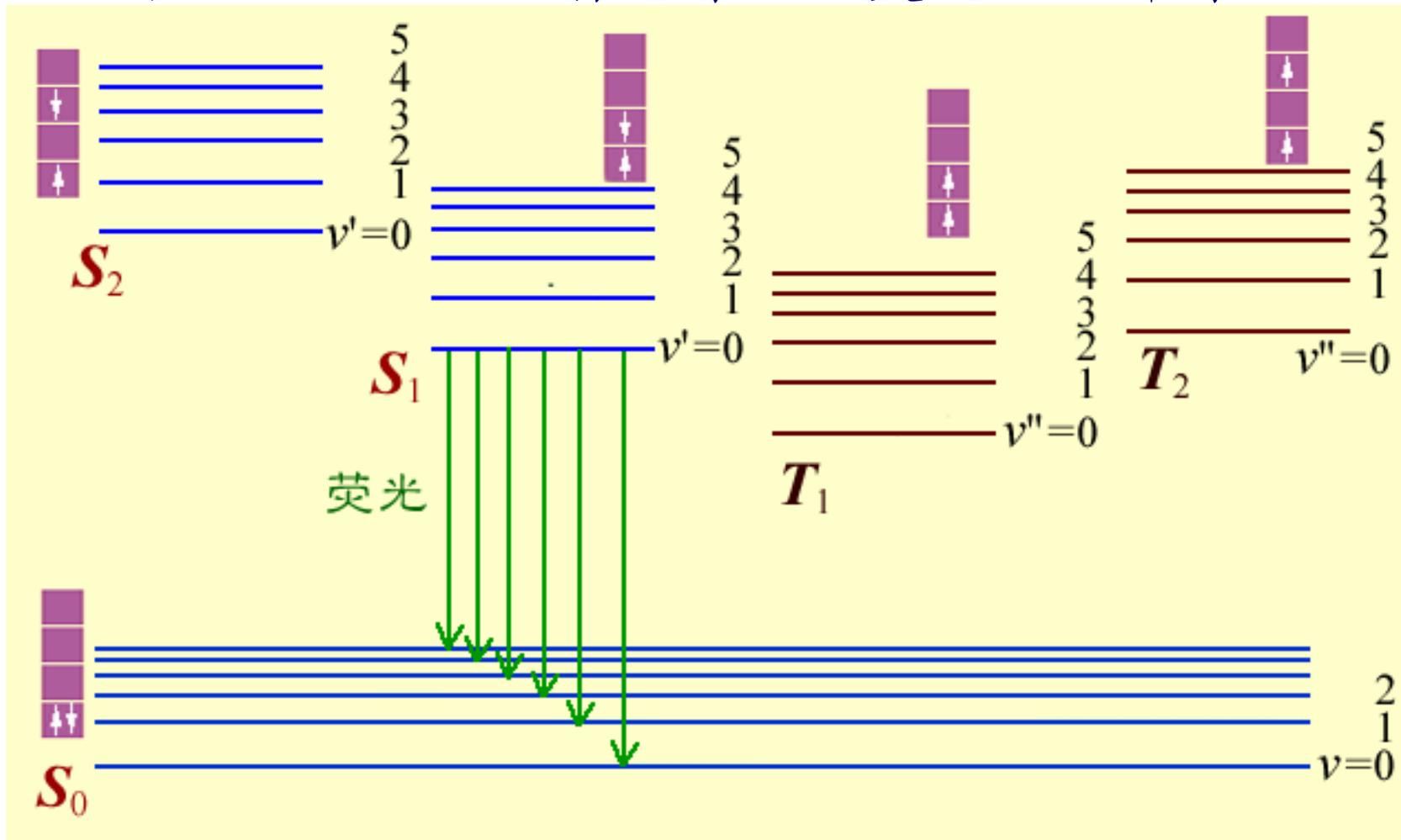
3. 系间窜跃 (intersystem crossing)

电子从某一重态等能地窜到另一重态，如从 S_1 态窜到 T_1 态，这过程重态改变了，而能态未变，如水平箭头所示。



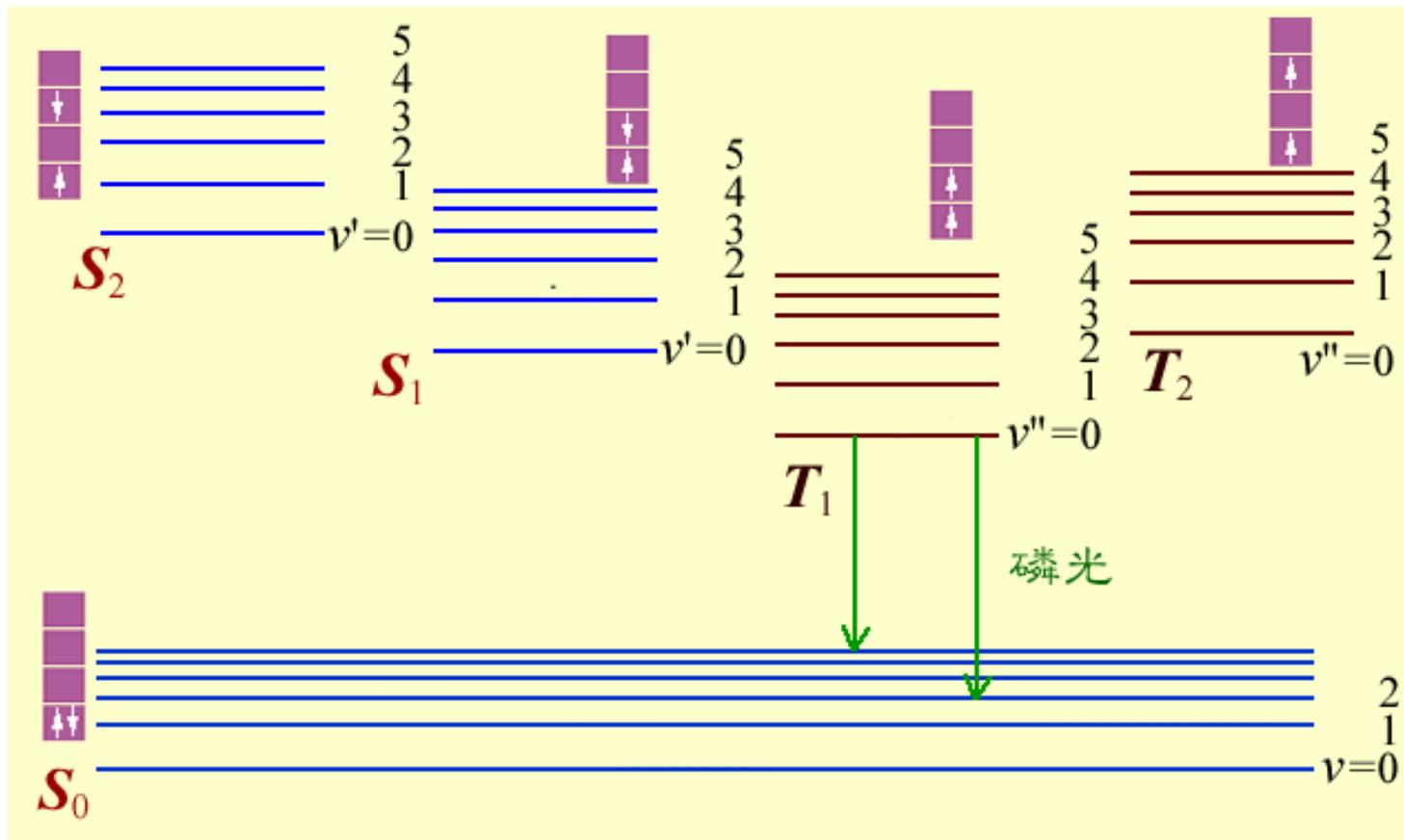
4. 荧光 (*fluorescence*)

当激发态分子从激发单重态 S_1 态的某个能级跃迁到 S_0 态并发射出一定波长的辐射，这称之为荧光。荧光寿命很短，约 10^{-9} - 10^{-6} s，入射光停止，荧光也立即停止。



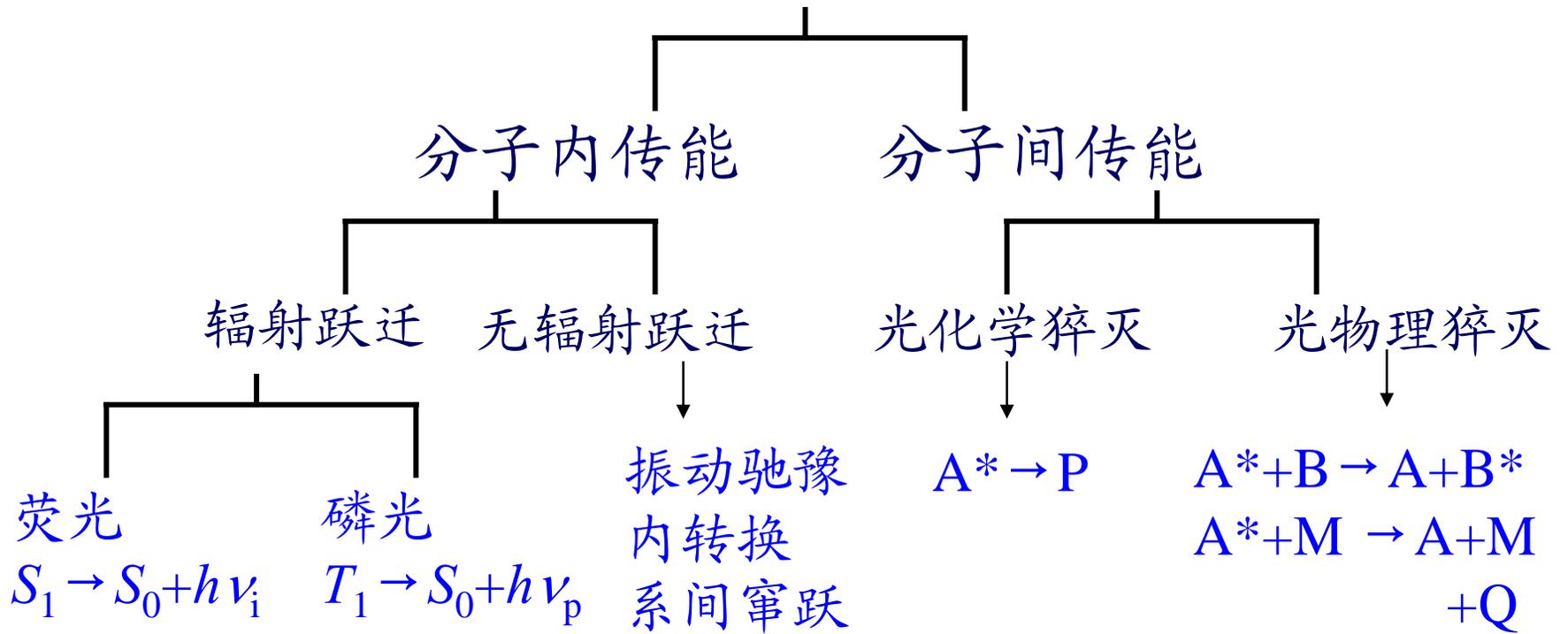
5. 磷光 (phosphorescence)

当激发态分子从三重态 T_1 跃迁到 S_0 态时所放出的辐射称为磷光，这种跃迁重度发生了改变。磷光寿命稍长，约 10^{-4} - 10^{-2} 秒。由于从 S_0 到 T_1 态的激发是禁阻的，所以，处于 T_1 态的激发分子较少，磷光较弱。



11.12.7 激发态电子能量的衰减方式

激发态的电子



11.12.8 荧光与磷光的异同点

(1) 相同点:

1. 都是电子从激发态跃迁到基态时放出的辐射，波长一般都不同于入射光的波长。

2. 温度均低于白灼光，一般在800 K以下，故称为化学冷光。

(2) 不同点:

1. 跃迁时重度不同。

荧光: $S_1 \rightarrow S_0$ 重度未变。

磷光: $T_1 \rightarrow S_0$ 重度改变。

2. 辐射强度不同。

荧光: 强度较大，因从 $S_0 \rightarrow S_1$ 是自旋允许的，处于 S_1 , S_2 态电子多，因而荧光亦强。

磷光: 很弱，因为 $S_0 \rightarrow T_1$ 是自旋禁阻的，处于 T_1 态电子少。

3. 寿命不同。

荧光: $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{s}$, 寿命短。

磷光: $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{s}$, 寿命稍长。

11.12.9 光化学反应动力学

总包反应



反应机理

1. $A_2 + h\nu \rightarrow A_2^*$ I_a
2. $A_2^* \rightarrow 2A$ k_2
3. $A_2^* + A_2 \rightarrow 2A_2$ k_3

反应(1)中, 速率只与 I_a 有关, 与反应物浓度无关。

动力学方程

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2 [A_2^*]$$

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = I_a - k_2 [A_2^*] - k_3 [A_2^*][A_2] = 0$$

$$[A_2^*] = \frac{I_a}{k_2 + k_3 [A_2]}$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 I_a}{k_2 + k_3 [A_2]}$$

$$\Phi = \frac{v}{I_a} = \frac{k_2}{k_2 + k_3 [A_2]}$$

光化学反应的特点

1. 等温等压条件下，能进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应。
2. 反应温度系数很小，有时升高温度，反应速率反而下降。
3. 光化反应的平衡常数与光强度有关。

11.12.10 光敏剂(sensitizer)

有些物质对光不敏感，不能直接吸收某种波长的光而进行光化学反应。

如果在反应体系中加入另外一种物质，它能吸收这样的辐射，然后将光能传递给反应物，使反应物发生作用，而该物质本身在反应前后并未发生变化，这种物质就称为光敏剂，又称感光剂。

例如： $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{H}$ **Hg为光敏剂**



叶绿素为光敏剂。

11.12.11 化学发光 (chemiluminescence)

化学发光可以看作是光化反应的反面过程。

在化学反应过程中，产生了激发态的分子，当这些分子回到基态时放出的辐射，称为化学发光。

这种辐射的温度较低，故又称**化学冷光**。不同反应放出的辐射的波长不同。有的在可见光区，也有有的在红外光区，后者称为**红外化学发光**，研究这种辐射，可以了解初生态产物中的能量分配情况。

11.13 催化剂对反应速率的影响

11.13.1 催化剂的定义

在反应系统中加入少量就能显著加速反应而本身最后并不损耗的物质称为该反应的**催化剂**(*catalyst*)。

催化剂的这种作用称为**催化作用**(*catalysis*)。

反应产物之一也能对反应本身起催化作用，称为**自催化作用**(*autocatalysis*)。

11.13.2 催化作用的分类

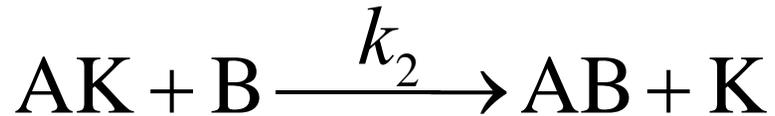
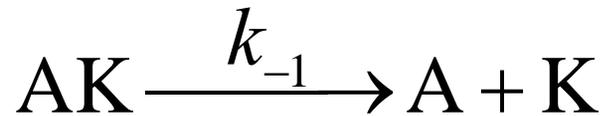
- **均相催化**(*homeneous catalysis*)
- **非均相催化**(*non homeneous catalysis*)或**多相催化**(*hetergenizing catalysis*)

11.13.3 催化作用的基本特征

(1) 催化剂能改变反应途径，降低反应的活化能，从而使反应加速



设其反应机理为：



若第一、第二个反应能很快达到平衡：

$$k_1 c_A c_K = k_{-1} c_{AK}$$

$$c_{AK} = k_1 c_A c_K / k_{-1}$$

$$v = k_2 c_{AK} c_B = (k_1 k_2 / k_{-1}) c_A c_B c_K = k c_A c_B$$

$$k = (k_1 k_2 / k_{-1}) c_K$$

$$E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

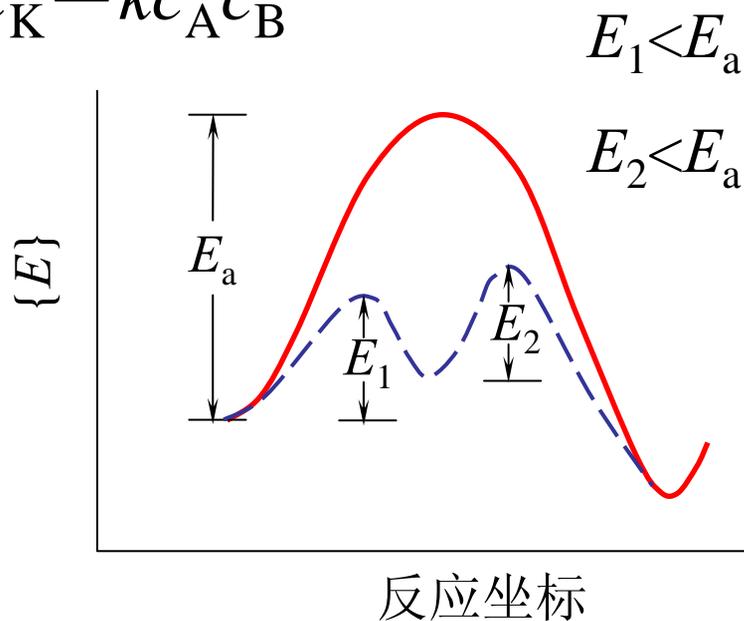


图8-12 有无催化剂反应进程中的能量变化

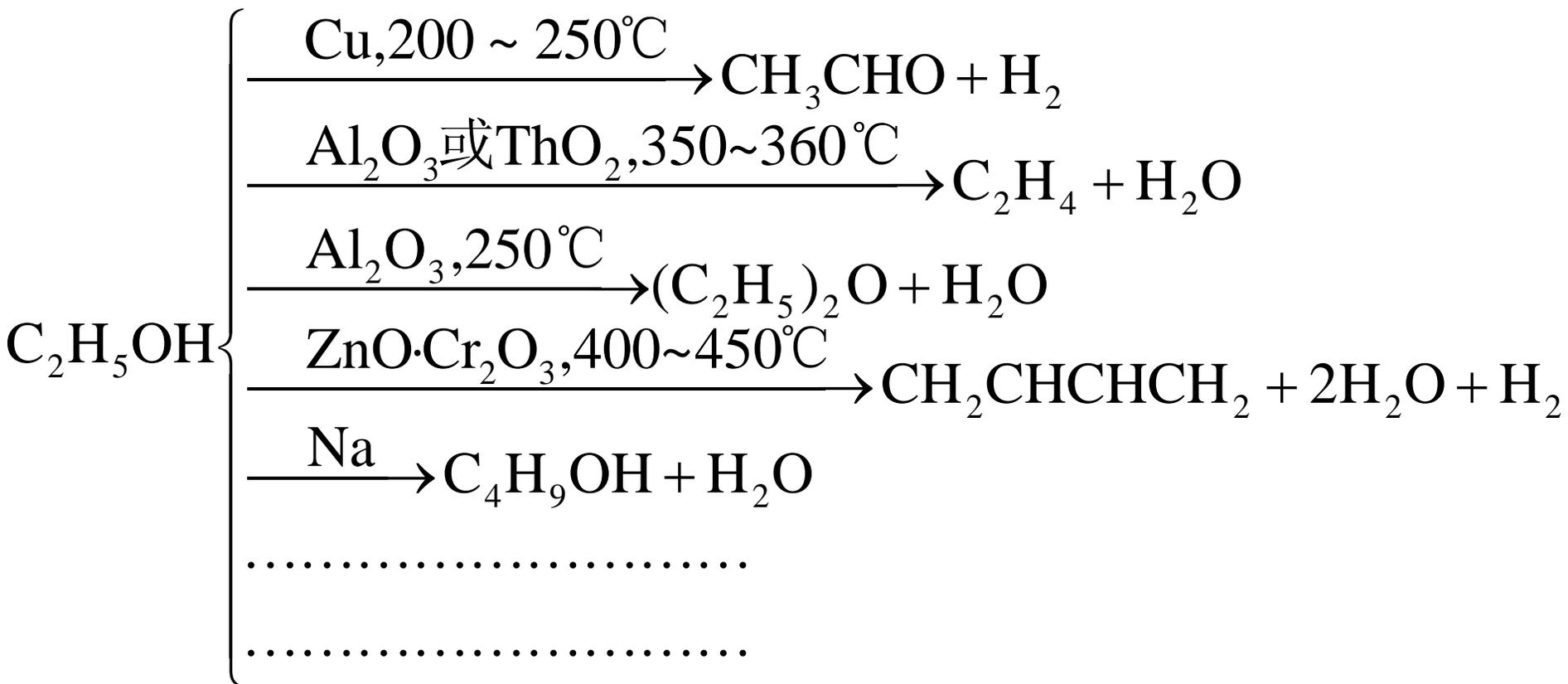
催化反应和非催化反应的活化能

反 应	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		催 化 剂
	非催化反应	催化反应	
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184.1	104.6	Au
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	244.8	136.0	Pt
蔗糖的水解	107.1	39.3	H^+
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	251.0	62.76	Pt
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	334.7	167.4	$\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$

(2) 催化剂同等地加速正反应和逆反应，而不改变平衡性质(方向与限度)

(3) 催化剂具有选择性

乙醇在不同的催化剂作用下可制取**25**种不同的产品：



11.13.4 催化剂的类型与组成

(1) 催化剂的类型

① 酸碱催化剂(*acid - base catalysts*)

酸 H^+ 、碱 OH^- ; 广义酸碱(*generalized acid - base*)

Brönsted酸, Brönsted碱, Lewis酸 Lewis碱

② 络合催化剂 (*complex catalysts*)

③ 酶催化剂(*enzyme catalysis*)

④ 金属及合金催化剂(*metal catalysts*)

骨架镍(*skelton Ni*)

兰尼镍(**RNi**)

⑤其它类型催化剂

- 金属氧化物催化剂(*metallic oxide catalysts*)
- 有机金属化合物催化剂(*organo-metallic catalysts*)

齐格勒-纳塔催化剂(*Ziegler-Natta catalysts*)

丙烯的定向聚合反应催化剂

$\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 或 $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

- 高聚物催化剂(*high polymer catalysts*)

离子交换树脂、聚氨基酸、共轭高聚物、高聚物金属络合物等

(2) 固体催化剂的组成

- 主催化剂(*principal catalysts*)
- 助催化剂(*promoter*)
- 载体(*carrier*)

(3) 催化剂的活性与寿命

活性(*active*) 活性中心(*active*)

催化剂寿命(*life of catalysts*)

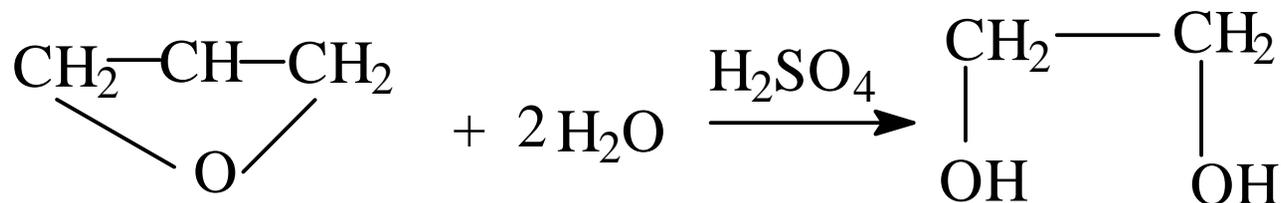
催化剂中毒(*catalystical poison*)

催化剂再生(*regeneration of catalysts*)

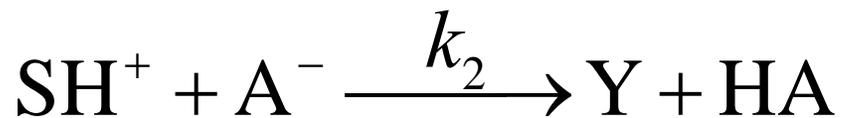
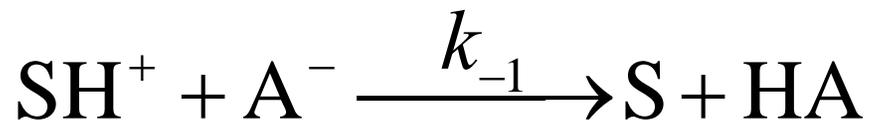
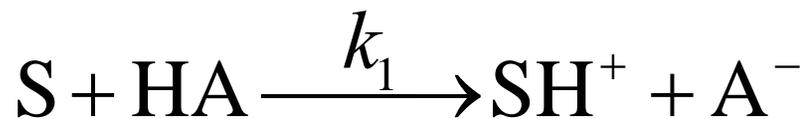
11.13.5 均相催化

(1) 酸碱催化

在均相催化反应中，往往把反应物称为**底物** (*substrate*)，用S来表示。



以广义酸催化反应为例，其一般反应机理为：



$$v_S = -dc_S / dt = k_1 c_S c_{HA} - k_2 c(SH^+) c(A^-)$$

$$dc(SH^+) / dt = k_1 c_S c_{HA} - k_2 c(SH^+) c(A^-) - k_3 c(SH^+) c(A^-) = 0$$

所以，

$$v_S = -\frac{dc_S}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} c_S c_{HA} = k' c_S c_{HA}$$

更一般的情况，

$$k = k_0 + k_1 c(\text{H}^+) + k_2 c(\text{HA}) + k_3 c(\text{A}^-) + k_4 c(\text{OH}^-)$$

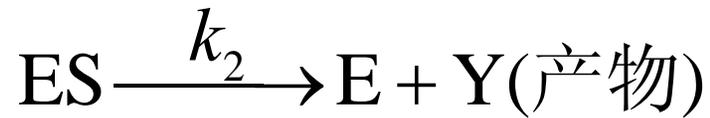
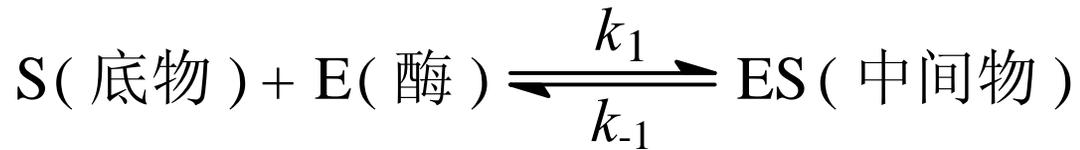
$$k = k_0 + k(\text{H}^+) + k(\text{HA}) + k(\text{A}^-) + k(\text{OH}^-)$$

- k_0 为 **非催化反应的反应速率系数**
- $k(\text{H}^+)$ 为 **特殊酸催化作用速率系数**
- $k(\text{HA})$ 为 **广义酸催化作用速率系数**
- $k(\text{A}^-)$ 为 **广义碱催化作用速率系数**
- $k(\text{OH}^-)$ 为 **特殊碱催化作用速率系数**

(2) 酶催化

- 酶催化反应具有高度的选择性
- 酶催化反应的催化效率极高
- 酶催化反应所需的反应条件温和

酶催化反应历程:



对中间物ES应用稳态法近似处理, 得:

$$v = \frac{dc_Y}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_E c_S}{k_{-1} + k_2}$$

11.13.6 多相催化

(1)多相催化反应的基本步骤

- 反应物由体相向催化剂表面扩散；
- 反应物在催化剂表面吸附；
- 反应物进行表面化学反应；
- 产物从催化剂表面脱附；
- 产物由催化剂表面向体相扩散

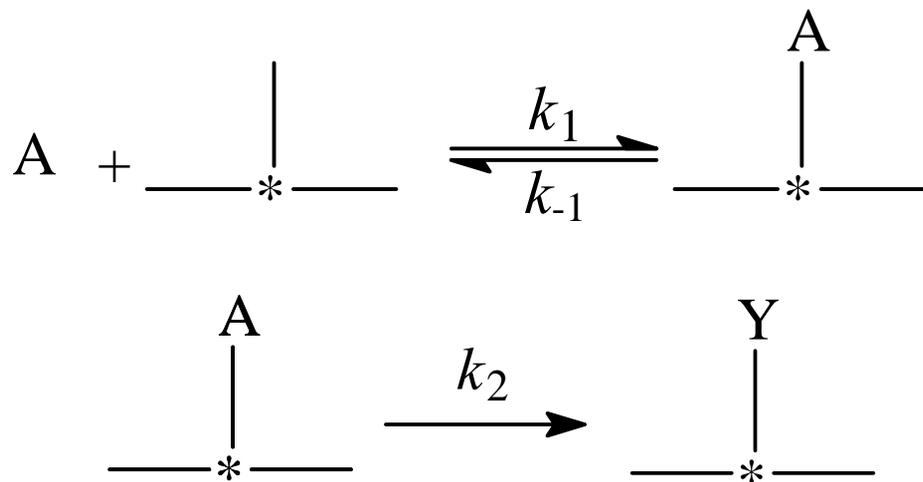
扩散控制反应(*diffusion controlled reactions*)

动力学控制反应(*kinetics controlled reactions*)

(2) 多相催化反应的机理及反应动力学

① 兰缪尔(Langmuir)–欣谢尔伍德(Hinshelwood)机理(简称L–H机理)

对于表面单分子反应:



按表面单分子反应的L-H机理:

$$v = k_2 \theta_A$$

当吸附达到平衡时, 有:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad v = \frac{k_2 b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

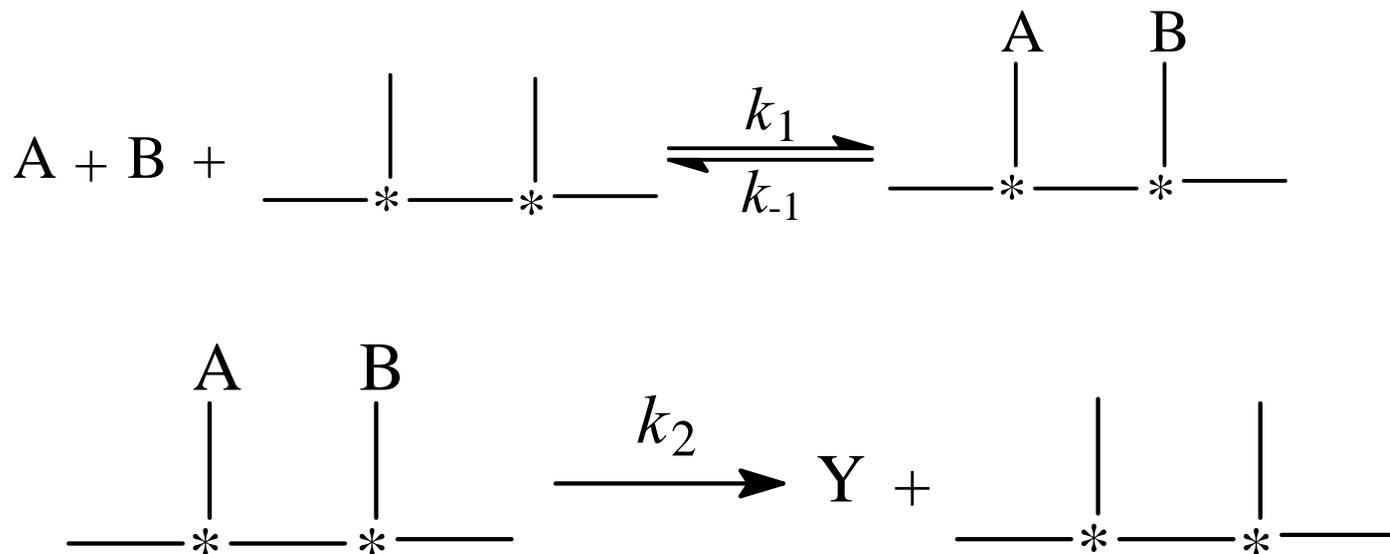
当 p_A 很小; 或当 b_A 很小, 则 $b_A p_A \ll 1$, 得:

$$v_A = k_2 b_A p_A = k_A p_A$$

当 p_A 很大; 或当 b_A 很大, 则 $b_A p_A \gg 1$, 得:

$$v_A = k_2$$

对于表面双分子反应:



按表面双分子反应的L-H机理:

$$v = k_2 \theta_A \theta_B$$

当吸附达到平衡时, 有:

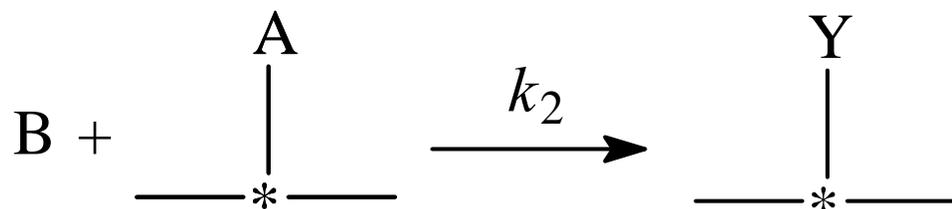
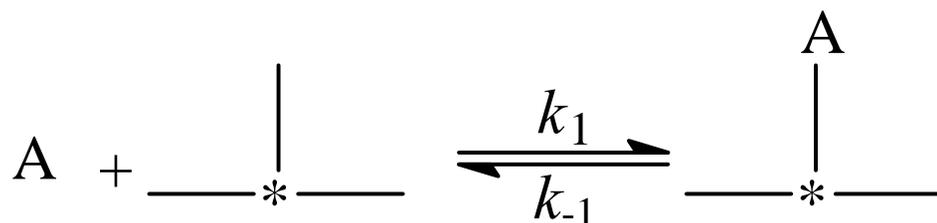
$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

$$v = \frac{k_2 b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

②里迪尔(Rideal)-艾里(Elsy)机理

对于表面双分子反应:



按表面双分子反应的里迪尔-艾里机理:

$$v = k_2 \theta_A p_B$$

当吸附达到平衡时, 有:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

$$v = \frac{k_2 b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$