

高等学校試用教科書

基本有机合成理论基础 补 编

天津大学等校合编

中国工业出版社

高等学校试用教科书



基本有机合成理论基础 补 编

天津大学等校合编

本书系根据基本有机合成教材编审会的意见，对“基本有机合成理论基础”一书修订后新增加的篇幅，作为“基本有机合成理论基础”的补编，内容包括：流动物系的能量衡算及可逆流动功和连锁反应动力学，作为原书第九章“反应速度方程式和反应机理的确定”的进一步补充，与原书一併发行；并附有原书的勘误表一份。

基本有机合成理论基础补编

天津大学等校合编

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $1^{1/4}$ ·字数23,000

1963年11月北京第一版·1963年11月北京第一次印刷

印数0001—3149·定价(10-5)3.14元

统一书号：K 15165·2671(化工-234)

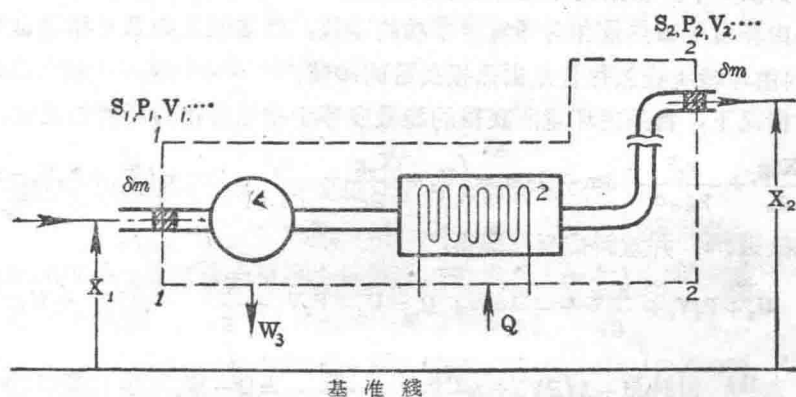
一、流动物系的能量衡算及可逆流动功

流动物系属于热力学上的非封闭物系，或称敞开物系，即在物系与环境之间有物质的传递。

在工程实际问题中，常见的是稳定的流动物系。稳定的流动物系应符合这样的一些条件：进入物系的质量流速与离开物系的质量流速相等，即物系中物质的总量维持不变；物系中的各点，包括进口点与出口点，具有恒定的状态，即温度、压力、及物质的成分和其他性质不随时间而改变；在单位时间内物系与环境之间的热和功的传递量是各自恒定的，即不随时间而改变。

按热力学第一定律，对于这样的稳定的流动物系，进入物系的总能量应等于离开物系的总能量。

现在考虑如图所示的系统，其中虚线所包括的部分即为我们要讨论的物系。物料自左管经截面11流入，自右管经截面22流出。在11与22之间，物系与环境无物质交换，而只有能量交换。



1—涡轮机、压缩机或泵等；2—加热或冷却装置

在截面11，压力为 P_1 ，管的横截面积为 S_1 ，管的中心距基准线的高度为 X_1 ，物料的平均直线流速为 v_1 ；对于每一单位质量的物料的内能为 U_1 ，体积为 V_1 。对于截面22，有相同的各量，如 P_2 ， S_2 ， X_2 等。

在考虑流动物系的能量时，应注意到由于直线流速的不同，物料在进口和出口可带有不同的动能；同时由于所处高度的差异，可具有不同的位能。因此，当进行能量衡算时，在一般情况下所需要考虑的物料在进出口的能量，除内能外，还有动能和位能。

选取一个非常小的时间间隔 δt 作为计算基准。在 δt 时间内，在11流进的和在22流出的物料质量都是 δm 。 δm 物料在11所带入的内能、位能和动能为：

$$\left(U_1 + \frac{X_1 g}{g_c} + \frac{v_1^2}{2g_c \alpha} \right) \delta m$$

相似地，在22所带出的内能、位能和动能为：

$$\left(U_2 + \frac{X_2 g}{g_c} + \frac{v_2^2}{2g_c \alpha} \right) \delta m$$

式中 g 为重力加速度， g_c 为单位转换系数。 α 随流体在管中的速度分布特性而有不同数值。在极端的喘流情况下， α 趋近于 1，在一般喘流情况下 α 约为 0.9 至 0.95；在这些情况下，为了粗略计算， α 常看作是 1，由此而引起的计算误差通常小于 10%。对于滞流情况， α 等于 0.5。但在滞流情况下，流体的动能是较小的，因此即使也用 α 等于 1，对整个能量衡算的影响是很小的。

当 δm 量的流体在截面 11 被它后面的流体推入物系时，环境对物系所作的功等于作用力与距离的乘积，即：

$$(P_1 S_1) \left(\frac{V_1 \delta m}{S_1} \right) = P_1 V_1 \delta m$$

相似地，当 δm 量的流体在截面 22 被它后面的流体推出物系时，物系对环境所作的功为 $P_2 V_2 \delta m$ 。在截面 11 与 22 之间，假定物系与环境之间的功效应只有机械功，称为轴功，并命在相同的时间间隔 δt 中，物系对环境所作轴功为 $W_s \delta m$ 。因此物系对环境所作总功为：

$$(W_s + P_2 V_2 - P_1 V_1) \delta m$$

在相同的时间 δt 中，物系由环境所吸收的热量为 $Q \delta m$ 。应注意这里的 $Q \delta m$ 和上面的 $W_s \delta m$ 是分别指物系由环境所吸热量和对环境所作功的净值，例如假使物系对环境也有热损失，则 $Q \delta m$ 为在 δt 内由环境所吸总热量减去热损失后的净值。

在稳定的情况下，物系由环境所获得的能量应等于物系所给与环境的能量，即：

$$\left(U_1 + \frac{X_1 g}{g_c} + \frac{v_1^2}{2g_c \alpha} \right) \delta m + Q \delta m = \left(U_2 + \frac{X_2 g}{g_c} + \frac{v_2^2}{2g_c \alpha} \right) \delta m + (W_s + P_2 V_2 - P_1 V_1) \delta m$$

将上式各项都除以 δm ，并重新排列，即得：

$$U_1 + P_1 V_1 + \frac{X_1 g}{g_c} + \frac{v_1^2}{2g_c \alpha} + Q = U_2 + P_2 V_2 + \frac{X_2 g}{g_c} + \frac{v_2^2}{2g_c \alpha} + W_s$$

或

$$\Delta U + \Delta(PV) + \Delta \frac{Xg}{g_c} + \Delta \frac{v^2}{2g_c \alpha} = Q - W_s$$

正如上面所讨论的，功效应 $P_1 V_1$ 和 $P_2 V_2$ 是随物料的流进和流出而引起的，它们也可以和内能、位能和动能一样看作是流体所带进或带出的一种能量，如上两式的排列所表示的。因 $\Delta U + \Delta PV = \Delta H$ ，上式可改写为：

$$\Delta H + \Delta \frac{Xg}{g_c} + \Delta \frac{v^2}{2g_c \alpha} = Q - W_s \quad (1-1)$$

上式即为流动物系的能量衡算方程式，它的计算基准是这样一段时间间隔，在这段时间内有单位量的流体在 11 进入，同时有单位量的流体在 22 流出；即它的各项都是以每一单位量的流体为基准的。在进行计算时，式中各项必须有相同的单位。

式 (1-1) 也适用于物系中存在着有规律的周期性重复改变的情况，例如也可用于往复蒸汽机，往复压缩机等。

对于不同的实际情况, 由于并不是各种能量项目都存在, 式 (1-1) 可以得到相应的简化。对于无轴功的一般情况, 式 (1-1) 可改写为:

$$Q = \Delta H + \Delta \frac{Xg}{g_c} + \Delta \frac{v^2}{2g_c \alpha} \quad (1-2)$$

对于一般的热交换设备, 流体在进出口的位能和动能的差值可以忽略不计, 上式可进一步简化为:

$$Q = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (1-3)$$

这就是一般的热量衡算式。

对于无轴功的绝热情况, 可得:

$$\Delta H + \Delta \frac{Xg}{g_c} + \Delta \frac{v^2}{2g_c \alpha} = 0 \quad (1-4)$$

应用于绝热的焦耳-汤姆逊 (Joule-Thomson) 膨胀, 忽略动能差和位能差, 则得:

$$\Delta H = 0 \quad (1-5)$$

对于绝热喷嘴, 忽略位能差, 则得:

$$\Delta \frac{v^2}{2g_c \alpha} = -\Delta H = H_1 - H_2 \quad (1-6)$$

按式 (1-3) 和式 (1-6), 可利用焓值图表根据流体起始状态的和最终状态的焓值来分别计算 Q 和动能的增加, 或根据后两者以确定流体的最后状态。根据式 (1-5), 膨胀前后的状态改变可在一定的热力学状态函数图中按等焓线加以确定。

对于有轴功的情况, 如果同时是绝热的, 式 (1-1) 可写为:

$$-W_s = \Delta H + \Delta \frac{Xg}{g_c} + \Delta \frac{v^2}{2g_c \alpha} \quad (1-7)$$

式 (1-7) 适用于一般绝热情况。如果位能差和动能差可以忽略, 则:

$$-W_s = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (1-8)$$

蒸汽机、涡轮机和压缩机等可认为符合上述情况。按式 (1-8), W_s 决定于焓的改变, 如果知道流体的起始和最终状态, 即可由 H_1 和 H_2 算得轴功。

现在来讨论可逆过程。当应用式 (1-1) 于可逆过程时, 可利用 $\Delta H = \int_1^2 TdS + \int_1^2$

VdP 及 $Q = \int_1^2 TdS$ 而得到下式,

$$-W_s = \int_1^2 VdP + \Delta \frac{Xg}{g_c} + \Delta \frac{v^2}{2g_c \alpha} \quad (1-9)$$

当位能差和动能差可忽略不计, 可得:

$$W_s = - \int_1^2 VdP \quad (1-10)$$

式 (1-10) 代表在稳定流动物系中, 位能差和动能差可忽略不计同时只有机械功效应时, 任一可逆过程的可逆轴功或称可逆流动功。下面讨论两种可逆过程, 即绝热的和等温的。

对于绝热可逆过程, 由式 (1-8) 及式 (1-10) 可得

$$W_s = - \int_1^2 V dP = - \Delta H \quad (1-11)$$

对于等温可逆过程, 由 $dZ = -SdT + VdP = VdP$ 及式 (1-10), 可得

$$W_s = - \int_1^2 V dP = - \Delta Z \quad (1-12)$$

即对于等温流动物系, 当位能差和动能差可以忽略不计时, 可逆轴功或可逆流动功等于物系等压位的降低, $-\Delta Z$ 。

由式 (1-11) 和 (1-12) 可见, 对于通常可以忽略位能差和动能差的情况, 可逆轴功可以由 P 、 V 关系的积分算得, 或根据起始状态和最终状态分别由焓和等压位的改变算得。当有适当的热力学图表时, 显然后一方法是更方便的; 对于式 (1-11) 和 (1-12), 状态的改变是分别沿等熵线和等温线进行的。如果注意到 $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$, 按式 (1-12), 在有焓和熵的热力学数据时, 等温可逆轴功可以直接由焓和熵的改变来计算。

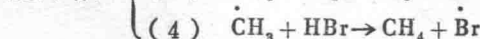
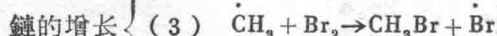
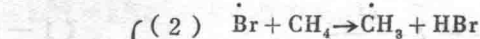
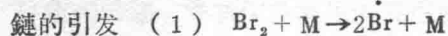
式 (1-11) 所代表的绝热可逆轴功对机械设备如蒸汽机、涡轮机、压缩机等是重要的。但对于化工生产过程, 由式 (1-12) 所代表的等温可逆轴功具有更重要的意义。在基本有机合成工业或其他化学工业的连续生产中, 情况常是这样的, 所用的各种原料、中间物料、燃料等, 开始时都差不多是在常温, 而所得产品、副产品和废料等最后温度也接近常温。对于这些工业过程可以根据有关物料的起始状态和最终状态的等压位来估算过程的等温可逆轴功。虽然实际过程不一定是等温的, 更不是可逆的, 但这样所算得的等温可逆功仍具有一定意义, 因为它代表了在等温情况下完成有关过程所需要的或所能给出的理论功, 在与实际所消耗的或是所给出的功进行比较时, 可以作为实际过程的完善程度的度量。此外, 对某些机械设备, 例如有良好冷却的压缩机、鼓风机等, 在可以认为接近于等温情况时, 同样可以根据流体的等压位的改变来确定过程的可逆轴功。

二、链锁反应动力学

链锁反应在基本有机合成反应中是常见的, 很多卤化反应, 加成反应, 氧化反应, 热解反应等都是按链锁反应机理进行的。例如, 对于甲烷的加热溴化反应, 已得出其反应速度方程式, 如式 (1) 所示 (关于这一方程式的推导, 将在后面讨论):

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{d\theta} = \frac{k[\text{CH}_4][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (2-1)$$

式中 θ 为时间, 方括号代表浓度, k 及 k' 为常数。所提出的符合式 (2-1) 的反应机理为:



式中 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 及 Br 表示自由基和原子, M 代表参与反应 (1) 和 (5) 以供所需或吸收所释出能量的物质。如上所示, Br_2 在反应 (1) 中生成 Br , 这是链的开始。在链的增长过程中, Br 参加反应 (2) 而生成新的自由基 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, 后者参加反应 (3) 或 (4) 又生成 Br 。 Br 和 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 为反应中间产物, 在每一步链的增长反应中, 它们一个消失, 另一个生成, 这样循环重复进行,

形成很长的“鏈”，直至最后在反应（5）中两个Br互相化合成稳定的溴分子而使鏈終止。

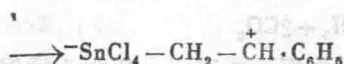
1. 鏈鎖反应的特征

鏈鎖反应具有很多特征，常可用以区别于一般反应。由于鏈的增长反应的重复进行，光化鏈鎖反应具有远远大于1的量子效率。对于在間歇式容器中进行的一般反应，在溫度恒定时，在反应开始时有最高的反应速度，随着反应物的逐渐消耗，反应速度也逐渐降低；对于鏈鎖反应，开始的反应速度为零，其后速度随時間而增加，經過一最高值，然后又逐渐下降。对于快速鏈鎖反应，反应速度在极短時間內的急烈增高可以产生爆炸。由于鏈鎖反应在开始时的反应速度为零，必須要經過一段時間以后，才能觉察反应的进行，这段時間称为誘导期；对某些鏈鎖反应，誘导期的存在是非常显著的，在这期間无反应的进行可以察知，其后反应的进行即明显地表現出来，有的甚至即时形成爆炸。鏈鎖反应的速度往往受微量杂质存在的影响，可以是加速作用，也可以是阻滯作用；利用鏈鎖反应的这种性质，常可以人为地加入加速剂或阻滯剂，以調节其速度。由于鏈鎖反应的特点，惰性气体的存在及反应容器的大小和形状有时也影响反应进行的速度。最后还应指出，正如上面式（2—1）所表示的，鏈鎖反应往往不具有简单的級数，而是分数級数，或者其动力学方程式是一个較复杂的分数式。当然也有复杂的鏈鎖反应表現为简单的一級反应的。

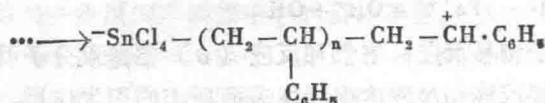
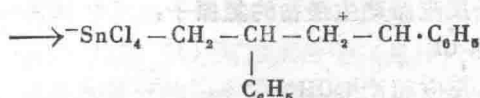
2. 鏈鎖中心

鏈鎖反应是凭借鏈鎖中心（或称鏈鎖载体）而重复地进行的。鏈鎖中心可以是自由基（包括原子），例如上列的甲烷溴化的机理所表示的；也可以是离子，例如在有极性催化剂存在下的乙烯系化合物的加成聚合反应。若用 SnCl_4 作催化剂，苯乙烯的加成聚合反应的步骤为：

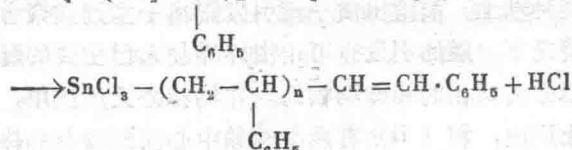
鏈的引发（6） $\text{SnCl}_4 + \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



鏈的增长（7） $-\text{SnCl}_4 - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



鏈的終止（8） $-\text{SnCl}_4 - (\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}})_n - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



因此可以有自由基型鏈鎖反应和离子型鏈鎖反应的区别。

除自由基、原子，或离子可作为鏈鎖中心外，高度活化的分子也認為可以成为鏈鎖中心。在鏈的增长反应中，一种活化分子参加反应而产生另一种活化分子，后者又参加反应而得出前者，如此反复进行。按照这种显然只有可能适用于高度放热反应的鏈鎖机理，鏈的增

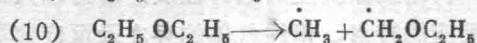
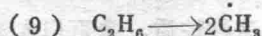
长过程可以看作是能量在分子間的互相传递，所以，也称以活化分子为鏈鎖中心的反应为“能量鏈”，以区别于以自由基、原子或离子为鏈鎖中心的“物质鏈”。但是，除对极少数情况，例如在某些爆炸和燃烧反应中可以設想是以活化分子为鏈鎖中心者以外，大多数鏈鎖反应都已肯定是以自由基、原子或离子为鏈鎖中心而进行的。

3. 鏈的引发和終止

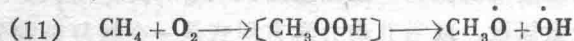
鏈的引发主要地可分为均相引发和非均相引发。

均相引发是指在一相中由加热、催化、光照和其他輻射作用等产生原始的鏈鎖中心。均相引发反应是多样的，可以是 (i) 单分子反应，由一个分子的分解而生成鏈鎖中心，或 (ii) 双分子反应，由两个分子 (包括离子) 相作用而生成鏈鎖中心。

热引发反应如 (9) 和 (10)

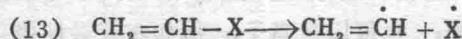
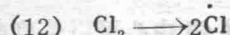


属于 (i)；热引发反应如 (11)



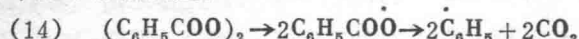
属于 (ii)。

光引发反应如 (12) 和 (13)



属于 (i)

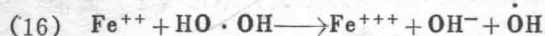
催化引发，可以是加入容易自己分解为自由基的催化剂，例如过氧化二苯甲酰，很容易进行单分子分解反应：



分解产物苯甲酰氧基及苯基都可起鏈的引发作用。也可以是所加入的催化剂参与某种反应而产生最初的鏈鎖中心。用 SnCl_4 为催化剂的加成聚合的引发反应如 (6) 所示。在由鈉蒸气所催化的氯化反应中，鈉与氯分子反应而产生最初的氯原子：



金属离子催化剂如 Fe^{++} 与 H_2O_2 反应而产生 $\dot{\text{O}}\text{H}$ ：



反应 (15) 和 (16) 为电子轉移反应；它們和反应 (6) 都是双分子引发反应。

非均相引发是指在气相或液相反应中由固体表面所起的引发作用，这种固体表面可以是容器的壁或外加的固体物质。这是由于固体表面具有余价，能与反应分子作用而产生自由基。也有因固体 (例如某种粘土) 能給出质子而引发阳离子型鏈鎖聚合反应的实例。

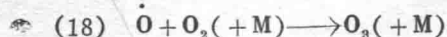
除上述外，在某些情况下，鏈的引发也可用由外界加入已生成的鏈鎖中心而实现。

鏈的終止反应也可以分为均相的和非均相的。在均相終止反应中，又可分为 (i) 只有一个鏈鎖中心参与的終止反应，和 (ii) 有两个鏈鎖中心同时参与的終止反应。

属于 (i) 的，对于离子型鏈鎖反应，可以是鏈鎖中心与异性离子 (非鏈鎖中心) 的相互作用而生成不带电荷的产物；或是鏈鎖中心进行重排，自身抵消其电荷而生成中性产物，如反应 (8) 所示。对于自由基型鏈鎖反应，可以是鏈鎖中心与另一分子反应而生成不活泼的自由基，如



所得 $\dot{\text{O}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ 很不活泼，它可能再失去一个氢原子而成为对苯醌，或互相化合而成为醌氢醌；这是对苯二酚可以用作阻滯剂的原因。自由基型鏈鎖中心也可以与另一分子形成稳定的新分子，如

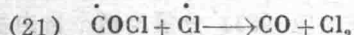


过剩能量由第三物 M 移去。

属于 (ii) 的，可以是两个自由基型鏈鎖中心在与第三物相碰撞时形成稳定的分子，如反应 (5) 所示。对于较复杂的多原子自由基，也可以不需要第三物而进行化合，如



如果两个自由基在化合时能进行重排，也可不需要第三物的参加，如

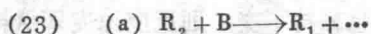
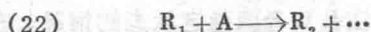


对于分子量较大的烃基，一般按 (20) 而不是按 (19) 进行反应。

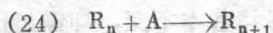
非均相終止反应也是由固体表面所引起的。自由基和原子能被固体表面所吸附，以使鏈中断。对于离子型鏈鎖反应，带有相反电荷的固体表面也能使鏈鎖中心失去电荷而使鏈中断。非均相終止反应和非均相引发反应一样往往难以得到肯定証实。

4. 鏈的增长——单鏈和支鏈

按照鏈的增长的情况，鏈鎖反应可以分为单鏈（或直鏈）反应和支鏈反应。单鏈的鏈增长反应可以用反应 (22) 及 (23) (a) 或 (22) 及 (23) (b) 代表。



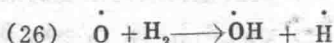
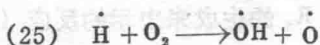
也可能只用反应 (24) 代表。



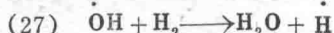
式中 R 代表鏈鎖中心，A 及 B 代表一般反应分子。反应 (22) 及 (23) (a) 可以反应 (2)、(3)、(4) 为例；反应 (23) (b) 可以反应③（见后）为例；反应 (24) 可以反应(7) 为例。在这些反应中，由参加反应的一个鏈鎖中心都只生成另一个鏈鎖中心，即在鏈的增长过程中，一步反应接着另一步反应，鏈鎖中心的数目不变。

对于支鏈反应，由于在鏈的增长过程中，有了由一个鏈鎖中心产生多于一个鏈鎖中心的反应，鏈鎖中心有所增加，鏈的数目和反应速度也相应地增加，即引起了鏈的分支。在一定的温度、压力和组成的范围内，鏈的分支可以引起爆炸。鏈的分支一般有下列不同类型：

i 連續分支——原子核分裂的鏈鎖反应是最好的实例。氢和氧在 500°C 在很低的压力下反应时，可以认为是按連續分支的反应 (25) 和 (26) 进行的，

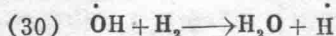
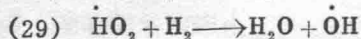
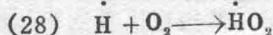


即每一步都由一个自由基形成两个自由基。同时还存在反应 (27)，从而获得产物，



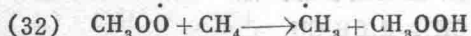
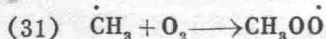
所产生的 H，又参加反应 (25)。

ii 稀有分支 (也称正常分支) ——只是偶然发生分支反应, 而不是在每一步反应中都发生分支。例如上述氢和氧的反应, 如果压力稍稍提高, 反应鏈可轉为主要按反应 (28)、(29) 和 (30) 进行,

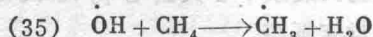
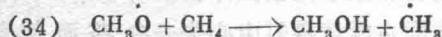
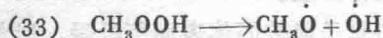


即主要为单鏈反应; 但同时也偶然发生分支反应 (25) 和 (26), 形成所謂稀有分支。

iii 退化分支——主鏈沒有分支, 但由主鏈所得产物又进行副反应而产生更多的鏈鎖中心。例如甲烷的氧化, 主鏈是按反应 (31) 和 (32) 进行的,



但所得产物 CH_3OOH 可以分解为 CH_2O 和 H_2O , 也可以按反应 (33) 分解为两个自由基, 并进行反应 (34) 和 (35),

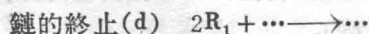
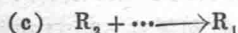
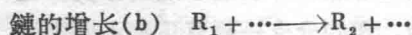
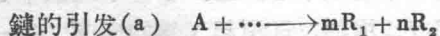


由于反应 (32) 的产物分解而产生两个新的鏈鎖中心, 因此反应 (32) 构成了所謂退化分支。还有其他較复杂的分支情况, 这里不加討論。

5. 鏈鎖反应动力学方程式——稳定状态

对于鏈鎖反应动力学方程式的推导, 較简单的处理方法是只考虑稳定状态的情况。在这种情况下, 鏈鎖中心的浓度稳定不变。如果反应物的浓度也維持不变, 則反应速度即保持恒值。前面曾提到, 在間歇式反应器中, 鏈鎖反应的反应速度由开始的零值逐渐增高达到最高值后将又下降, 这是由于反应物的逐渐消耗所引起的。对于非爆炸性的进行較慢的鏈鎖反应, 当最高速度很快达到以后, 反应速度一般可以在一定時間內保持基本不变, 即保持稳定状态的恒速度, 这一速度的测定对鏈鎖反应动力学的研究是很有用的。如果鏈鎖中心的浓度和相应的反应速度随時間而增加, 則为非稳定状态。

以稳定状态原理为基础, 可以按反应机理求得反应速度方程式。对于不同类型的引发反应、鏈的增长反应和分支反应, 以及鏈的終止反应, 可以得出鏈鎖反应的不同形式的反应速度方程式。现在就如下所示的一种类型的单鏈反应进行反应速度方程式的推导举例。



以 A 的消失来表示的反应 (a) 的速度为 r_a 。以 R_1 的消失或 R_2 的生成来表示的反应 (b) 的速度为 $r_b = r_b'/[\text{R}_1]$, r_b' 等于 (b) 的反应速度常数与参加 (b) 的其他物质的浓度的乘积。例如, 假定反应 (b) 为 $\text{R}_1 + \text{B} \longrightarrow \text{R}_2 + \dots$, 則 $r_b = k_b[\text{B}][\text{R}_1] = r_b'/[\text{R}_1]$, 即 $r_b' = k_b[\text{B}]$ 。相似地, 对于反应 (c), $r_c = r_c'/[\text{R}_2]$; 对于反应 (d), $r_d = r_d'/[\text{R}_1]^2$, r_d 是成对的 R_1 在反应 (d) 中消失的速度。

在稳定状态下, R_1 与 R_2 的浓度恒定, 即其增加的速度等于零。由上可得,

$$\text{对于 } R_1: \quad mr_a - r_b'[R_1] + r_c'[R_2] - 2r_d'[R_1]^2 = 0 \quad (2-2)$$

$$\text{对于 } R_2: \quad nr_a + r_b'[R_1] - r_c'[R_2] = 0 \quad (2-3)$$

由 (2-2) 和 (2-3) 可得:

$$[R_1] = [(m+n)r_a/2r_d']^{1/2} \quad (2-4)$$

$$[R_2] = \frac{nr_a + r_b'[(m+n)r_a/2r_d']^{1/2}}{r_c'} \quad (2-5)$$

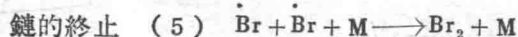
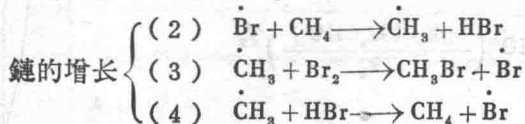
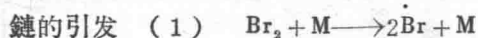
由此可得 (b) 及 (c) 的反应速度分别为

$$r_b = r_b'[R_1] = r_b'[(m+n)r_a/2r_d']^{1/2} \quad (2-6)$$

$$r_c = r_c'[R_2] = nr_a + r_b'[(m+n)r_a/2r_d']^{1/2} \quad (2-7)$$

假定該鏈鎖反应的某一产物是由反应 (b) 或 (c) 所生成的, 則 (2-6) 或 (2-7) 即为以該产物的生成来表示的該鏈鎖反应的速度方程式, 当然应注意該产物在 (b) 或 (c) 中的分子数而将 (2-6) 或 (2-7) 乘以相应的系数。如反应 (b) 及 (c) 都生成某一产物, 則該产物的生成速度, 則为 (2-6) 与 (2-7) 之和, 如上所述也应考虑 (2-6) 和 (2-7) 是否各应乘以适当的系数。还可能有其他情况, 可按上述原則处理。可以看出, 如果 $n=0$, 則 (2-6) 和 (2-7) 是相等的。另一方面, 如果鏈很长, 可以推想, (2-6) 和 (2-7) 实际上也是相等的。

现以甲烷的加热溴化反应为例, 反应机理已如反应 (1) 至 (5) 所示。



为了求得这一反应的速度方程式, 可以根据反应 (1) 至 (5), 按照上述的方法和步骤进行推导。对于这一反应, 因它正可适合于上面举例的类型, 所以也不妨利用上面已得的方程式进行代入而获得。

将反应 (1) 至 (5) 与反应 (a) 至 (d) 进行比较, 可見对于甲烷的加热溴化来说, $m=2$, $n=0$, 反应 (2) 相当于反应 (b), 反应 (3) 与 (4) 之和相当于反应 (c) 等等。所以 $r_a = k_1[\text{Br}_2][\text{M}]$, $r_b' = k_2[\text{CH}_4]$, $r_c = r_c'[R_2] = (k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}])[\dot{\text{CH}}_3]$, $r_d' = k_5[\text{M}]$ 。产物 CH_3Br 是由反应 (3) 生成的, 其速度为 $k_3[\text{Br}_2][\dot{\text{CH}}_3]$, 它是 r_c 的一部分, 等于 $r_c \cdot k_3[\text{Br}_2]/(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}])$ 。因此, 由式 (2-7) 并代入, 可得以 CH_3Br 的生成所表示的甲烷溴化的反应速度为:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{d\theta} &= \frac{k_3[\text{Br}_2] \cdot k_2[\text{CH}_4](2k_1[\text{Br}_2][\text{M}]/2k_5[\text{M}])^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \\ &= \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{CH}_4][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \end{aligned} \quad (2-8)$$

使 $k = k_2(k_1/k_5)^{1/2}$, $k' = k_4/k_3$, 即得方程式 (1),

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{d\theta} = \frac{k[\text{CH}_4][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (2-1)$$

这是与实验结果相符合的。

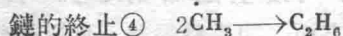
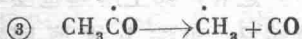
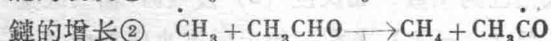
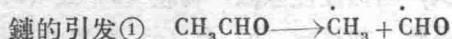
根据 k 值随温度的改变, 可以确定相应的活化能 E 。因 $k = k_2(k_1/k_5)^{1/2}$, E 与反应 (1)、(2) 与 (5) 的活化能 E_1 、 E_2 和 E_5 有下列关系

$$E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_5) \quad (2-9)$$

相似地, 根据 k' 值随温度的改变, 可以确定 $(E_4 - E_3)$, E_4 和 E_3 为反应 (4) 和反应 (3) 的活化能。

由一个在引发反应中所产生的原始链锁中心, 引起了一系列的链增长反应, 从而获得了产物。如果以由一个原始链锁中心所获得的产物的分子数代表“链长”, 则平均链长等于产物的生成速度除以原始链锁中心的生成速度。

乙醛的热分解为 CH_4 及 CO 的反应包括下列①至④各步骤,



这些反应符合前述反应 (a) 至 (d) 的型式, 可见 $m = 1$, $n = 1$, $r_a = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]$, $r_b' = k_2[\text{CH}_3\text{CHO}]$, $r_d' = k_4$ 。用 CH_4 的生成所表示的乙醛分解速度为 r_2 即 r_b 。将上列各值代入式 (6), 可得

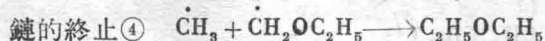
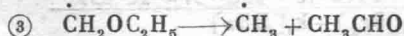
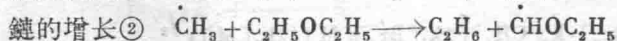
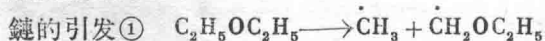
$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d\theta} = k_2[\text{CH}_3\text{CHO}] \left(\frac{2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]}{2k_4} \right)^{1/2}$$

令 $k = k_2(k_1/k_4)^{1/2}$, 则得

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d\theta} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (2-10)$$

这一速度方程式近似地符合实验结果。由关系式 $k = k_2(k_1/k_4)^{1/2}$ 可得反应的活化能 $E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$ 。

很多分解反应, 例如二乙醚、二甲醚、丙酮以及乙烷等脂肪烃的热分解, 都表现为简单的一级反应。但由反应物系中存在着自由基及其他实验现象可知, 这些反应是按链锁反应机理进行的。曾提出了符合于这些分解反应的一级反应速度方程式的链锁机理, 例如二乙醚的热分解的机理为



这一反应机理, 由于其终止反应不符合前述反应 (d) 的类型, 所以式 (2-6) 和式 (2-7) 不能适用。但根据这一机理, 依照前述的、按稳定状态进行推导的方法, 可以得出与实验结果相符合的一级反应速度方程式。

《基本有机合成理论基础》勘误表

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
9	倒 9	密度为0.01166时.....	密度为0.01166克分子/厘米 ³ 时...	37	9	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{2}{3}H_2 \rightarrow NH_3$	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{2}{3}H_2 \rightarrow NH_3$
10	18	$n_i P_{\text{臨}}$	$n_i P_{\text{臨}}$		15	$\frac{1.99}{x(1-x)}$	$\frac{1.99}{x(1-x)}$
倒 1	1	若某一物质在 π 及 τ , 具有 ρ_1 及 ω_1 , 在任何 π_1 及 τ_1 具有 ρ 及 ω , 则	若某一物质在 π_1 及 τ_1 , 具有 ρ_1 及 ω_1 , 在任何 π 及 τ 具有 ρ 及 ω , 则			$\frac{(0.18-0.5x)^{1/2}(0.72-1.5x)^{3/2}}{x}$	$\frac{(0.18-0.5x)^{1/2}(0.72-1.5x)^{3/2}}{x}$
11	表	压力栏下: 10	为: 1	38	12	 $KP = \frac{x}{(0.5-0.5x)^2}$	 $KP = \frac{x}{(0.5-0.5x)^2}$
18	1	利用 z 图.....	利用 z 图.....		14	$B+C=R+s$	$B+C=R+S$
19	倒 4	$[(\frac{\partial H}{\partial T})P]$	$[(\frac{\partial H}{\partial T})P]$		15	$B + \frac{1}{2}C = x$	$B + \frac{1}{2}C = R$
22	倒 8	$-\left[\sum(m_i \epsilon_i)\right]P$	$-\left[\sum(m_i \epsilon_i)\right]P$		图3-6	H	x
25	倒 8	$\Delta a \quad \Delta b(10^3) \quad \Delta c(10^6)$	$a \quad b(10^3) \quad c(10^6)$	40	倒 4	 $= \frac{(f_1^0)P_{\text{液}}}{(f_1^0)P_{\text{气}}} = K_2$	 $= \frac{(f_1^0)P_{\text{液}}}{(f_1^0)P_{\text{气}}} = K_4$
	往 下	3.42 17.85 -4.16 -2.04 24.00 -9.67 0.97 22.86 -8.75	3.42 17.85 -4.16 $\Delta a \quad \Delta b(10^3) \quad \Delta c(10^6)$ -2.04 24.00 -9.67 -0.97 22.86 -8.75	41	2	$(f_1^0)P^*_{\text{液}}$	$(f_1^0)P^*_{\text{液}}$
26	17	-18.1	+18.1			$\frac{1}{\theta} \int \frac{V_i^0 dp}{RT} P^*$	$\frac{1}{\theta} \int \frac{V_i^0 dp}{RT} P^*$
27	16	有机化合物.....	有机化合物.....		5	删去	删去
31	13	$\int_1^f \frac{f}{p} d \ln \frac{f}{p} = - \dots$	$\int_1^f \frac{f}{p} d \ln \frac{f}{P} = - \dots$	42	9	假若有一相是气体, 当气液平衡时, $a_2 = K f_2$,	假若有一相是气体, 当气液平衡时, $a_2 = K f_2$,
32	1	图(3-4)	图(3-3)		6	$f_2 \rightarrow P_2$,	$f_2 \rightarrow P_2$,
	1	至图3-4求得。	至图3-3求得。		倒 3	从 p_2 ,	从 p_2 ,
倒 13	13	$K_N = \frac{K_f P_{\text{AN}}}{K_{\gamma} P_{\text{AN}}}$	$K_N = \frac{K_f}{K_{\gamma} P_{\text{AN}}}$	45	图3-10	 N 即 x	 N 即 x
倒 9	9	$P_A = N_A P_A$	$p_a = N_A P_A$		13	 $= pCH_3COCH_3/0.0004$	 $= pCH_3COCH_3 \times 0.0004$
倒 11	11	$CO + 3H_2$	$CO_2 + 3H_2$	46	倒 1	求得乙醇在溶液.....	求得乙醇在溶液.....
倒 1	1	从 $\Delta Z_T^0 = RT \ln K_f$	从 $-\Delta Z_T^0 = RT \ln K_f$	47	10	蒸汽常可视为.....	蒸汽常可视为.....
34	1	(即 $\Delta Z_T = \sum \gamma_i \Delta Z_i$ 生 - $\sum \gamma_i \Delta Z_i$ 反)。	(即 $\Delta Z_T = \sum \nu_i \Delta Z_i$ 生 - $\sum \nu_i \Delta Z_i$ 反)。	50	5	与伊文斯.....(.....)对于放热的自由基分子反应, 改为液体字	与伊文斯.....(.....)对于放热的自由基分子反应, 改为液体字
35	2与3之間加上			51	8与11	之差 $\Delta E = E_1 - E_2 = \dots$	之差 $-\Delta E = E_1 - E_2 = \dots$
8	8	$K_{\gamma} = 0.14$	$K_{\gamma} = 0.46$	52	17	为 10^{22} 分子/升,	为 10^{22} 分子/升,
16	16	CH_3OH (气)的生成热	CH_3OH (气)的反应热	53	倒 2	 P 值的計算。	 P 值的計算。
36	倒 2	图3-5。	图3-4。	54	11		

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
54	24	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}$	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}$	69	圖5-5	能量分布曲線	活化能分布曲線
55	8	$= 10^{-10} e^{-E_1/RT} [A][CD]$	$= 10^{-10} e^{-E_1/RT} [A][CD]$	73	表5-1	硅酸	硅胶
	17	$= P_1 Z_1 e^{-(\epsilon_0 + Q)/RT} [AB]$	$= P_1 Z_1 e^{-(\epsilon_0 + Q)/RT} [AB]$			MgO_2	MgO
	19	$= P_2 Z_2 e^{-\epsilon_0/RT} [A]^2$	$= P_2 Z_2 e^{-\epsilon_0/RT} [A]^2$		圖5-9	甲醇中决键加氢.....	甲醇中决键加氢.....
	20	$Z_1 \approx 10^{13}, Z_2 \approx 10^{-10}$	$Z_1 \approx 10^{13}, Z_2 \approx 10^{-10}$		表5-2	氧化鋁胶	硅胶
	22	$= \left[\frac{Z_1 [AB] e^{-Q/RT}}{Z_2} \right]^{1/2} = \dots$	$= \left[\frac{Z_1 [AB] e^{-Q/RT}}{Z_2} \right]^{1/2} = \dots$		54	骨炭	糖炭
56	1	式 (f') 及.....	式 (f') 及.....	74	圖5-10	O_4 加氢	OH加氢
	2	$e^{-5500/1.987 \times 800}$	$e^{-5500/1.987 \times 600}$	76		3. $-\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3-\text{CH}_3$ [.....]	3. $-\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, [.....]
59	13	$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \dots$	$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \dots$	78	倒 17	$q' = \dots = Q_{AB} + Q_{CO} - \lambda$	$q' = \dots = Q_{AB} + Q_{CD} - \lambda$
63	倒 9	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O}} \text{HCHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O}} \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{O}$	79		$Q_{AB} 66.2$	$Q_{AB} 66.2$
	5	$r_1 = P_1 Z_1 e^{-E_1/RT} [N]$	$r_1 = P_1 Z_1 e^{-E_1/RT} [N]$			$Q' 54.2$	$Q' 54.2$
	倒 4	$r_2 = P_2 Z_2 e^{-E_2/RT} [N][RH]$	$r_2 = P_2 Z_2 e^{-E_2/RT} [N][RH]$	80	倒 2	自由基	自由基
	倒 3	式中 N 表示.....	式中 [N] 表示.....			$A \quad B$	$A \quad B$
	倒 2	$= \frac{P_1 Z_1}{P_2 Z_2} \dots$	$= \frac{P_1 Z_1^0}{P_2 Z_2^0} \dots$	81	圖5-22 (b)	$A \quad B$	$A \quad B$
	倒 1	$Z_1 \approx 10^{13}, Z_2 \approx 10^{-10}$, 所以 $r_1/$	$Z_1^0 \approx 10^{13}, Z_2^0 \approx 10^{-10}$, 所以 $r_1/$	82	15	+B, (在.....)	+B, (在.....)
67	7	$r_2 = \frac{10^{21}}{[RH]} \dots$	$r_2 = \frac{10^{21}}{[RH]} \dots$		16	+D, (在.....)	+D, (在.....)
	圖5-1	催化作用.....	催化作用.....		17	+B, (在.....)	+B, (在.....)
		C	C		20	+(B), (在.....)	+(B), (在.....)
		C	C		21	+(D), (在.....)	+(D), (在.....)
		C	C		22	+(B), (在.....)	+(B), (在.....)
68	倒 8	(.....的原子) 还有.....	(.....的原子), 还有.....		26	开始键的增长。	开始键的增长。
		∇ 代表余价	∇ 代表余价			Cl-Cl	Cl-Cl
						$A \quad B$	$A \quad B$

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
83	圖5-25 中a)			108	9 至 10	一般為簡便起見，在7-10式中， 值 $2\sigma \cos \theta$ 對不同固體來脫其波動 不大，直接取75000，.....	$2\sigma \cos \theta$ 值對不同固體來脫波動不 大，一般為簡便起見，在7-10式 中，取其值為75000，.....
84	倒 12	實驗來証电子	實驗來驗證电子	111	11	$r = \frac{75000}{P}$	$r = \frac{75000}{P}$
87	表6-2	$H_2 + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3CH_2OH$	$H_2 + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3CH_2OH$	110	3	$= \frac{\pi r^2 h}{2\pi r h}$	$= \frac{\pi r^2 h}{2\pi r h}$
88	倒 1	首先使 C-O、	首先使 C-C、	115	14	$= \frac{1}{2} C_A \cdot n \theta_B = \frac{1}{2} C_A \cdot n \dots\dots$	$= C_A \cdot n \theta_B = C_A \cdot n \dots\dots$
90	表6-3	鍵能	鍵能	117	15	θ_B 表示面.....	θ_B 表示表面.....
91	表6-7	CO	Co	118	17	刪去	刪去
92	表6-8	鍍 Ph (1/10000)	鍍 Rh (1/10000)	119	20	$= \frac{1}{2} C_C n \theta_V = \frac{1}{2} C_C \cdot n \cdot \frac{C_V}{C_t}$	$= C_C n \theta_V = C_C \cdot n \cdot \frac{C_V}{C_t}$
93	20	Na_2CO_3	Na_2CO_3	120	8	$\left(P_g - \frac{1}{k_g a} \right)$	$\left(P_g - \frac{r}{k_g a} \right)$
94	2	CaO	CoO	121	12	$K_B = \frac{C_B}{C_V p_{tB}}$	$K_B = \frac{C_B}{C_V p_{tB}}$
95	12	或局面.....	或局部.....	122	13	$K_A \times K_S / K_C$	$K_A \times K_S / K_B$
96	倒 4	不可能生成.....	不夠生成.....	123	16	$\frac{1}{[1/k_{gBaK}]} (p_{gA} - \frac{1}{K} p_{gB})$	$\frac{1}{[1/k_{gBaK}]} (p_{gA} - \frac{1}{K} p_{gB})$
97	倒 13	脫氬得。	脫水得。	124	倒 2	$p_{gC} + \frac{r}{k_g a} = K(p_{gA} - \dots)$	$p_{gC} + \frac{r}{k_g a} = K(p_{gA} - \dots)$
98	倒 7	算吸附量而進行測定吸附容量法.....	算吸附量的吸附容量法.....	125	1	$-\frac{r}{k_g a} (p_{gB} - \frac{r}{k_g a})$	$-\frac{r}{k_g a} (p_{gB} - \frac{r}{k_g a})$
99	倒 6	計算吸附量而進行測定的吸附重量 法；	計算吸附量的吸附重量法；	126	2	$[p_{gA} k_A + p_{gB} k_B + k_A k_B / k_C]$	$[p_{gA} k_{gA} + p_{gB} k_{gB} + k_{gA} k_{gB} / k_{gC}]$
100	14	是吸附劑吸附，恒溫常壓流動體系 下由惰性氣體.....	是吸附劑在恒溫常壓流動體系下吸 附由惰性氣體.....	127	倒 1	$(p_{gA} k_A) (p_{gB} k_B) - (k_A k_B / k)$	$(p_{gA} k_{gA}) (p_{gB} k_{gB}) - (k_{gA} k_{gB} / k)$
101	表7-4	$\frac{P}{a}$	$\frac{P}{a}$	128	倒 9	$C_A =$	$C_A =$
102	表7-4	克分子/克	克分子/克	129	9	$r = \frac{[1 + K_A p_{A_i} + K_C p_{C_i}]}{C_A^2 / p_{A_i} C_V}$	$r = \frac{[1 + K_A p_{A_i} + K_C p_{C_i}]}{C_A^2 / p_{A_i} C_V}$
103	表7-4	3.592×10^{-6}	2.79×10^{-3}	130	9	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$
104	表7-4	3.592×10^{-6}	3.60×10^{-3}	131	9	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$
105	表7-4	3.592×10^{-6}	3.70×10^{-3}	132	9	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$
106	表7-4	3.592×10^{-6}	3.77×10^{-3}	133	9	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$
107	表7-4	3.592×10^{-6}	4.13×10^{-3}	134	9	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$	$C_A^2 / p_{A_i} C_V$

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
121	20	$-\frac{1}{K}C_0C_V$	$-\frac{1}{K}C_0C_V$	137	5	9-3b	9-3b.
倒 8		$=KK/\sqrt{-}$	$=KK/\sqrt{-}$	111		9-3c,	9-3c.
倒 3		$+K_BKB_1+K^pC_1$	$+K_BKB_1+K^pC_1$	19		$\frac{wP^{3/2}}{[1+vP\frac{1}{2}+wP]^2}$	$\frac{wP^{3/2}}{[1+vP\frac{1}{2}+wP]^2}$
122	倒 3	乙烯 度无关。	乙烯 度无关。	138例(9-4)	4	将其中所有的 P	均改为 p
		k_1 实 = k_1 理	k_1 实 = k_1 理	139	11	1 实验方法和数据	改写成粗体字
		k_1' 实	k_1' 实	倒 11	倒 1	总 算	总 算
		k_1' 理	k_1' 理	372°C		372°C	372°C
		一个明显的变数。	一个明显的变数。	140	4	$R = \frac{P_A P_B}{r} = \frac{1}{\alpha K_B K_A} (1 + K_A P_A + K_A P_A) = a + f P_B + b P_A$	$R = \frac{1}{r} = \frac{K_C}{\alpha} = a$
		S	S	141	13	$R = \frac{P_A P_R}{r} = \frac{1}{\alpha K} (1 + K_B H_B) = a + f P_B$	$R = \frac{1}{r} = \frac{K_C}{\alpha} = a$
		表示液相.....	表示液相.....	23	23	表(a)中的	表 (9-3) 中的
		$= \frac{V_R}{F V^0}$	$= \frac{V_R}{F V^0}$	25	25	最小二乘法,最小二乘法.....	最小二乘法,最小二乘法.....
		$x \sim V_R/F$	$x \sim V_R/F$	倒 5	倒 5	表 a 中.....	表 9-3 中.....
		$\int_0^x$	$\int_0^x$	表9-4	表9-4	$C \neq 0; a < 0$	$b \neq 0, c \neq 0, f \neq 0; a < 0$
		V_R/F (升)·(秒)/(克分子)	V_R/F (升)·(秒)/(克分子)				
		积分, 然后.....	积分, 然后.....				
		$= 2.24 \times$	$= 2.24 \times$				
		2.24	2.24				
		$[P_A, P_B, -(\frac{1}{K})P_C]$	$[P_A, P_B, -(\frac{1}{K})P_C]$			$b \neq 0, c = 0; a < 0$	$b \neq 0, c \neq 0, f \neq 0; a < 0$
		“非解离吸附,	“非解离吸附,	9	9	方程式表	方程式表示
		“非解离吸附 A.....	“非解离吸附 A.....	16	16	最小二乘法	最小二乘法
		$K_A P_{A_1}$	$K_A P_{A_1}$	图9-4	图9-4	突 喻.....	突 喻.....
		$BS \rightarrow$	$BS \rightarrow$				
		$r_0 = a/b^2$	$r_0 = a/b^2$	143	143		
		9-3a	9-3a				
		 $> b'P, \dots, b'P > > \dots$,	 $> b'P, \dots, b'P > > \dots$,	144	144	图中: $K_s C_t = a$	在座标 (0.00168, 0.035) 及 (0.00212, 0.95) 处加两个 x
		$r_0 = a'/b'$	$r_0 = a'/b'$			改为: $k_s C_t = a$	改为: $k_s C_t = a$
						映在总反应速度.....	映在总反应速度.....
						内反应速度.....	内反应速度.....
						反应速度数据。	反应速度数据。